



TESIS DOCTORAL

***ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD DE
ASFALTENOS DE CRUDOS DE PETRÓLEO***

Autor:

RAÚL GIMÉNEZ AGUIRRE

Directores:

Javier Dufour Andía

Jose Antonio Calles Martín

Programa de Doctorado en Tecnologías Industriales: Química, Ambiental,

Energética, Electrónica, Mecánica y de los Materiales

Escuela Internacional de Doctorado

2022

Javier Dufour Andía, Catedrático de Universidad en el área de Ingeniería Química del Departamento de Tecnología Química, Energética y Mecánica de la Universidad Rey Juan Carlos,

y

Jose Antonio Calles Martín, Catedrático de Universidad en el área de Ingeniería Química del Departamento de Tecnología Química, Energética y Mecánica de la Universidad Rey Juan Carlos,

CERTIFICAN:

Que el presente Trabajo de Investigación titulado “**Estudio de la estabilidad de asfaltenos de crudos de petróleo**” constituye la memoria que presenta el Ingeniero Químico **Raúl Giménez Aguirre** para aspirar al grado de Doctor por la Universidad Rey Juan Carlos, y ha sido realizado en los laboratorios del Grupo de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos bajo nuestra dirección y en colaboración con Repsol, S. A.

Y para que así conste, firmamos el presente certificado en Móstoles, a 27 de abril de 2022.

Fdo.: Javier Dufour Andía

Fdo.: Jose Antonio Calles Martín

En primer lugar, me gustaría expresar mi agradecimiento a mis directores de tesis por su labor a lo largo de estos años. Cuando, hace ya un tiempo, me embarqué en esta profesión investigadora con los "chapapotes" se despertó en mi el entusiasmo por la investigación, con todos sus sinsabores, algunas veces, pero tan reconfortante otras muchas.

Maru, muchas gracias por tu esfuerzo y por tu labor en esta línea de investigación.

Gracias a todos los implicados en la línea de Aseguramiento de Flujo, tanto de la Universidad como de Repsol, que tantas cosas me habéis enseñado. Sin vuestra ayuda no hubiese sido posible.

Gracias por vuestra aportación a todos los alumnos, becarios de colaboración y RAC en especial a aquellos que, tras ser alumnos, habéis llegado a ser amigos. Longi gracias por tu amistad. Gracias May por tu apoyo y tu comprensión. Ambos habéis sido la alegría del laboratorio.

Me gustaría agradecer su trabajo también a todos los miembros del grupo, actuales o pasados, que de una u otra forma me han ayudado durante todo este tiempo, en especial a:

Ana, Belén, David y Luismi. Y a aquellos compañeros con los que es o fue posible compartir una caña para hablar de los sinsabores o de las victorias fuera del trabajo.

En el terreno personal no me puedo olvidar de los amigos que me han apoyado en todo momento y que siempre han tenido una sonrisa: Ana, Carlos, Mónica, Deme y Alma.

Hacéis que todo sea más fácil y de las penas, alegrías.

Gracias a mi pilar, mi familia, sois lo más grande. Gracias Papá y Mamá, Javi y Jose. "¡Querovos moito!". Y como no agradecértelo a ti Belén. Eres lo mejor de mi vida y lo mejor que me ha traído esta tesis. Nada más importante que mis dos pequeños, Uxío y Aldán, iva por vosotros! No quiero olvidarme de mi nueva familia: Charo, Onofre, Javi, Candela, Alejandra, Daniela, Lara, Reme, Olinda, Rodrigo y Hugo; gracias por estar presentes y formar parte de mi vida.

Gracias también a Thor. Lía, Starky y Nau, por su cariño incondicional.

En definitiva, todos sois los responsables de que haya llegado hasta aquí

¡¡GRACIAS!!

Mayo 2022

A Uxío y Aldán

A mis padres y hermanos.

A Belén.

"No fracasas hasta que no dejas de intentarlo."

Albert Einstein

"No hagas siempre las cosas del mismo modo si esperas resultados diferentes"

Albert Einstein

TRABAJOS CIENTÍFICOS PRODUCTO DE LA PRESENTE INVESTIGACIÓN**Artículos publicados en revistas científicas.**

1. **"Using focused beam laser reflectance measurements to determine asphaltene aggregation stability"**. Raúl Giménez-Aguirre, Javier Dufour and José A. Calles. *Energy and Fuels*, in press. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.2c00385
2. **"Influence of Hydrocarbon Distribution in Crude Oil and Residues on Asphaltene Stability"**. Javier Dufour, José A. Calles, Javier Marugán, Raúl Giménez-Aguirre, José Luis Peña and Daniel Merino-García. *Energy and Fuels*, 24 (4). 2281-2286. 2010. DOI: 10.1021/ef900934t
3. **"Characterization of the Asphaltene Onset Region by Focused-Beam Laser Reflectance: A Tool for Additives Screening"**. Javier Marugán, José A. Calles, Javier Dufour, Raúl Giménez-Aguirre, José Luis Peña and Daniel Merino-García. *Energy and Fuels*, 23 (3). 1155-1161. 2009. DOI: 10.1021/ef800626a
4. **"Properties of Asphaltenes Precipitated with Different n-Alkanes. A Study To Assess the Most Representative Species for Modeling"**. José A. Calles, Javier Dufour, Javier Marugán, José Luis Peña, Raúl Giménez-Aguirre and Daniel Merino-García. *Energy and Fuels*, 22 (2). 763-769. 2008. DOI: 10.1021/ef700404p

Congresos.

1. **"Stability of asphaltenes from crude oil determined using a focused beam reflectance technique"**. Póster en "The 17th International Conference on Petroleum Phase Behavior and Fouling", celebrada en Elsinore (Dinamarca).
2. **"Interaction of the main variables involved in wax precipitation: WAT, solid amount and particle size"**. Póster en "The 14th International Meeting on Petroleum Phase Behavior and Fouling", celebrado en Malmaison (Francia).
3. **"Asphaltene fractionation based on solvent mixture solubility. A method for easier asphaltene characterization"**. Póster en "The 14th International Meeting on Petroleum Phase Behavior and Fouling", celebrado en Rueil - Malmaison (Francia).

4. **“Determination of flow assurance problems due to asphaltene instability in crude oils”**. Keynote en “International Congress of Chemical Engineering”, celebrado en Sevilla (España).
5. **“Asphaltene stability in high pressure tests with methane”**. Póster en "The 13th International Meeting on Petroleum Phase Behavior and Fouling", celebrado en St. Petersburg, Florida, (EE. UU.).
6. **“Kinetic modelling of asphaltene aggregation by FBRM: evaluation of inhibitor performance”**. Presentación Oral en “The 12th International Meeting on Petroleum Phase Behavior and Fouling”, celebrado en Londres, (Reino Unido).
7. **“Indirect Determination of Asphaltene Stability by Thermogravimetric Analysis”**. Póster en "The 12th International Meeting on Petroleum Phase Behavior and Fouling", celebrado en Londres, (Reino Unido).
8. **“A rapid Thermal Analysis to assess Asphaltene Unstability in Crude Oils”**. Póster en "The 11th International Meeting on Petroleum Phase Behavior and Fouling", celebrado en Jersey City, NJ (EE.UU.).
9. **“Determination of Asphaltene Aggregation Kinetics by Focused Beam Reflectance Measurements”**. Póster en "The 11th International Meeting on Petroleum Phase Behavior and Fouling", celebrado en Jersey City, NJ (EE.UU.).
10. **“Influence on Asphaltene Stability of Hydrocarbon Distribution in Crude Oil and Residua by Focused-Beam Laser Reflectance”**. Póster en "The 10th International Conference on Petroleum Phase Behavior and Fouling", celebrado en Río de Janeiro (Brasil).
11. **“Modelling Asphaltene Precipitation Equilibrium: Influence of the Experimental Contact Time and Temperature”**. Póster en "The 9th International Conference on Petroleum Phase Behavior and Fouling", celebrado en Victoria, British Columbia (Canada).
12. **“Characterization of the Onset Asphaltenes by Focused-Beam Laser Reflectance: A Tool for Chemical Additives Screening”**. Póster en "The 9th International Conference on Petroleum Phase Behavior and Fouling", celebrado en Victoria, British Columbia (Canada).

PROYECTOS EN COLABORACIÓN UNIVERSIDAD EMPRESA EN LOS QUE SE HA COLABORADO DURANTE LA PRESENTE INVESTIGACIÓN

1. 2016 – 2019: **“Caracterización del impacto del proceso de desalación en el ensuciamiento en el tren de intercambio de calor de crudo”**. IP: Baudilio Coto García. Artículo 83, Entidad financiadora: Repsol S. A.
2. 2015 – 2019: **“INSPIRE® - Mejora de las propiedades de crudos pesados (heavy crude oil upgrade) mediante líquidos iónicos (ILS) de diseño específico (COUSIL)”**. IP: Baudilio Coto García. Artículo 83, Entidad financiadora: Repsol S. A.
3. 2015 – 2019: **“Desarrollo de actividades de investigación en el ámbito de la tecnología energética y ambiental del Grupo de Ingeniería Química y Ambiental”**. IP: Raúl Sanz Martín. Artículo 83.
4. 2014 – 2015: **“Desarrollo de técnicas de caracterización de fluidos de yacimiento y aseguramiento de flujo”**. IP: Baudilio Coto García, Jose Antonio Calles Martín. Artículo 83, Entidad financiadora: Repsol S.A.
5. 2011 – 2013: **“Técnicas analíticas de caracterización de crudos y aseguramiento de flujo”**. IP: Jose Antonio Calles Martín, Baudilio Coto García. Artículo 83, Entidad financiadora: Repsol S.A.
6. 2010-2014: **“Producción de combustibles limpios para transporte a partir de residuos agroforestales y oleaginosos”** (CAM: lab 286, acrónimo RESTOENE y referencia: S2009/ENE-1743), financiado por la Consejería de Educación de la Comunidad de Madrid y regulado por la orden 679/2009 y cuyo investigador principal es José Luis Fierro. Participación como miembro del laboratorio financiado por la Comunidad de Madrid PETROLAB (que se enmarca dentro del programa RESTOENE) como responsable del área de Asfaltenos.
7. 2007 – 2011: **“Aseguramiento de flujo en crudos de petróleo: estudio de la precipitación de asfaltenos”**. IP: Jose Antonio Calles Martín, Javier Dufour Andía. Entidad financiadora: Repsol S.A.

ÍNDICE

<u>Resumen</u>	7
<u>Introducción teórica</u>	15
1 <i>El crudo de petróleo.</i>	15
1.1. <i>Reservas, demanda y precio: situación actual.</i>	15
1.2. <i>Definición.</i>	18
1.3. <i>Origen.</i>	19
1.4. <i>Migración y acumulación.</i>	25
1.5. <i>Explotación y producción.</i>	26
1.6. <i>Composición.</i>	29
1.7. <i>Evaluación y caracterización.</i>	36
2 <i>Aseguramiento de flujo</i>	48
3 <i>Agregación de asfaltenos.</i>	53
3.1. <i>Teorías de interacción.</i>	56
3.2. <i>Variables que afectan a la precipitación.</i>	60
3.3. <i>Modelos de precipitación.</i>	64
3.4. <i>Determinación del umbral de precipitación.</i>	69
3.5. <i>Índice de estabilidad</i>	71
3.6. <i>Técnicas de prevención</i>	73
<u>Objetivos</u>	81
<u>Metodología y Resultados</u>	83
I <i>Técnicas de caracterización de muestras.</i>	85
1 <i>Técnicas de caracterización de muestras.</i>	87
1.1. <i>Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (IR-TF).</i>	87
1.2. <i>Resonancia magnética nuclear de protón (RMN-1H).</i>	93
1.3. <i>Análisis elemental (HCNS).</i>	97
1.4. <i>Espectrometría de emisión atómica en plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES).</i>	98
1.5. <i>Osmometría de presión de vapor (OPV).</i>	100
1.6. <i>Destilación simulada.</i>	105
1.7. <i>Viscosimetría.</i>	106
1.8. <i>Ensayo de residuo carbonoso (Carbón Conradson).</i>	107
1.9. <i>Análisis S.A.R.A.</i>	108

1.10.	<i>Análisis termogravimétrico.</i>	110
1.11.	<i>Determinación de agua mediante valoración potenciométrica Karl–Fischer.</i>	113
1.12.	<i>Determinación de la velocidad de sedimentación.</i>	116
II.	Toma de muestras de crudos o fracciones.	117
	Caracterización inicial de los crudos de petróleo	
1.	<i>Toma de muestras de crudos o fracciones.</i>	119
2.	<i>Caracterización inicial de los crudos de petróleo.</i>	121
III.	Precipitación de asfaltenos	129
1	METODOLOGÍA.	131
1.1.	<i>Precipitación de asfaltenos según norma IP-143/04.</i>	131
1.2.	<i>Variaciones de la norma de precipitación de asfaltenos IP-143/04.</i>	137
1.3.	<i>Equilibrio de precipitación de asfaltenos. Influencia del tiempo de contacto.</i>	141
2	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	145
2.1.	<i>Precipitación de asfaltenos según norma IP-143/04.</i>	145
2.1.1.	<i>Resultados para la muestra D03–190.</i>	146
2.1.2.	<i>Resto de muestras.</i>	147
2.2.	<i>Variaciones de la norma de precipitación de asfaltenos IP-143/04.</i>	150
2.2.1.	<i>Resultados para la muestra D03.</i>	157
2.2.2.	<i>Muestras G03, D11, D07, D12 Y CS.</i>	164
2.3.	<i>Equilibrio de precipitación de asfaltenos. Influencia del tiempo de contacto.</i>	171
2.4.	<i>Comparación de los procedimientos de precipitación.</i>	179
IV.	Fraccionamiento de asfaltenos	181
1	METODOLOGÍA	183
2	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	189
2.1.	<i>Fraccionamiento en paralelo.</i>	189
2.2.	<i>Fraccionamiento secuencial.</i>	191
2.2.1.	<i>Caracterización por RMN 1H.</i>	192
2.2.2.	<i>Caracterización por IR-FT.</i>	197
2.2.3.	<i>Caracterización por ICP-OES.</i>	199
2.2.4.	<i>Caracterización por HCNS.</i>	200

2.2.5. Caracterización de las resinas.	203
V. Estabilidad térmica de asfaltenos	209
1 METODOLOGÍA.	211
1.1. Termogravimetría.	211
1.2. Mufla tubular.	215
2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	216
2.1. Termogravimetrías.	216
2.2. Mufla tubular.	224
2.3. Caracterización.	233
2.3.1. RMN 1H.	233
2.3.2. IR-TF.	243
2.3.3. HCNS.	245
2.3.4. ICP-OES.	248
VI. Umbral de agregación de asfaltenos	253
1 METODOLOGÍA	255
1.1. Test iniciales: medida óptica y “método del punto”.	255
1.2. Ensayos de estabilidad de asfaltenos de crudos de petróleo.	257
1.3. Medida de la reflexión de un haz de luz láser focalizado	259
2 Resultados y discusión	268
2.1. Ensayos de estabilidad de asfaltenos de crudos de petróleo	268
2.2. Medida de la reflexión de un haz de luz láser focalizado	271
2.3. Estabilidad de mezclas de crudos.	272
VII. Curvas cinéticas de agregación de asfaltenos	277
1 METODOLOGÍA	279
1.1. Medida de la reflexión de un haz de luz láser focalizado	279
2 Resultados y discusión	281
2.1. Resultados cinéticos crudo D03.	281
2.2. DTPs del crudo D03.	286
2.3. Resultados cinéticos para el crudo D11	290
2.4. DTPs del crudo D11.	295
2.5. Estudio de los cortes pesados del crudo D11.	300
VIII. Estudio de la aditivación de crudos	305
1 METODOLOGÍA	307
1.1. Ensayos de estabilidad mediante medidas de transmitancia.	307

1.2.	<i>Medida de la reflexión de un haz de luz láser focalizado.</i>	308
2	<i>Resultados y discusión.</i>	309
2.1.	<i>Estabilidad de los A-C7 dopados.</i>	309
2.1.1.	<i>Efecto de las resinas en la estabilidad de los A-C7.</i>	309
2.1.1.	<i>Efecto de los diaromáticos en la estabilidad de los A-C7.</i>	311
2.1.2.	<i>Comparación.</i>	312
2.2.	<i>Aditivos.</i>	314
2.2.1.	<i>Aditivación del crudo D11.</i>	314
2.2.1.1.	<i>Umbrales</i>	314
2.2.1.2.	<i>Curvas de agregación</i>	316
2.2.1.3.	<i>Efecto de R</i>	320
2.2.1.4.	<i>Efecto de la dosificación de aditivo</i>	323
2.2.1.5.	<i>Efecto de la temperatura</i>	324
IX.	<i>Modelización de umbrales</i>	329
1	<i>METODOLOGÍA, RESULTADOS Y DISCUSIÓN.</i>	331
1.1.	<i>Ecuación de estado cúbica.</i>	331
1.1.1.	<i>Ajustes para los datos del método IP-143/04 y modificaciones.</i>	334
1.1.2.	<i>Ajustes para los datos del método FBRLM.</i>	338
1.2.	<i>Modelo de solubilidad de asfaltenos.</i>	339
1.2.1.	<i>Ajustes para los datos del método IP-143/04 y modificaciones.</i>	343
1.3.	<i>Modelo de agregación empírico.</i>	348
1.3.1.	<i>Ajustes para los datos del método cinética (FBRLM).</i>	350
1.3.1.1.	<i>Estudio de la aditivación del crudo D11.</i>	363
1.4.	<i>Comparación de umbrales con los modelos.</i>	373
X.	<i>Asfaltenos de presión</i>	375
1	<i>METODOLOGÍA</i>	377
1.1.	<i>Muestra.</i>	377
1.2.	<i>Montaje y procedimiento experimentales.</i>	378
2	<i>Resultados y discusión.</i>	384
2.1.	<i>Determinación de las curvas Pv.</i>	385

2.2. <i>Determinación de la estabilidad.</i>	387
2.3. <i>Aditivación.</i>	389
<u>CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.</u>	395
<u>BIBLIOGRAFÍA</u>	403
<u>ANEXOS. Resultados y discusión.</u>	417
<i>ANEXO I. Resultados y discusión. Capítulo III</i>	419
<i>ANEXO II. Resultados y discusión. Capítulo IX</i>	422

RESUMEN

RESUMEN.

La presente Tesis Doctoral se engloba dentro de la línea de investigación de Aseguramiento de Flujo de crudos de petróleo que se viene desarrollando en el Grupo de Ingeniería Química y Ambiental (GIQA) de la Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología (ESCET) de la Universidad Rey Juan Carlos desde el año 2006. La financiación de esta investigación se ha realizado al amparo de los proyectos de colaboración artículo 83 firmados entre la Universidad y el grupo de “Upstream” del Centro de Tecnología de Repsol, Móstoles, que es el que proporciona las muestras de crudos empleadas.

En los últimos años, el elevado consumo de recursos fósiles ha llevado a que se haga necesaria la explotación de yacimientos hasta ahora de menor rendimiento económico, asociado a los problemas operativos de extracción del crudo de petróleo. Por ello, cobran importancia aquellas investigaciones orientadas a mejorar o garantizar la operatividad de los yacimientos e instalaciones *aguas abajo*, mediante la predicción, prevención y remediación de problemas asociados al aseguramiento de flujo en los mismos. Dentro de este contexto, el estudio de los problemas de aseguramiento de flujo vinculados a la agregación y deposición de los compuestos de mayor peso molecular del crudo se vuelve un objetivo rentable para las empresas productoras o transformadoras de crudos de petróleo.

El **petróleo** es una mezcla extremadamente compleja de compuestos, en su mayor parte orgánicos, que contiene cantidades significativas de heteroátomos de azufre, nitrógeno, oxígeno y metales, tales como níquel y vanadio. Las principales familias que lo constituyen son: saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos. Su origen se debe a la descomposición en zonas húmedas y con escasez de oxígeno de seres vivos que se depositan, junto con sedimentos inorgánicos en el fondo de sistemas marinos o lacustres. Dichos restos, son descompuestos por bacterias y, en

determinadas condiciones de presión, temperatura y ausencia de oxígeno generan un kerógeno, precursor de las materias primas fósiles (petróleo, gas natural y carbón). Por ello, en función del estado de maduración y transformación del kerógeno, se pueden tener diferentes tipos de yacimientos, bien de gas natural sólo, de petróleo con gas natural asociado, de gas natural asociado a sólidos carbonosos. En gran parte de estos yacimientos se encuentra también agua de formación proveniente de las etapas de degradación de la materia orgánica.

Para la explotación de los recursos petrolíferos, se realizan prospecciones y sondeos para localizar los yacimientos y poder estimar sus propiedades y contenido en materia prima. Si el yacimiento se estima rentable, se explota, extrayendo el crudo por diferencia de presión en diferentes fases y transportándolo para su posterior procesado.

Es en las etapas de extracción y procesado del crudo en las que pueden aparecer los problemas de **aseguramiento de flujo**, los principales son los debidos a la formación de cuatro tipos de sólidos: hidratos, parafinas, asfaltenos e incrustaciones inorgánicas. Los problemas debidos a la deposición de **asfaltenos** se suelen dar cuando se trabaja a presiones cercanas a la de burbuja del crudo, lo que provoca variaciones en la temperatura de la mezcla de petróleo y en su composición, lo cual puede inestabilizar a los asfaltenos al actuar sobre las resinas que los rodean y estabilizan.

Los asfaltenos constituyen un grupo muy heterogéneo de compuestos de diferente composición y estructura que se caracteriza por constituir la fracción del crudo de mayor polaridad y peso molecular. Es una mezcla de hidrocarburos que, además, concentra los heteroátomos presentes en el crudo (N, S, O y metales). Su mecanismo de **deposición** viene precedido de una agregación de los asfaltenos estables del crudo en sólidos de mayor tamaño y peso molecular, que hace que sean sedimentables y precipitables. La **desestabilización** se produce por cambios en la composición del medio que los rodea inmediatamente. El origen de estos cambios ha de buscarse, de forma habitual, en cambios en la presión de los crudos durante el

proceso de extracción o refino o, de forma menos frecuente, en cambio en la presión. Lo habitual es que se conjuguen ambos factores.

El mecanismo de desestabilización puede explicarse de diversas formas, pero tiene que ver con la eliminación de **resinas** de las posiciones superficiales de los asfaltenos, lo que provoca que queden “*huecos*” libres en su superficie, pudiéndose unir a través de los mismos por su afinidad. Las uniones entre asfaltenos suelen ser uniones π - π e los orbitales atómicos de los núcleos aromáticos presentes en su estructura.

Esta desestabilización que ocurre en sistemas reales, ha de forzarse en el laboratorio. Para ello, se pueden preparar disoluciones de asfaltenos obtenidos de crudos en aromáticos, alcanzándose mayores concentraciones que las que aparecen naturalmente en el crudo. Posteriormente, se añade un desestabilizador (precipitante), habitualmente un n-alcano, que es capaz de extraer los asfaltenos en unas condiciones de temperatura dadas a presión autógena. Utilizando diferentes relaciones de precipitante a crudo (R), se pueden obtener los umbrales de precipitación de asfaltenos, es decir, se puede determinar la mínima cantidad de precipitante suficiente para provocar la inestabilidad de los asfaltenos contenidos en un crudo de petróleo en unas condiciones experimentales fijadas.

Por lo tanto, los **objetivos** principales de este trabajo de investigación se centran en la determinación de las diferentes condiciones de umbral en diferentes condiciones experimentales y con diferentes metodologías. Mediante la determinación de este parámetro, y la caracterización estructural de lo asfaltenos formados, se procede a determinar cuáles son los asfaltenos que presentan una mayor inestabilidad. Además, se evalúan diferentes condiciones experimentales, como son la temperatura, el tipo de precipitante (se simulan varios para correlacionarlos con las diferentes despresurizaciones que se pueden dar en pozos) y la cantidad de precipitante. Una vez determinado el umbral, se caracteriza el tamaño de los agregados formados, para así evaluar la posibilidad de que se generen obstrucciones de los diferentes sistemas por los que tenga que pasar el crudo.

Además, se verifica el efecto de diferentes aditivos comerciales, dosificados en diferente cantidad, sobre la estabilidad y tamaño de los asfaltenos formados.

También se establece la compatibilidad de crudos al mezclar en refinería crudos de diferentes orígenes para su procesamiento y para la obtención de los productos que presentan un valor añadido.

De esta forma se desarrolló la parte experimental de este trabajo de investigación. Lo primero fue **evaluar la cantidad de asfaltenos precipitados** en un crudo de referencia, caracterizado por la empresa Repsol, S. A. como ligeramente inestable desde el punto de vista de precipitación de asfaltenos. Asimismo, se evaluó la influencia en la cantidad y estructura del total de sólidos formados de la presencia en el crudo de petróleo (crudo muerto) de componentes ligeros. Para ello, se estudió dicho crudo y un residuo 190⁺ (es decir, destilado a 190 °C) del crudo. Se observó que la cantidad y naturaleza de los asfaltenos era muy parecida en ambos casos y su caracterización por termogravimetría, fraccionamiento, análisis elemental, FT-IR, RMN ¹H e ICP-OES, fue similar.

Sin embargo, cuando se compararon estos resultados con otros crudos, se observó que su diferente naturaleza influye mucho en su contenido y caracterización. En lo que se refiere al contenido de asfaltenos, el crudo que menor cantidad tiene, resulta ser muy inestable. Su caracterización llevó a resultados en los que se llegaba a la conclusión de que estos asfaltenos presentaban bajo peso molecular, elevada aromaticidad y alta ramificación. El contenido en heteroátomos fue bajo. Mediante su caracterización térmica, se desarrolló un método que, a partir de su residuo de pirólisis permitió determinar si los asfaltenos que contiene un crudo van a ser estables o no. El límite de estabilidad se marcó en torno a un porcentaje de masa remanente tras la pirólisis superior al 60 - 65 %. Se realizaron estudios de la cantidad de asfaltenos precipitados para diferentes ratios precipitante/carga, temperaturas y pesos moleculares del precipitante.

Se ha determinado también que los sistemas de precipitación con una separación mediante centrifugación, no son apropiados para la purificación de los asfaltenos generados.

Se realizaron medidas para la **determinación del umbral** mediante métodos convencionales ópticos y mediante una nueva técnica de reflexión láser (la metodología FBRLM) que no sólo permitía determinar la ratio disolvente/carga de umbral, sino también los tamaños de los agregados y su evolución con el tiempo, es decir, las curvas de agregación. Mediante este método, se determinó que el tamaño de los sólidos más estables era más constante con la variación de condiciones experimentales de tiempo y ratio, mientras que los más inestables variaban de forma significativa, originando mayores sólidos a menores relaciones y bajos tiempos. El efecto de la temperatura no era muy claro, pero parecía apuntar que a mayores temperaturas se lograban inestabilizar unas mayores cantidades de asfaltenos y de mayor tamaño, al mejorarse las condiciones de contacto entre los asfaltenos por varios efectos: una disminución de la viscosidad de la mezcla y una debilitación de las interacciones resina-asfalto. Éste es el mismo efecto que se tiene al aumentar la ratio. A valores de ratio muy elevados se observaron efectos de redisolución.

Mediante la precipitación de los sólidos con diferentes disolventes, se obtuvieron unos sólidos equivalentes a las resinas. El valor de la relación resinas/asfaltenos fue otro de los criterios de **estabilidad** empleados. Los crudos con una relación claramente inferior a 1 son muy inestables; aquellos que tiene valores cercanos o ligeramente superiores a 1 (aproximadamente de 1,1 - 1,2) son relativamente inestables; mientras que en las muestras con valores superiores a 2 son claramente estables. Se estudiaron crudos en estos tres rangos de estabilidad y los resultados se correlacionaron con los valores de umbral determinados por la técnica FBRLM y con los criterios de estabilidad para las muestras a las que se ha determinado el número de separabilidad mediante una técnica infrarroja.

La técnica FBRLM permitió una correcta detección del umbral de agregación de asfaltenos. Además, proporcionó mucha más información, ya que se midieron parámetros geométricos y de umbral por medida directa.

La aplicabilidad de esta técnica a otro tipo de ensayos, se determinó por la medida de compatibilidad de crudos y de la efectividad de aditivos y determinación del tipo y dosificación de aditivo óptima.

De los **ensayos de compatibilidad** de crudos se ha determinado que la mezcla en cualquier proporción de un crudo estable y uno no estable lleva siempre a la generación de mezclas menos estables que cualquiera de los dos crudos originales por separado. Además, este efecto es mucho más marcado conforme la inestabilidad de los asfaltenos de un crudo sea mayor.

Los ensayos de **aditivos** realizaron con al menos dos aditivos comerciales para cada crudo y en cuatro concentraciones. El principal efecto de estos aditivos radicó en la ralentización del proceso de inestabilización y, en algún caso, en la obtención en el equilibrio de un menor contenido de sólidos en el umbral. A concentraciones medias tuvieron un efecto disgregante.

Por último, se realizaron una serie de aproximaciones a diferentes tipos de **modelo de ajuste** de los datos de agregación de asfaltenos medidos.

- Los datos de sólidos precipitados se ajustaron a un modelo de *ecuación de escalado cúbica* que permitía la determinación de la ratio umbral de precipitación (R_0) a diferentes temperaturas.
- Estos datos también se ajustaron a un *modelo de equilibrio* sólido-líquido en el que se calculó el parámetro de solubilidad a partir de los datos experimentales determinados mediante técnicas experimentales desarrolladas, como la medida de pesos moleculares mediante osmometría.
- Los datos obtenidos de los ensayos realizados con el método FBRLM en diferentes condiciones experimentales se ajustaron a unas ecuaciones propuestas con el fin de determinar una serie de parámetros cinéticos relativos a la *velocidad de agregación* de los asfaltenos ($t_{1/2}$) y a la cantidad máxima de asfaltenos precipitables ($M_{0,tot}$). A partir de estos datos, se calculó la sobresaturación de precipitante sobre el umbral y, con ello, la relación de umbral para cada n-alcano, crudo y temperatura.

Los parámetros de velocidad de agregación sólo tenían sentido para las ratios más cercanas al umbral de precipitación. Los crudos más viscosos presentaron efectos de concentración local por los problemas difusionales del precipitante.

Se obtuvo un orden de estabilidad de los crudos ensayados, codificados como CS, D03, D09 y D11) que, a pesar de los diferentes valores de los parámetros entre los diferentes ajustes, mantuvieron su tendencia en todos los casos:

$$CS < D03 < D09 < D11$$

Mediante la realización de una estancia pre-doctoral en el *Laboratoire des Fluides Complexes et leurs Reservoirs, de la Université de Pau et des Pays de l'Adour*, se determinaron las condiciones de presión - temperatura a las que se inestabilizaban los sólidos de uno de los crudos al añadir una cantidad de metano análoga a la que contenía el crudo vivo en el yacimiento. Los resultados demostraron que la inestabilización de los asfaltenos de este crudo se daban a valores relativamente altos de presión y temperatura, cercanos a los del yacimiento.

INTRODUCCIÓN TEÓRICA

1. El crudo de petróleo.

1.1. Reservas, demanda y precio: situación actual.

El petróleo, junto con el gas natural, es una de las fuentes de energía más utilizadas por los países industrializados. Es un recurso energético natural y no renovable. Su disponibilidad en grandes cantidades a precios relativamente reducidos ha sido uno de los factores que ha hecho posible el extraordinario desarrollo económico desde finales del siglo XIX. Actualmente, aporta en torno a un 31,2 % del total de energía consumida en el mundo (BP, 2021). La Figura IT.1. muestra la composición del “mix” energético real a fecha de 2021. Hay que remarcar que 2020, el último año recogido en el informe, es un año atípico debido a la pandemia global de COVID-19.

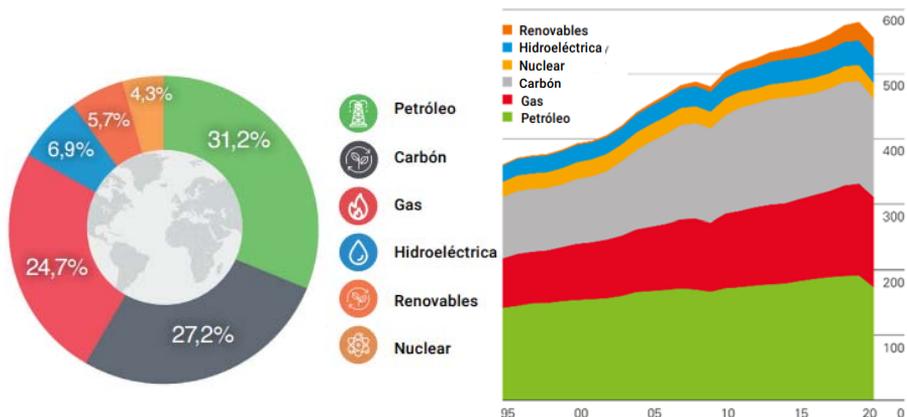


Figura IT.1. Demanda de energías primarias hasta 2020. Las energías renovables incluyen la producción de energía solar, eólica, geotérmica biomasa y biocombustibles (BP, 2021).

Se muestra una transición relativamente lenta en el mix energético, donde el protagonismo de los combustibles fósiles sigue siendo elevado. Este hecho hace que el estudio de estas materias primas, en especial de aquellos que presentan mayores

complejidades desde el punto de vista de sus problemas operativos de exploración, explotación, transporte y transformación, siga siendo totalmente necesario.

A pesar de que a lo largo de los últimos años las reservas probadas de petróleo no dejan de aumentar, tal y como se muestra en la Figura IT.2., la calidad de los crudos que se encuentran en estas reservas o su facilidad de explotación ha ido disminuyendo. Por ello, el estudio de los problemas asociados al aseguramiento de flujo de los crudos de petróleo cobra una vital importancia, ya que se vuelve necesario el agotar los yacimientos existentes y poder explotar aquellos que contienen crudos conflictivos, evitando un aumento del coste de explotación y transporte.

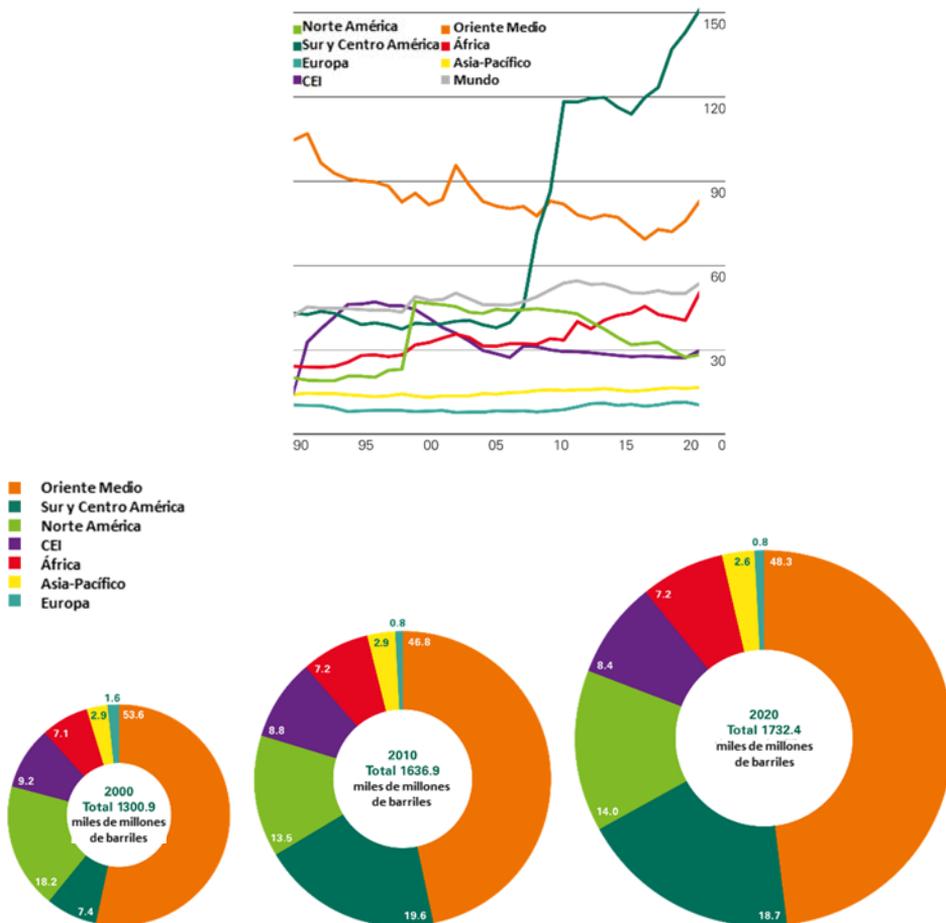


Figura IT.2. Reservas probadas de petróleo (BP, 2021).

Además, un factor fundamental en el interés en el campo de la explotación de crudos con potenciales problemas se debe a la evolución del precio del petróleo. Actualmente en torno a 110 €, precio de marzo de 2022 (PetroleoNet, 2022). En la Figura IT.3. se muestra la evaluación desde 1861 a 2022 en el precio del crudo de petróleo. Este precio depende de una gran variedad de factores, teniendo especial importancia los geo-políticos, muchas veces de difícil control. Un factor fundamental es la relación entre el consumo de energía primaria y la producción (Figura IT.4.), en lo que tiene mucho que ver el aumento de la población en las diferentes regiones del planeta.

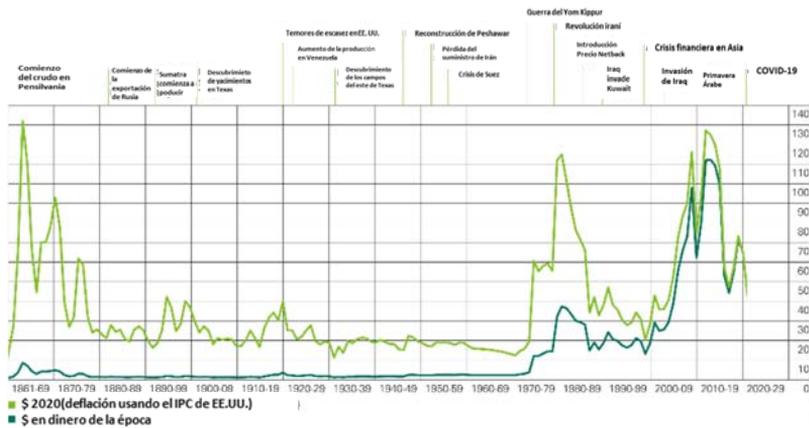


Figura IT.3. Precio del petróleo desde 1861 a 2022 en dólares por barril (BP, 2021).

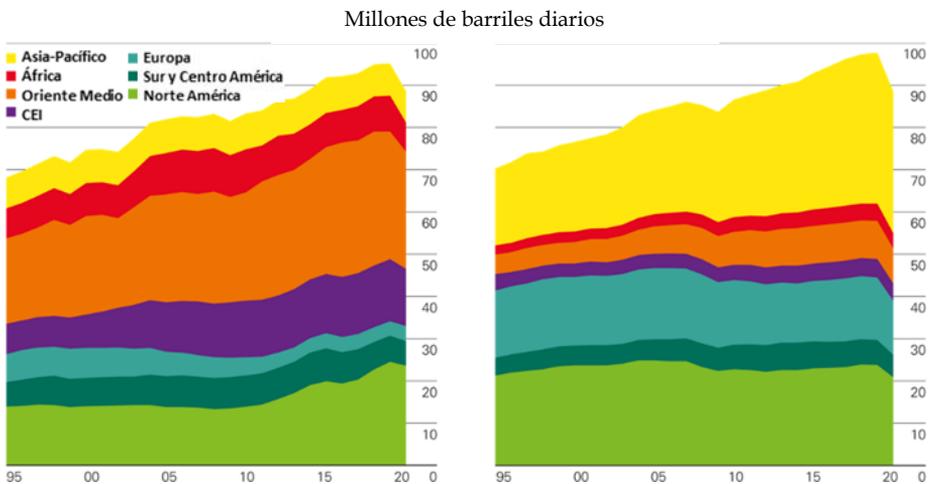


Figura IT.4. Consumo y producción de energías primarias (BP, 2021).

Se puede apreciar como el aumento en el consumo de recursos provenientes del crudo tiende a crecer ligeramente, mientras la población se prevé que aumente a un menor ritmo, especialmente en las zonas con un mayor índice de desarrollo. Esto hace que la estimación del coste del crudo de petróleo tenga un balance complicado en el que el interés se centra en reducir los costes de producción para aumentar los márgenes de ganancia. La Figura IT.5. explica claramente como un aumento en la dificultad del medio del que se extrae el crudo de petróleo, lleva asociado un mayor coste de explotación, que se debe tender siempre a minimizar.

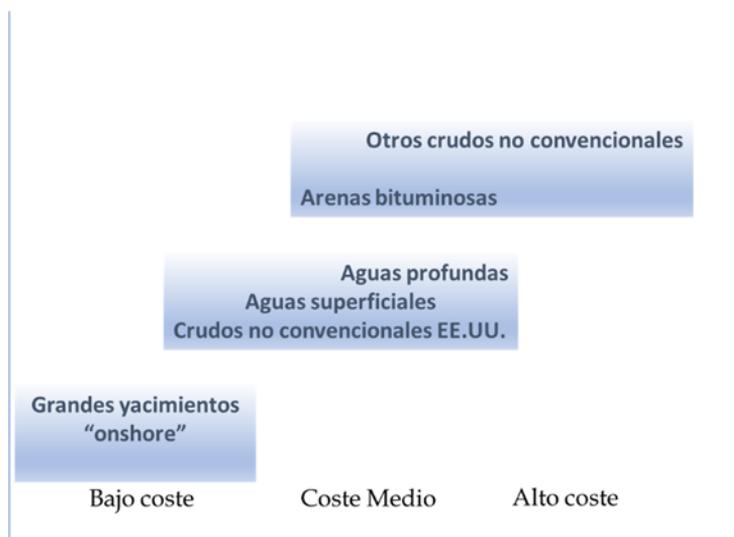


Figura IT.5. Dificultad de explotación frente a los costes asociados a la misma.

1.2. Definición.

El crudo de petróleo es un líquido de viscosidad variable, color oscuro y tonalidades que van desde el negro a marrones o tonos verdosos. Presenta un olor característico y es, habitualmente, menos denso que el agua. En cuanto a sus propiedades químicas, está constituido por una mezcla compleja de hidrocarburos, en su mayoría parafinas, naftenos y aromáticos, que se encuentran en diferentes proporciones dentro del mismo. Además, contiene una serie de componentes de diferente naturaleza como son los sulfuros orgánicos, compuestos de nitrógeno y de

oxígeno y un bajo porcentaje de metales, tales como sodio, hierro, níquel, vanadio, cromo, cobre, etc. También pueden contener cantidades pequeñas de especies organometálicas, gas disuelto, sales inorgánicas, agua libre o emulsionada (Speight, 2001).

Aunque su composición química puede ser muy variable en función de su origen, se pueden considerar unas composiciones elementales químicas medias, que son: entre un 84 y un 87 % de carbono, un 11 a 14 % de hidrógeno, en torno a un 2 % de azufre y un 0,2 % de nitrógeno (Baid, 1981).

El petróleo se suele encontrar en la naturaleza en depósitos subterráneos en la corteza superior de la Tierra. A las formaciones de petróleo se las denomina campos, los cuales pueden estar constituidos por uno o más depósitos.

1.3. Origen.

En cuanto a su formación, existen diversas teorías. La primera, considera el origen inorgánico o ígneo a altas temperaturas. Fue propuesta por Berthelot (Francia, 1866) y Mendeleev (Rusia, 1877). Según esta teoría, el crudo se habría originado por la acción del agua sobre carburos metálicos, produciéndose como productos secundarios metano y acetileno. Los demás componentes, se habrían generado por reacciones posteriores químicas (Wiebe, 1953). Esta teoría se descartó ante la presencia en los yacimientos de restos fósiles de materia orgánica proveniente de animales y vegetales. Por ello, Thomas Gold propuso una modificación, en la que el origen del metano asociado a la mayoría de los yacimientos se habría generado por el impacto de meteoritos durante la generación del Universo (Gold, 1999). El origen de esta teoría proviene de algunos estudios de la NASA, en los que se ha probado que algunos planetas presentan un gran contenido de metano y otros hidrocarburos gaseosos de origen inorgánico.

Más plausible que estas teorías, son aquellas que postulan un origen bioquímico del crudo de petróleo. En 1859 el geólogo Newberry propuso que la materia vegetal podría ser el origen de esta sustancia. En 1909 los científicos alemanes Engler y Hofer demostraron esta teoría en el laboratorio, ya que fueron capaces de producir un tipo

de petróleo a partir de los aceites minerales provenientes de algunas plantas. Según esta teoría, el petróleo se originó hace entre 150 y 80 millones de años por la descomposición anaerobia a alta presión del sapropel. Dicha materia orgánica estaba constituida por fitoplancton y zooplancton marino, otra materia de origen vegetal o animal depositada en el fondo de los lagos y mares, junto con sedimentos inorgánicos. Esta teoría está soportada por la presencia de bio-marcadores (compuestos ópticamente activos) derivados de la descomposición de la materia orgánica y que contienen nitrógeno, por la abundancia de miembros con un número impar de átomos de carbono en las parafinas lineales de cadena larga (C₂₃) y la relación existente entre los yacimientos y las rocas sedimentarias (Skinner, 1991).

En la Figura IT.6. se muestran las principales transformaciones de la materia orgánica en hidrocarburos a medida que aumenta la profundidad y la temperatura.

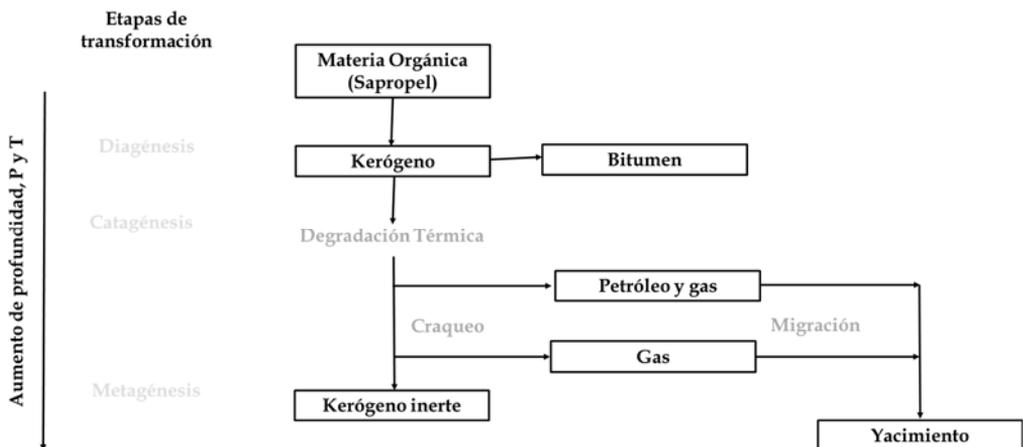


Figura IT.6. Etapas de transformación de la materia orgánica en hidrocarburos.

Por lo tanto, los carbohidratos contenidos en la materia orgánica depositada en el fondo de los lagos y mares, junto con sedimentos inorgánicos, se convierte, por acción bacteriana anaeróbica (en ausencia de oxígeno y generando metano y amoníaco), y por diversas reacciones bioquímicas a temperaturas inferiores a 50 °C (proceso denominado diagénesis) en un material polimérico de alto peso molecular. Este compuesto es rico en carbono e hidrógeno, y con bajo contenido de nitrógeno y

oxígeno. Se denomina kerógeno, que puede incorporar azufre a la materia orgánica por acción de bacterias sulfato-reductoras, que usan los sulfatos contenidos en el agua de mar como oxidantes para la materia orgánica. Durante este proceso, estas bacterias pueden liberar polisulfuros o azufre nativo, que se combina con el hierro para generar compuestos organosulfurados. Como otros subproductos de la reacción de formación del crudo se desprenden dióxido de carbono, agua y ácido sulfhídrico. Este kerógeno queda embebido y compactado por sedimentos inorgánicos, formando las *rocas madre*.

El kerógeno es el constituyente fundamental en la generación de los hidrocarburos y se clasifica en cuatro grandes grupos en función del origen de la materia orgánica que lo formó. Los subproductos generados dependen en gran medida del tipo de kerógeno generado:

- Kerógeno tipo I: cuya materia orgánica de formación proviene de ambientes lacustres o marinos. Su origen está en algas o plancton que se transforma, una vez muerto, por acción de bacterias y microorganismos que se encuentran en la zona de sedimentos inorgánicos. Contiene poco oxígeno y es rico en carbono.
- Kerógeno tipo II: generado en un medio poco oxidante cuando la profundidad del medio marino que contiene los restos de materia orgánica es moderada. Su origen vuelve a ser el plancton transformado por bacterias, pero en este caso es más rico en hidrógeno y posee bajo contenido en carbono. Si hay azufre, éste aparecerá en forma de pirita, por interacción con el hierro de las arcillas en las que se forma; azufre libre; o estructuras organometálicas.
- Kerógeno tipo III: procedente de materia orgánica terrestre que se deposita en ambientes lacustres o marinos. Posee un menor contenido en hidrógeno que los anteriores y un mayor contenido en oxígeno.
- Kerógeno tipo IV: generado a partir de materia orgánica residual presente en los sedimentos más antiguos, que ha sido previamente descompuesta en forma de hidrocarburos aromáticos policíclicos,

constituyendo una especie de carbono muerto con poca probabilidad de generar hidrocarburos. Presenta un muy elevado contenido en carbono con muy bajo hidrógeno. Puede haberse visto alterado por fenómenos de meteorización subaérea, combustión u oxidación biológica.

La Figura IT.7. muestra la evolución del kerógeno en las generaciones de los productos subsiguientes derivados de sus reacciones a alta presión y temperatura.

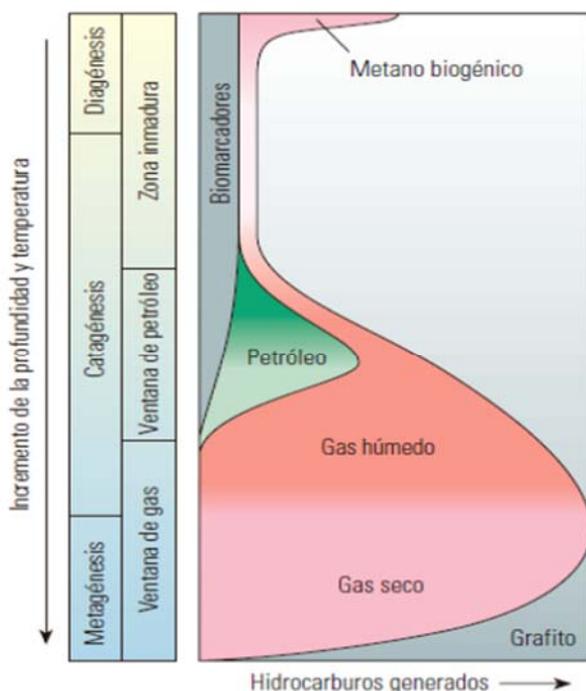


Figura IT.7. Transformación térmica del kerógeno (Boyer, 2006).

La generación de hidrocarburos en las rocas generadoras que contienen los productos de reacción es controlada principalmente por la temperatura, conforme el contenido en kerógeno pasa de carbono reactivo a carbono muerto. El gas generado es liberado durante la etapa de diagénesis temprana, fundamentalmente a través de la acción biológica. La diagénesis, en la que ocurren todos los procesos de degradación térmica desde la deposición del sedimento hasta que ocurren procesos

de alteración térmica significativos (Ali, 2010), es la etapa en la que se genera gas seco por acción de bacterias metanogénicas en condiciones anóxicas, incrementándose la temperatura que lleva a la generación del kerógeno y cantidades pequeñas de bitumen.

El procedimiento de transformación del kerógeno varía levemente en función del tipo de kerógeno (Tissot, 1974).

Los kerógenos tipo I y II son los que presentan mayor contenido en hidrógeno y, por lo tanto, son aquellos que tienen una mayor tendencia a generar petróleo y gas natural. Una vez agotado el hidrógeno del kerógeno, la generación de hidrocarburos cesa de forma natural, independientemente de la cantidad de carbono restante (Baskin, 1997). Por su tipología, los de tipo II presentan una mayor tendencia a la generación de crudos parafínicos. El kerógeno del tipo III, por su menor contenido en hidrógeno, lleva mayoritariamente a la formación de gas natural, a pesar de tener una mayor relación H/C. Durante el proceso de maduración de los kerógenos, el proceso mayoritario lleva la generación de hidrocarburos no gaseosos que, progresivamente, tienden a la formación de gas húmedo y seco, perdiendo contenido en oxígeno por emisión de CO₂ y H₂O. El siguiente proceso de maduración lleva a la pérdida de hidrógeno en forma de hidrocarburos ligeros. En la Figura IT.8. se muestra la evolución del kerógeno descrita.

En su evolución geológica, cualquiera de estos kerógenos es sometido a elevadas presiones y temperaturas (del orden de los 60 - 170 °C), favoreciendo el proceso conocido como catagénesis. Este proceso consiste en una serie de transformaciones químicas, no biológicas, que conduce a la formación del petróleo, tras la formación de los bitúmenes y previa a la formación del gas natural. En casos extremos de presión y temperatura, estas transformaciones generarían metano y grafito.

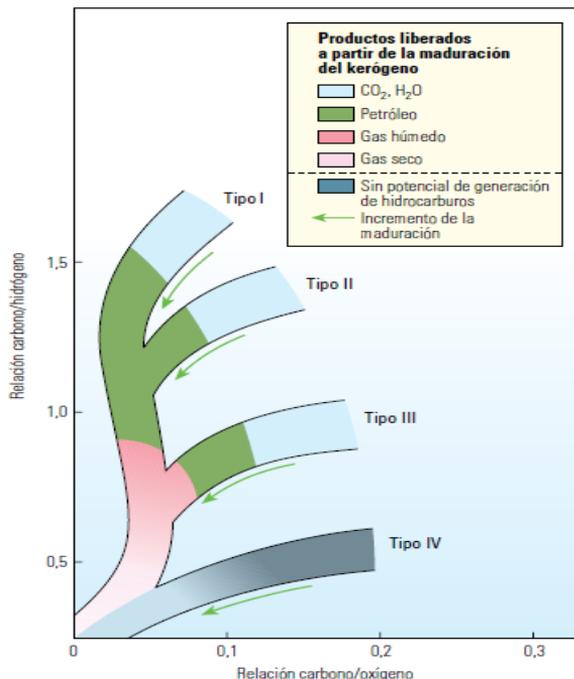


Figura IT.8. Evolución del kerógeno (Boyer, 2006).

Durante este proceso, se produce el craqueo ligero del kerógeno, que permite la formación de olefinas. El ciclado y polimerización de estas olefinas por la presencia de materiales que actúan de catalizadores a alta presión y temperatura, lleva a la formación de hidrocarburos de tipo nafténico y parafínico. El origen de los compuestos aromáticos se debe a reacciones de condensación, acompañadas de craqueo y ciclación, que tiene lugar en esta etapa.

En general, los hidrocarburos formados con la presión y la temperatura van siendo cada vez más pequeños, volátiles y con mayor contenido en hidrógeno, hasta la generación del gas natural, llegando al proceso de metagénesis, en el que se genera grafito y metano como productos principales (Tiab, 2004).

Mientras que el kerógeno permanece formando parte de la roca madre, el petróleo sufre el fenómeno de migración primaria, abandona la roca madre a través de las rocas permeables adyacentes hasta alcanzar el yacimiento final, cuya

acumulación se conoce como migración secundaria. En la Figura IT.8. se muestra el esquema típico de diferentes tipos de yacimiento en función del tipo de kerógeno o de su estado de maduración.

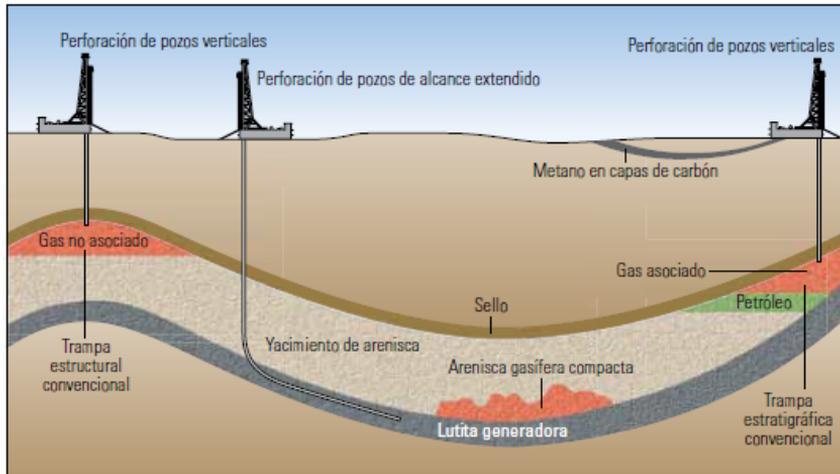


Figura IT.9. Esquema típico con yacimiento provenientes de diferentes tipos de kerógeno o en diferentes etapas de maduración.

Se representan tres esquemas típicos para yacimientos. De izquierda a derecha se observan: bien de un sistema que ha generado solo gas natural (proveniente de un kerógeno tipo III); un sistema que presenta gas natural no migrado en forma de lutita; y un sistema que contiene petróleo + gas natural asociado proveniente de la maduración de kerógenos tipo I o II. En la zona superior derecha se muestra un sistema compuesto por gas natural + carbón procedente de una metagénesis total del kerógeno.

1.4. Migración y acumulación.

El petróleo que se extrae de un yacimiento no suele encontrarse en el seno de las rocas en que se genera si no que migra. Los yacimientos suelen estar compuestos por una serie de rocas porosas permeables, mientras que las rocas madre son compactas e impermeables (Tiab, 2004).

La hipótesis más verosímil acerca de la migración de los crudos de petróleo se basa en la filtración a través de los poros de la roca que lo contiene o de las fracturas de capas subterráneas de arenisca o calizas, debido o bien a la presión ejercida por las capas sedimentarias de la roca, o bien por movimientos tectónicos.

El desplazamiento del petróleo de un yacimiento conlleva un movimiento también del agua subterránea que lo suele acompañar. La diferencia de densidades entre los componentes de esta mezcla hace que el gas se sitúe en las capas superiores del yacimiento, quedando el agua reclusa en las inferiores.

Para considerar una zona de acumulación de hidrocarburos como un depósito es necesario que la naturaleza de las rocas que lo contienen haga posible su extracción de forma comercial. Por ello, se requiere la presencia de los siguientes componentes estructurales (Martínez del Olmo, 2004): “roca madre”, que son las partículas de roca que sedimentan de forma simultánea a la deposición de la materia orgánica que forma el yacimiento y es el lugar en el que ocurren las primeras reacciones de degradación bacteriana; la vía de migración que conecta la roca madre con el yacimiento a través de fallas, zonas porosas o de diferente presión; la “roca yacimiento” con una roca porosa y permeable en la que se acumula el crudo; la “roca sello”, que es una roca impermeable de naturaleza arcillosa situada normalmente en la zona superior del depósito, y que impide que el petróleo siga ascendiendo a la superficie y lo confina.

Una vez que el petróleo se ha extraído del yacimiento y se ha separado del exceso de agua y de gas que le acompaña y que no puede permanecer disuelto en la fase líquida a la presión atmosférica, se le denomina *crudo de petróleo* (Ramos, 1997).

1.5. Explotación y producción.

Para poder llevar a cabo la explotación del crudo, se deben realizar las etapas expuestas y explicadas a continuación, en las que se aplican conocimientos de geología, geografía y geofísica:

- ***Prospección*** o estudio geológico del terreno o del substrato: inicialmente se realiza un primer estudio mediante la prospección geológica,

observando el terreno donde se pueden hallar las fallas o las anticlónicas (formaciones geológicas típicas donde queda atrapado el petróleo). En la Figura IT.10. se muestra un ejemplo típico de este tipo de formaciones.

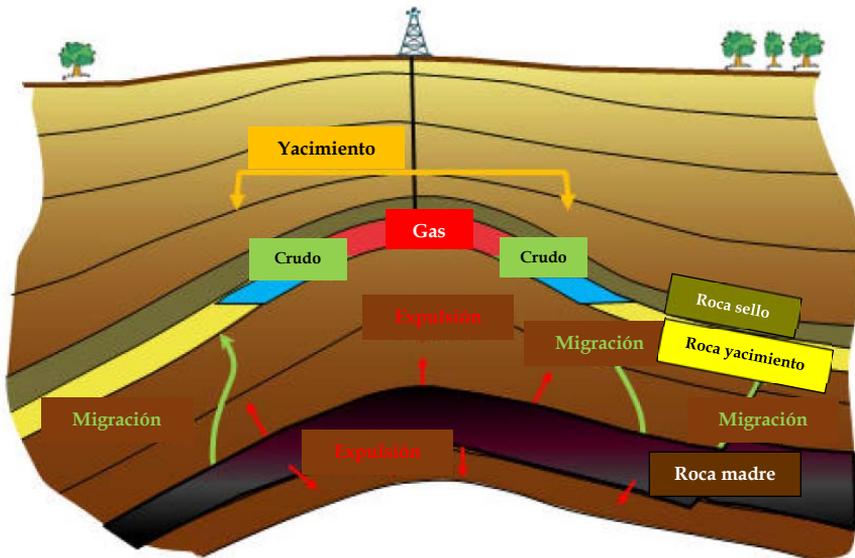


Figura IT.10. Formaciones geológicas típicas que contienen un yacimiento.

Posteriormente se realiza un estudio geofísico que se basa en principios de magnetismo, gravitación y ondas sísmicas. Consiste en poder “ver debajo de la superficie de la tierra”, es decir, poder determinar si la roca es dura o blanda (Vian, 1999). La sísmica de reflexión consiste en la emisión de una serie de ondas elásticas (es decir, una vibración) en la superficie del terreno y que se transmite a través de las capas de suelo, reflejándose cada vez que hay un cambio importante en el tipo de roca. Mediante la medida del tiempo de retorno y la velocidad asignable a cada uno de los materiales que contiene una capa es posible determinar la profundidad y geometría del subsuelo. Esta técnica emplea explosivos como generadores de la vibración.

Otras técnicas de prospección son los métodos potenciales, representados por la gravimetría y la magnetometría, que permiten determinar la posición de la sección sedimentaria de mayor espesor y, con ello, los límites de la cuenca del yacimiento.

- ***Sondeo:*** en esta etapa se perfora un primer pozo y se miden, a diferentes profundidades, propiedades como la resistividad eléctrica, la radioactividad, la densidad y/o se realizan medidas acústicas de los estratos.

Además, se hacen los primeros estudios a partir de muestras extraídas donde se puede estimar la estabilidad del crudo presente en el yacimiento y así poder prever las necesidades para el aseguramiento de flujo en la extracción, transporte y almacenaje.

- ***Extracción:*** la producción del petróleo consiste en la extracción de este del interior del yacimiento. Este proceso se divide en cuatro etapas: perforación del pozo definitivo, recuperación primaria, recuperación secundaria y, por último, recuperación terciaria.

El primer paso para la extracción es la perforación, que se suele realizar por el método rotativo haciendo girar una barrena abrasiva. A continuación, se produce la recuperación primaria, que consiste en un brote espontáneo de crudo debido a la presión del yacimiento, generada por el peso de las rocas. Esta etapa dura hasta que la presión de yacimiento se equilibra con la atmosférica. Cuando la presión natural del yacimiento y el bombeo externo ya son insuficientes para mantener la producción, se procede a la recuperación secundaria, generalmente presurizando el pozo mediante la inyección de fluidos como el gas producido, una vez separados los condensados, o inyectando agua de mar. Entre ambas se recupera aproximadamente un 30% del petróleo. Por último, la recuperación terciaria consiste en el incremento de la eficiencia de desplazamiento del petróleo por reducción de su viscosidad con un fluido de inyección, a la vez que se aumenta la presión. Para ello

se añaden productos como vapor de agua, dióxido de carbono o metano (Wauquier, 2004).

La presencia de asfaltenos y su comportamiento en esta etapa tienen gran importancia. Pueden bloquear los espacios porosos por los que fluye el crudo, provocando una reducción de la sección de paso y por consiguiente una disminución del flujo de crudo.

El período de extracción de los yacimientos suele durar entre 25 y 35 años (Khan, 2007), tras un periodo de agotamiento en el que el yacimiento solo es capaz de producir de forma intermitente.

- Transporte: se puede llevar a cabo por vía marítima (utilizando superpetroleros) o por vía terrestre (mediante oleoductos) para transportar la materia prima desde el lugar de producción al de su posterior tratamiento (Parra, 2003 y Bargna, 2001).
- Refino del petróleo: mediante el refino del petróleo se pretende separar el crudo en distintas fracciones, como por ejemplo combustibles, carburantes o productos petroquímicos. Esta separación se realiza mediante diferentes operaciones, tanto físicas como químicas, que consiguen obtener productos de mayor demanda en el mercado tanto en cantidad como en calidad (fracciones de mayor valor añadido). Todas estas operaciones se realizan con el menor coste posible, la máxima seguridad y la menor incidencia en el medio ambiente (eliminando compuestos indeseables).

1.6. Composición.

Como ya se ha dicho, el crudo de petróleo se define como una mezcla compleja constituida por hidrocarburos y otros compuestos de carbono e hidrógeno. Además, contienen significativas cantidades de azufre, nitrógeno y oxígeno, y otras menores cantidades de metales pesados, tales como níquel y vanadio (Wauquier, 2004).

Debido a su complejidad y al elevado número de constituyentes que posee, es habitual llevar a cabo una clasificación atendiendo a la tipología molecular de los compuestos que lo forman, que pueden ser:

- a. Constituyentes puros:
 - o Hidrocarburos saturados: parafinas y naftenos.
 - o Hidrocarburos insaturados: aromáticos.
 - o Otros compuestos con heteroátomos de: azufre, nitrógeno, oxígeno o metales.
- b. Compuestos de composición química indefinida: forman familias de compuestos de muy variada composición.
 - o Asfaltenos.
 - o Resinas.

1.6.1. Hidrocarburos saturados:

Se denominan también *alcanos*. Pueden ser de dos tipos: lineales, denominados parafinas, o cíclicos, denominados naftenos. Las parafinas, además, pueden ser estrictamente lineales, denominados n-parafinas, o ramificadas, denominadas i-parafinas.

Las parafinas son compuestos acíclicos saturados. No reaccionan o interaccionan fácilmente con otros compuestos. Su fórmula molecular general es C_nH_{2n+2} .

Debido a los bajos puntos de fusión que presentan las parafinas de mayor peso molecular, en ocasiones estos compuestos dan lugar a depósitos que generan problemas de aseguramiento de flujo.

Los naftenos son hidrocarburos cíclicos saturados. Su fórmula molecular es C_nH_{2n} . Presentan temperaturas de ebullición y densidades superiores a las de las n-parafinas del mismo número de átomos de carbono. Los más frecuentes en los crudos de petróleo son aquellos de 5 o 6 átomos de carbono, cuyos átomos de hidrógeno suelen estar sustituidos por cadenas de n o i-parafinas de diferente longitud.

En la Figura IT.11. se recogen estructuras tipo para estos tipos de compuestos.

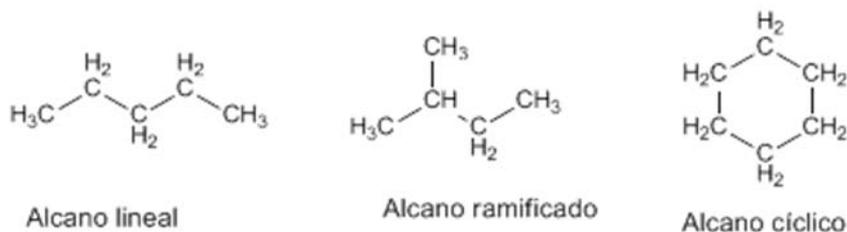


Figura IT.11. Estructuras típicas de los principales tipos de alcanos.

El número de isómeros estructurales posibles en el crudo aumenta conforme lo hace el número de átomos de carbono que las constituyen (Riazzi, 2005), de tal forma que, por ejemplo, para 12 átomos de carbono el número de posibles isótopos es de 355.

1.6.2. Hidrocarburos insaturados:

Se trata de moléculas que tienen dobles enlaces en su estructura. Por ello, engloban a los compuestos aromáticos, que son hidrocarburos cíclicos poliinsaturados que poseen dobles uniones alternas y que están presentes en gran cantidad en los crudos de petróleo. Su fórmula general es C_nH_{2n-2} . Los hidrocarburos alifáticos insaturados, como las olefinas y alquenos apenas se encuentran en el petróleo o en sus productos de destilación directa. Se obtienen en los productos de refino, principalmente en las fracciones procedentes de los procesos de conversión térmica o catalítica de fracciones más pesadas para mejorar los rendimientos de los crudos (Wauquier, 2004).

El contenido en los compuestos definidos hasta ahora del crudo se denomina PNA (parafinas, naftenos, aromáticos).

1.6.3. Resinas:

Presentan una composición química indefinida y compleja. Suelen ser moléculas oscuras (los alcanos son blancos y los aromáticos amarillentos o marrones, oscureciéndose con el aumento del peso molecular), semisólidas, muy adhesivas y

con un fuerte carácter aromático. Pueden contener pequeñas cantidades de heteroátomos y presentan un bajo peso molecular, de entre 400 y 800 g/mol.

Pueden tener una elevada polaridad (constituidas por ácidos nafténicos, quinolinas o piridinas) o ser fácilmente polarizables por la presencia de electrones lábiles (tiofenos o alquilfenoles). El balance de sus componentes hace que puedan conferirle diferentes caracteres: bien ácido, básico o neutro (Sotomayor, 2000).

La definición de estos compuestos, que son una familia muy amplia y variable entre crudos, se realiza en función de su solubilidad. De esta forma, hay diferentes tipos de resinas:

- Resinas asfálticas: aquellas que se encuentran vinculadas a los asfaltenos de un crudo de petróleo, siendo insolubles en su unión en n-alcenos o disolventes aromáticos.
- Resinas solubles en maltenos: también denominadas polares. Son la fracción polar, no volátil del crudo que es soluble en un n-alceno, pero se retiene por la acción de compuestos inorgánicos polares, como la sílice o la alúmina activadas. Son más ramificadas que las anteriores, pero contienen menos heteroátomos (Sotomayor, 2000).

1.6.4. Asfaltenos:

En cuanto a su composición química, son similares a las resinas, que ejercen una importante influencia sobre su comportamiento. Son sólidos que presentan diferente coloración, desde negros a marrones, y cuyo peso molecular puede ser muy variable en función de su agregación, oscilando desde unos 700 a 4.000 g/mol, siendo las moléculas de mayor peso y densidad dentro del crudo de petróleo. Su temperatura de ebullición es superior a los 540 °C (Wauquier, 2004), pero a esas temperaturas es fácil que descomponga dando lugar a residuos carbonosos (Akbarzadeh, 2007). Además, presentan una elevada relación C/H, lo que indica una elevada aromaticidad (Duran, 2019).

Realmente, como ocurría al definir las resinas, no se trata de un único compuesto químicamente definido, sino de una familia muy amplia y compleja que

se comportan en su conjunto de forma similar. Por ello, su definición se realiza de forma habitual atendiendo a su solubilidad. Ya en 1837, Boussingault definió a los asfaltenos como la fracción del petróleo que era insoluble en un alcohol, pero soluble en la *turpentina* que se obtenía por destilación de la resina de pino (Bossingault, 1897). Una actualización de esta definición lleva a definir a los asfaltenos como aquella fracción proveniente de un crudo de petróleo que es insoluble en un n-alcano lineal (habitualmente se usa n-heptano), pero es soluble en compuestos aromáticos de bajo peso molecular (típicamente, tolueno). Además, se completa la definición diciendo que deberán poder ser filtrados a través de un filtro con una luz entre 1-1,5 μm sin extrusión, y no deben contener resinas ni ceras (Creek, 2005).

De esta definición surgen las normas estándar de separación y purificación de los asfaltenos contenidos en un crudo de petróleo en las que, usando diferentes métodos, temperatura o relaciones precipitante/crudo, aíslan unos sólidos a los que denominan asfaltenos (IP-143, 2004 y ASTM D-6560, 2012). De todas formas, aún hoy en día, la estandarización en la definición de asfaltenos no es total, siendo habitual que cada grupo de investigación modifique las normas estándar, por lo que las comparaciones entre los contenidos de asfaltenos obtenidos por diferentes grupos para una misma muestra pueden ser diferentes. Las técnicas más habituales para su obtención se basan en la filtración de una disolución de crudo en un disolvente orgánico, que actúa, en este caso, de precipitante.

La Figura IT.12. muestra varias moléculas tipo de asfaltenos. Existen diferentes trabajos en los que, a partir de la caracterización exhaustiva de los asfaltenos precipitados, se obtienen estructuras promedio para intentar describir su comportamiento en el seno de un crudo de petróleo (Schulz, 2015). Existen dos teorías muy extendidas acerca de la estructura de los asfaltenos: la que los considera con estructuras tipo “isla”, y aquella que los considera tipo “archipiélago”. Ambas estructuras parecen ser viables por diferentes comportamientos experimentales. Las estructuras tipo isla son aquellas que consideran a los asfaltenos como grandes núcleos poliaromáticos centrales en una molécula rodeados de cadenas alifáticas que “cuelgan” de los mismos. Las estructuras tipo archipiélago, consideran a los

asfaltenos como agregados de pequeños núcleos aromáticos unidos entre sí por cadenas alifáticas. El problema de distinguir cuál de estas estructuras es más cercana a la realidad deriva de la dificultad de caracterizar de forma correcta a los asfaltenos, por el alto número de compuestos individuales que los forman. Por ello, una purificación o limpieza de estos se vuelve vital.

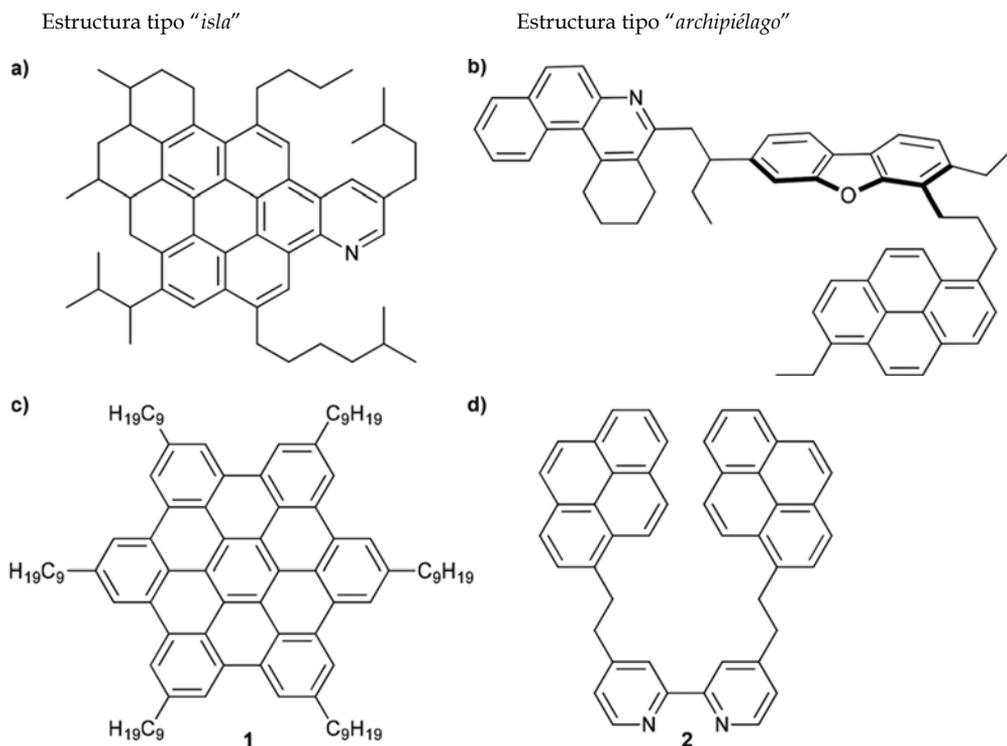


Figura IT.12. Estructuras típicas promedio de asfaltenos de diferente naturaleza. a) y c) son estructuras tipo "isla"; b) y d) son estructuras tipo "archipiélago" con heteroátomos y diferentes planos.

Además de agregados de carbono e hidrógeno, los asfaltenos están constituidos por heteroátomos de azufre, nitrógeno y oxígeno en estructuras tipo tiofeno o piridina. También contienen cantidades apreciables de metales, como níquel y vanadio, que suelen formar parte de estructuras tipo porfirina junto con el nitrógeno.

En la Figura IT.13. se recoge un ejemplo de este tipo de estructuras. De hecho, es esta fracción del crudo la que contiene a los metales en su mayoría, llegando a corresponder con el 90 % del contenido total (Yen, 1994). Por ello, estas moléculas son las causantes de los problemas asociados al contenido en metales aguas debajo de los procesos de refino, ya que generan el envenenamiento y contaminación de los catalizadores empleados en los procesos de craqueo para la obtención de subproductos del crudo de petróleo de alto valor añadido.

Además, estos compuestos son los responsables en gran parte de los elevados valores de densidad y viscosidad de los crudos pesados y extrapesados, originando muchos problemas de transporte de difícil solución (Azbarzadeh, 2007).

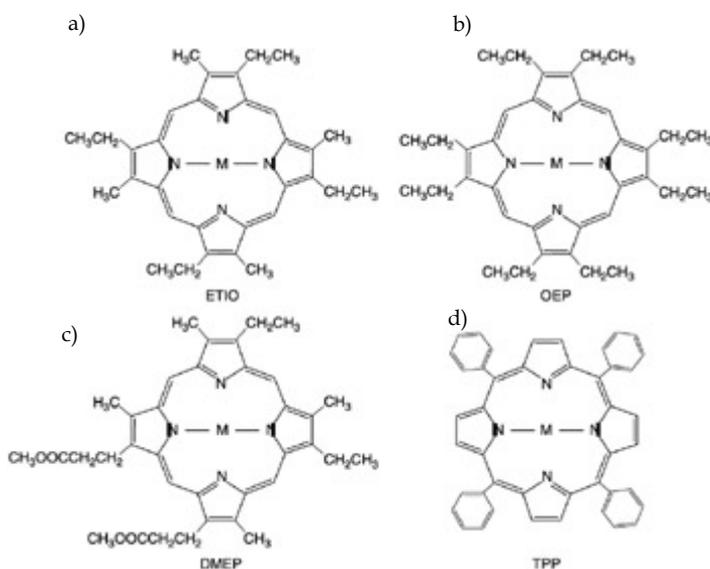


Figura IT.13. Estructuras tipo porfirina de los asfaltenos conteniendo un metal. a) tipo ETIO; b) tipo OEP; c) tipo DMEP; d) tipo TPP.

Por ello, estos compuestos son, junto con las parafinas, los principales causantes de los problemas de extracción y transporte de crudos por familias de compuestos orgánicos, ya que generan depósitos sólidos que, en ocasiones, son de difícil eliminación o control.

1.6.5. Otros compuestos:

A esta familia pertenecen aquellos compuestos que no se pueden englobar en ninguna de las anteriores dado que no tienen estructura de compuestos orgánicos. Estos compuestos son derivados de los heteroátomos de azufre, oxígeno, nitrógeno y compuestos organometálicos que se generan durante los procesos de transformación del kerógeno.

Los compuestos mayoritarios suelen ser los derivados del azufre. Sus principales características son su desagradable olor y gran acidez, que genera problemas de corrosión. Además, su combustión genera SO_2 . Por ello, se deben eliminar del crudo, en la medida de lo posible, antes de que interfieran en los procesos que tienen lugar en la refinería. Estos compuestos presentan estructuras definidas y suelen ser: sulfuros, disulfuros, tioles, mercaptanos, tiofenos, etc. Su concentración en los crudos suele ir desde el 0,1 al 8 %.

El oxígeno se encuentra en fenoles, furanos, benzofuranos, ácidos carboxílicos y ésteres, siendo el principal causante de los problemas de acidez en los crudos y de los subsiguientes problemas de corrosión en los procesos de refino. Su concentración en el crudo oscila entre el 0,1 y el 2 %.

Los compuestos nitrogenados se encuentran asociados a las fracciones de alto peso molecular y punto de ebullición (superior a 250 °C). Se encuentra en forma de amidas, aminas, carbazoles y piridinas, en concentraciones muy bajas, inferiores al 1 %. Cuando pasan a los cortes ligeros del crudo, generan inestabilidad, coloración y problemas por la formación de gomas (Wauquier, 2004).

1.7. Evaluación y caracterización.

Existen diferentes técnicas de caracterización de las propiedades químicas y físicas de crudos. A continuación, se recogen las más habituales y que permiten determinar si presentarán problemas de aseguramiento de flujo.

1.7.1. Análisis de las propiedades físicas.

Para clasificar y evaluar los crudos de petróleo atendiendo a sus propiedades físicas existen numerosos ensayos, siendo los más típicos: determinación de la densidad, viscosidad y curva de destilación. Además, el factor de caracterización K_{UOP} también se usa para su clasificación.

- **Densidad:** la gravedad específica del crudo es una importante indicación de su calidad y la valorización de los crudos depende en medida de esta propiedad. Por regla general, los crudos más ligeros son más caros, ya que contienen mayores cantidades de fracciones de interés comercial, como gasolinas y gasóleos.

Habitualmente se mide en grados de un densímetro estandarizado por la American Petroleum Institute (API) y se determina con los ensayos normalizados ASTM D-1298 (para combustibles líquidos) o D-5002 (utilizando un densímetro automático).

$$^{\circ} \text{API} = \frac{141,4}{D-131,5} \quad [\text{IT. 1}]$$

Dónde: D es la densidad relativa estándar del crudo respecto al agua a 60 °F.

La escala de °API varía de un modo inverso a la densidad relativa. Un número más alto de °API corresponde a un crudo más ligero. Se pueden clasificar los crudos según su densidad de acuerdo con la propuesta de la “Comisión de Programas Científicos del Congreso Mundial del Petróleo” (Rühl, 2011). En la Tabla IT.1. se muestra la clasificación de los crudos según su densidad.

Tabla IT.1. Clasificación de los crudos en función de su densidad (Rühl, 2011).

Tipo de Crudo	°API	Densidad, g/cm ³
Ligero	> 31,1	< 0,870
Medio	22,3 - 31,1	0,920 - 0,870
Pesado	10,0 - 22,3	1- 0,920
Extrapesado	< 10,0	> 1

- **Viscosidad:** la medida de la viscosidad de los crudos a diferentes temperaturas es importante para el cálculo de las pérdidas de carga en oleoductos, tuberías y conducciones, así como para la especificación de bombas e intercambiadores. Normalmente, su valor se encuentra entre 0,1 y 100 cp de viscosidad dinámica, dependiendo del tipo de crudo (Ahmed, 2007).

La viscosidad es una medida de la resistencia del crudo a moverse. Por tanto, se determina por la medida del tiempo de paso del crudo por un tubo capilar de cierta longitud a una determinada temperatura, obteniéndose la viscosidad cinemática. Este ensayo viene definido por la norma ASTM D-445 o D-446 (Wauquier, 2004). Recientemente, se han normalizado otros métodos de medida como el basado en la norma: ASTM D-7042 (ASTM D-7042, 2004), en el que se obtiene como resultado la viscosidad dinámica, cinemática y densidad.

- **Factor de caracterización, K_{UOP} , o de Watson, K_w :** parte de la base de que la densidad de los hidrocarburos está ligada a la relación H/C y que su punto de ebullición está relacionado con el número de átomos de carbono. Este factor fue introducido por la sociedad "Universal Oil Products Co (OUP)" y establece una relación matemática entre peso específico y temperatura de ebullición (Wauquier, 2004):

$$K_{UOP} = \frac{T^{1/3}}{D} \quad [IT. 2]$$

Dónde: T es el punto de ebullición del hidrocarburo expresado en °R. De este modo, como tal y como aparece en la Tabla IT.2., se establece una clasificación de los crudos en función del factor de caracterización. Ha de tenerse en cuenta que los datos experimentales se obtienen de hidrocarburos puros y han sido extrapolados a fracciones petrolíferas que no tienen un punto de ebullición único. Por tanto, este parámetro sirve como aproximación, pero no es una representación exacta del crudo.

Tabla IT.2. Valores del factor K_{UOP} para distintos hidrocarburos (Wauquier, 2004).

Hidrocarburo Puro	K_{UOP}
Parafinas e isoparafinas	>12,1
Hidrocarburos mixtos con ciclo y cadenas equivalentes	11,5 - 12,1
Nafténicos puros o aromáticos ligeramente sustituidos	10,5 - 11,5
Aromáticos puros	> 10,5

- **Curva de destilación:** la curva de destilación TBP o curva del punto de ebullición verdadero (del inglés, “*True Boiling Point*”) permite una mejor valoración de los crudos de petróleo y da información más exacta del rendimiento que puede dar un determinado crudo. Se obtiene como resultado una representación del porcentaje de destilado en función de la temperatura (Wauquier, 2004), tal y como se muestra en la Figura IT.14. Se puede determinar una clasificación de los crudos en función del intervalo de temperaturas de ebullición de sus cortes y el rendimiento a cada uno de ellos (Riazi, 2005).

Las curvas de destilación se obtienen a partir de la norma ASTM D-2892. Esta norma es una modificación de la norma ASTM D-86, que no proporcionaba las temperaturas reales de ebullición. Este método consiste en una destilación en continuo en una columna de platos de entre 15 y 100 y con una relación de reflujo de 5 o más. Por rapidez y

comodidad, se realiza mediante una cromatografía en fase gas que sigue la norma ASTM D-5307, que permite calibrar los tiempos de retención de las n-parafinas lineales puras. El límite de aplicación de esta norma es 538 °C, por lo que de forma habitual se usa una ampliación de esta norma que permite llegar hasta 750 °C y que es la norma ASTM D-2887, que permite medir hasta longitudes de cadena de 120 átomos de carbono.

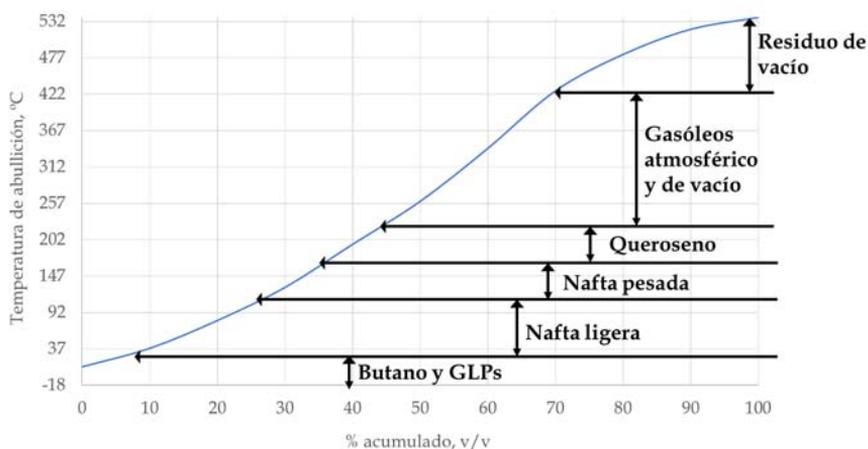


Figura II.14. Curva de destilación TBP.

- **Peso molecular** del crudo: se determina a partir del peso molecular de cada uno de sus componentes, teniendo en cuenta su fracción dentro del crudo de petróleo. La proporción en cada uno de los componentes es imposible de conocer de forma exacta para los crudos de petróleo, por lo que se usan técnicas que permiten conocer el peso molecular de forma experimental y para las familias del crudo o el crudo completo. Las técnicas experimentales más empleadas son: la cromatografía de exclusión por tamaños (del inglés, *Size Exclusion Chromatography*, SEC), la crioscopia o la osmometría de presión de vapor.

La crioscopía se basa en determinar la disminución de la temperatura de congelación de un disolvente por la presencia de un soluto en una disolución. Es decir, se basa en el efecto del descenso crioscópico por el efecto del soluto, de tal forma, que el aumento de la concentración del soluto lleva a menores temperaturas de congelación de forma lineal. La norma ASTM D-2224 recoge la forma de determinar por esta técnica el peso molecular (Speight, 2001).

El descenso crioscópico bien determinado por la ecuación:

$$\Delta T_f = K_f \cdot m \quad [\text{IT.3.}]$$

Dónde: ΔT_f , es el descenso en el punto de congelación frente al punto de congelación del disolvente puro; K_f , es la constante crioscópica del disolvente, que permite cuantificar la disminución del punto de congelación del disolvente cuando 1 mol de soluto se disuelve en 1 kg de disolvente; y m , es la molaridad, en moles de soluto por kg de disolvente (Helbig, 1973).

De esta forma, el peso molecular se puede calcular como:

$$M_n = \frac{K_f \cdot m_s \cdot 1.000}{m_D \cdot \Delta T_f} \quad [\text{IT. 4.}]$$

Dónde: M_n es el peso molecular en número de la muestra analizada; m_s es la masa del soluto; y m_D es la masa del disolvente, ambas en g.

Los disolventes más adecuados para esta técnica son aquellos que presentan una elevada capacidad de disolución y una constante crioscópica elevada para obtener descensos crioscópicos apreciables a bajas concentraciones de soluto, como, por ejemplo, el p-xileno (Alghaduri, 2010).

La osmometría de presión de vapor se usa para la determinación del peso molecular de compuestos más pesados, con puntos de ebullición

superiores a los 220 °C. Para ello, se sigue la norma ASTM D-2503 (Speight, 2001) o algún procedimiento, como el descrito por Castro y col. (2009). El método consiste en determinar la diferencia de temperaturas en sendas sondas de un termistor que se sitúa en una cámara totalmente cerrada y en la que se depositan una gota de un disolvente puro y de una disolución, respectivamente. La diferencia de temperatura registrada debido al aumento ebulloscópico en la disolución es proporcional a la diferencia de la presión de vapor entre ambas gotas, ya que la cámara se encuentra saturada en el disolvente en fase vapor. De esta forma, conocido el calor de vaporización por gramo del disolvente (λ), se puede conocer la molalidad (m) a partir de la ecuación:

$$\Delta T = \left(\frac{R \cdot T^2}{\lambda \cdot 100} \right) \cdot m \quad [\text{IT. 5.}]$$

De aquí, el peso molecular del soluto será:

$$M_n = \left(\frac{R \cdot T^2}{\lambda \cdot 100} \right) \cdot \frac{m_S}{m_D \cdot \Delta T} \quad [\text{IT. 6.}]$$

Dónde: ΔT es el cambio en la temperatura de ebullición; R es la constante de los gases ideales; T es la temperatura de ebullición del disolvente puro.

La SEC se ha utilizado en ocasiones para la determinación del peso molecular de fracciones pesadas de crudos y asfaltenos (Mansoori, 2000), aunque su uso más aplicado está en el campo de los polímeros. Se ha demostrado que su uso para crudos de petróleo y sus fracciones está muy limitado debido a la inexistencia de patrones específicos para este tipo de compuestos, que hace que los resultados obtenidos no sean totalmente fiables. Por ello, esta técnica no se puede decir que sea útil

- para la determinación de una distribución de pesos moleculares de asfaltenos o crudos de petróleo.
- **Propiedades de frío.** Un descenso de la temperatura puede provocar la aparición de sólidos en muchas de las etapas de producción, transporte y refino del crudo de petróleo. Estos sólidos se relacionan con la formación de ceras provenientes de las parafinas de alto peso molecular que contienen los crudos de petróleo. Su aparición ocurre cuando la temperatura del crudo desciende por debajo de un determinado valor, temperatura de aparición de parafinas (del inglés "*Wax Appearance Temperature*", WAT), por lo que la determinación de esta temperatura es vital en los problemas de aseguramiento de flujo por deposición de parafinas. También es importante conocer la temperatura de desaparición de las parafinas (del inglés "*Wax Deappearance Temperature*", WDT) una vez formadas, ya que no coincide con la de la temperatura de aparición (Robustillo, 2011). Otras propiedades de frío importantes son: el punto de niebla, el punto de vertido o la temperatura de gelificación.
 - **Presión de burbuja:** que se define como la presión a la que aparece la primera burbuja de gas en la mezcla de hidrocarburos a una determinada temperatura. Es clave en la determinación de la estabilidad de los asfaltenos en un crudo de petróleo, pero es difícil de medir experimentalmente. Su determinación se suele hacer a partir de correlaciones basadas en la solubilidad del gas (R_s), la gravedad específica del gas (γ_g), la densidad API del crudo y la temperatura (T) (Ahmed, 2007).

A partir de todos estos parámetros físicos, se puede determinar el diagrama de fases de un crudo de petróleo. Este diagrama recoge las relaciones PVT (presión - temperatura - volumen) de la mezcla líquida, y permite calcular numerosas propiedades físicas y termodinámicas para el diseño de las unidades de operación

en la industria petroquímica y derivadas. La principal aplicación es la determinación del tipo de fluido que se extrae del yacimiento (Ahmed, 2001), para tomar decisiones acerca de cómo realizar el proceso de extracción, manipulación del fluido, diseño de equipos aguas abajo del punto de extracción o técnicas experimentales de caracterización de los fluidos (Leontradis, 1996).

La Figura IT.15. muestra un diagrama de fases de un fluido de yacimiento en detalle. En él se pueden observar las diferentes zonas de equilibrio en las que pueden aparecer hidratos, ceras o asfaltenos, que son los productos sólidos orgánicos que puede llevar asociado un petróleo. En unas determinadas condiciones de presión y temperatura, a lo largo de la curva de operación del pozo, los compuestos pesados del crudo de petróleo pueden entrar en la zona de desestabilización, con lo que pueden precipitar formando una fase sólida que se encuentra en equilibrio con la fase líquida y vapor. Cuando la temperatura desciende lo suficiente, el equilibrio se reduce a un problema sólido - líquido. Los sólidos generados son un gran problema a nivel industrial, por lo que se han de conocer la presión y la temperatura a la que se generan las inestabilidades para, así, intentar evitarla minimizando los problemas ocasionados.

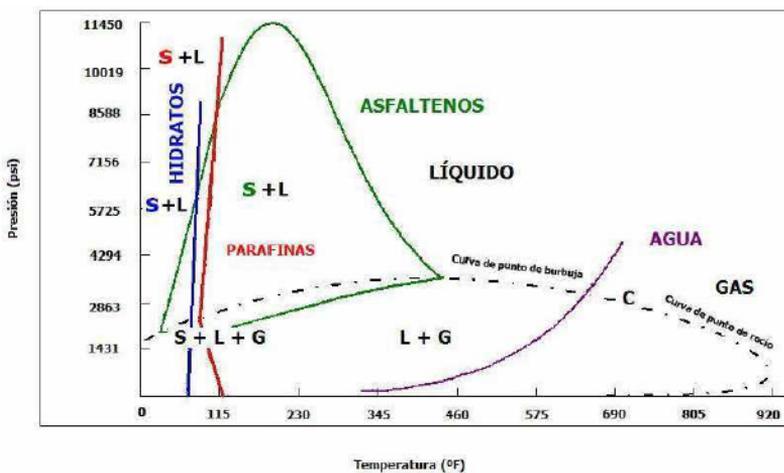


Figura IT.15. Diagrama de fases de un fluido de yacimiento con las zonas de equilibrio sólido - líquido.

Cuando una curva de operación de un yacimiento o línea de flujo cruza las zonas de inestabilidad se pueden presentar problemas asociados a los sólidos que se generan. En la Figura IT.16. se muestra un ejemplo de curva de operación en la que se atraviesan diferentes zonas:

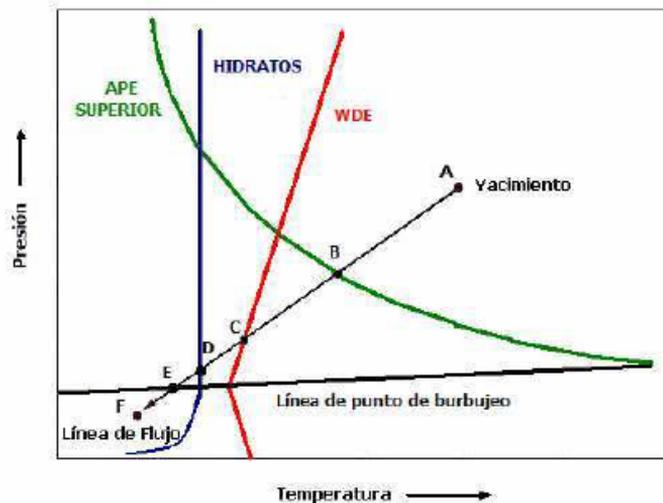


Figura IT.16. Evolución de la curva de flujo de un yacimiento (Amin, 2005).

En el caso de los asfaltenos, la caída de la temperatura y la presión provoca la precipitación de éstos (B) cuando se supera su envolvente de fases (APE superior). En el punto (C) se comenzarían a formar las parafinas y en el (D) los hidratos. Por debajo del punto de burbujeo (E), los hidrocarburos más ligeros se liberan formando una nueva fase, antes de eliminar el yacimiento y salir a la superficie en el punto (F).

La zona del diagrama en la que se produce un equilibrio de 2 fases se denomina envolvente (Leontaritis, 1996). Para obtener la envolvente de precipitación de asfaltenos (APE) se utiliza una celda PVT en la que se mide la transmitancia de una fuente de luz cercana al infrarrojo al atravesar la celda mientras se cambia su temperatura, presión o composición. Si hay sólidos precipitados o agregados, la luz se dispersa reduciéndose la transmitancia detectada por unos sensores de fibra óptica. Si se continúa bajando la presión o la temperatura, llega un punto en el que

hay una caída muy aguda en la energía de la luz infrarroja transmitida y que se corresponde con la separación de fases gaseosa de líquido (Hammami, 2000). El proceso de inestabilización de los asfaltenos puede ser totalmente reversible, pero no lo es en algún caso (Leontaritis, 1996).

1.7.2. Análisis de las propiedades químicas.

Otra forma de clasificar los crudos de petróleo es en función de sus propiedades químicas. En general, es posible agrupar los constituyentes del petróleo en cuatro grupos orgánicos: saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos. Este conjunto es conocido como S. A. R. A. Los asfaltenos constituyen lo que se conoce como la fracción más pesada y polar del crudo. El estudio de esta fracción se ha incrementado en los últimos años debido a los problemas que representan los asfaltenos en los procesos de producción y conversión (Delgado y Mullins, 2007).

Representando el crudo de petróleo como un continuo de compuestos de peso molecular y polaridad crecientes desde las parafinas hasta los asfaltenos, se puede determinar que los asfaltenos son los compuestos más polares y pesados (Figura IT.17.). Asimismo, cabe destacar que la pendiente de las zonas separadas como asfaltenos y resinas van a depender en gran medida de las condiciones en las que precipitan los asfaltenos.

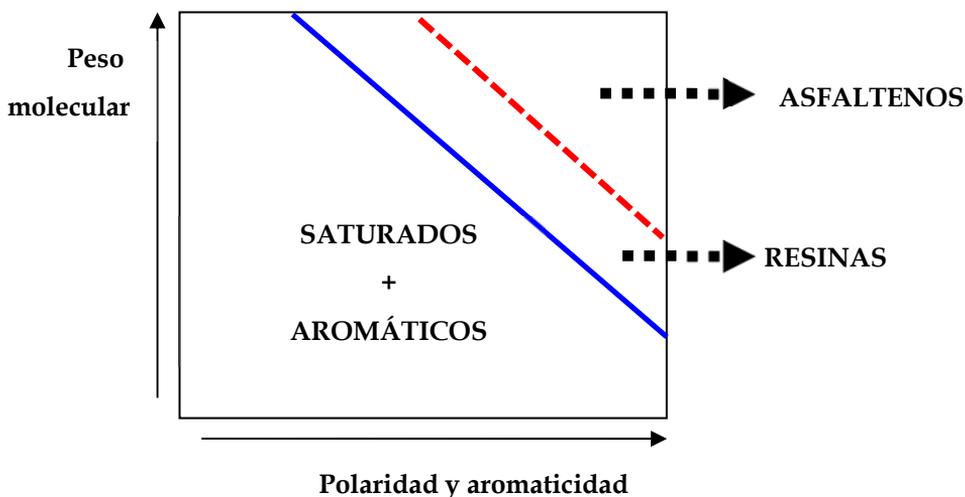


Figura IT. 17. Características de las fracciones de petróleo (Long, 1981).

Por ello, cobra vital importancia la determinación de unas buenas condiciones experimentales de precipitación en lo que se refiere a: tipo de precipitante, cantidad, temperatura, etc.

En la Figura IT.18. se presenta un método de laboratorio que se utiliza para cuantificar la fracción de asfaltenos presentes en una muestra de crudo. Esta técnica separa el crudo (petróleo tras eliminar los incondensables) en estos 4 grupos (S. A. R. A.) dependiendo de su solubilidad y polaridad (Mullins, 2007).



Figura IT.18. Esquema de realización de un análisis SARA.

No obstante, ha de señalarse que, al igual que ocurre a la hora de definir un método estándar para la separación de asfaltenos, no existe consenso acerca de cuál es el método más apropiado para la obtención de estas 4 familias. En la práctica, cada laboratorio usa un método propio. Ha habido diferentes intentos de normalización por parte de la ASTM, pero sin mucho éxito. Estos métodos han generado las normas: ASTM D-2007, 4124, o 2549, pero ninguna de ellas es específica de crudos completos. El grupo de aseguramiento de flujo de la Universidad Rey Juan Carlos (Robustillo, 2011) ha desarrollado una metodología propia que ha permitido la realización del análisis S. A. R. A. de los crudos muertos usados en este trabajo.

En este método los asfaltenos se separan de los otros componentes agregando un n-alcano, tal como n-heptano. De esta forma los asfaltenos precipitan y se separan

del resto de componentes (maltenos) que quedan en disolución. Esta etapa se denomina desasfaltado. Una vez retirados los asfaltenos, la fracción malténica se separa en saturados, aromáticos y resinas. Esto se consigue haciendo pasar la mezcla a través de una columna cromatográfica de sílice y alúmina en la que las diferentes familias que forman los maltenos se separan según su diferente afinidad por el disolvente, fase móvil, o la fase estacionaria. En este caso, los disolventes utilizados son: parafinas lineales para los saturados, tolueno para la extracción de los aromáticos, y una mezcla de tolueno y metanol para la última extracción de las resinas. Sin embargo, se pueden utilizar otros disolventes, siempre y cuando se provoque un aumento de la polaridad en cada paso.

2. Aseguramiento de flujo

El aseguramiento de flujo es una materia multidisciplinar que tiene como objeto principal el estudio del deterioro de las condiciones de operación de las tuberías y pozos debido a la corrosión y el taponamiento, por deposición de ceras, asfaltenos, hidratos o sales inorgánicas, con el objetivo final de asegurar una producción óptima e ininterrumpida de petróleo. Engloba etapas de toma de muestras y análisis en el laboratorio, que proporcionan la información necesaria para evaluar el riesgo de taponamiento, conociendo las propiedades de los compuestos orgánicos (ceras, asfaltenos e hidratos) y de las incrustaciones inorgánicas (Trick, 2005 y Whittaker, 2006).

El petróleo sale del yacimiento a través de diferentes etapas en las que se van reduciendo de forma progresiva su presión y temperatura, tal y como se mostraba en la Figura IT.15. El líquido final que abandona la última etapa de producción se denomina crudo muerto (STO, del inglés, *Stock Tank Oil*), es decir, el crudo sin su gas asociado. El STO se dirige mediante una red de transporte a su tratamiento primario, en el que es deshidratado y estabilizado, por eliminación del agua y de los compuestos más volátiles que contiene, respetivamente.

El crudo obtenido se lleva a una refinería en la que se procesa para obtener productos de alguna utilidad y de mayor valor añadido.

En estas diferentes etapas que recorre el crudo se pueden tener problemas derivados del aseguramiento de flujo, es decir, de la restricción del flujo por agregación, deposición y/o precipitación de algún elemento sólido que se inestabiliza en el seno del crudo de petróleo. La Figura IT.19. muestra las diferencias entre el flujo horizontal y vertical a la hora de tener problemas por deposición de sólidos. Representa las velocidades relativas de la fase líquida y gaseosa durante el proceso de extracción de crudo. Cuando la tubería es vertical, el flujo de gas y líquido en el proceso de explotación del yacimiento es anular, por lo que la deposición es uniforme en toda la superficie de la pared. En cambio, cuando la tubería es horizontal, en función de las velocidades relativas de ambas fases la deposición puede ser uniforme o selectiva en el lado inferior de contacto con el líquido.

En la Figura IT.15. se mostraba el orden en que los sólidos orgánicos se van formando al producirse la extracción del crudo desde las condiciones del yacimiento: asfaltenos, ceras y por último hidratos. Cuando el crudo abandona el yacimiento disminuye la presión y se produce un aumento del volumen molar, que desestabiliza los asfaltenos, que comienzan a agregarse y precipitar. En zonas superiores de la tubería, con valores menores de presión y temperatura comienza la precipitación de las ceras. Por último, se generan los hidratos de gas natural a bajas temperaturas y presiones altas; su origen son las redes cristalinas formadas en estas condiciones por la interacción del gas natural y el agua contenida en el yacimiento. No en todos los procesos se atraviesan todas las fases, sino que dependerá de las condiciones de pozo iniciales y de la curva de operación.

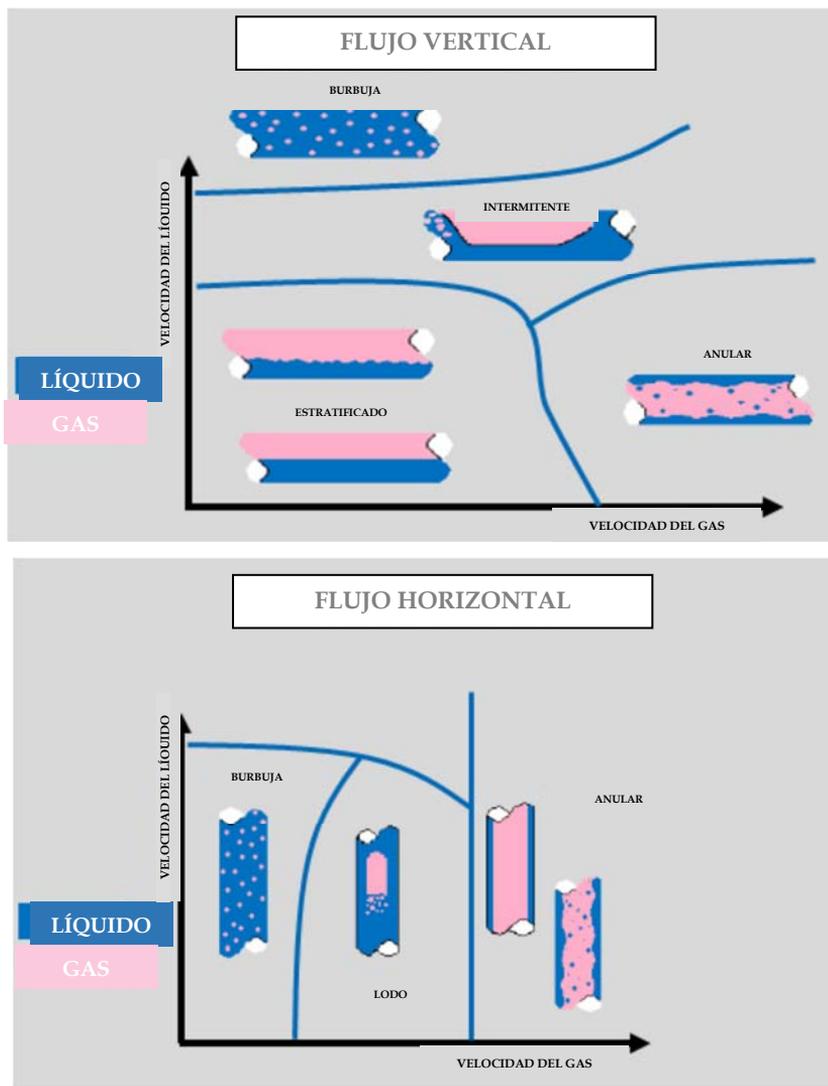


Figura IT.19. Flujos relativos de gas y líquido.

En la Figura IT.20. se muestran ejemplos de obstrucciones en tubería producidos por la deposición de estos sólidos. Mención aparte de las deposiciones orgánicas merecen las inorgánicas. El agua que acompaña al crudo bien sea porque esté en el yacimiento acompañando al crudo o bien porque es agua marina adicionada para mejorar su recuperación, lleva asociada la deposición de sales de calcio, bario y estroncio, consecuencia de la evaporación y cambio de estado del agua. Estas sales

se depositan en tuberías y equipos mecánicos reduciendo los flujos de crudo y provocando problemas de corrosión.

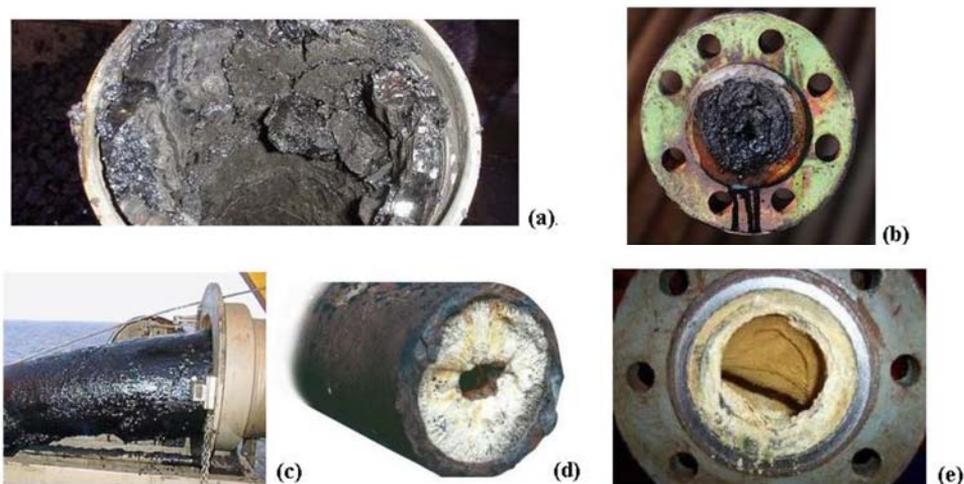


Figura IT.20. Obstrucciones de tuberías por deposiciones de sólidos: (a) Obstrucción de tubería por precipitación de asfaltenos. (b) y (c) Obstrucción por precipitación de parafinas. (d) y (e) Deposición de sales inorgánicas.

El problema de la precipitación de diferentes compuestos, especialmente los asfaltenos en crudos de petróleo, que constituyen el denominado “colesterol del petróleo”, lleva asociado unos elevados costes. La eliminación o reducción de los depósitos de asfaltenos en yacimientos y tuberías tiene un coste alrededor de los 0,5 millones de dólares para yacimientos terrestres y de unos 3 millones para yacimientos marinos de baja profundidad, siendo mayor el coste cuanto mayor sea la profundidad. No obstante, cabe resaltar que estos costes son mayores en caso de tener que parar la producción, lo que rondaría 1,2 millones de dólares diarios (ejemplo para una producción media de 40 millones de barriles diarios con un precio de 30 \$ por barril) (Creek, 2007).

Es por ello por lo que se vuelve vital el conocer las condiciones en las que se agregan y depositan los diferentes sólidos para desarrollar modelos de predicción de su deposición. Siempre que sea posible, la producción se debe mantener fuera de

las regiones donde se forman los sólidos (Ali, 2021). Si esto es imposible, se optará por aplicar diferentes medidas que eviten su deposición. Estas medidas pueden ser: medidas mecánicas (mediante extracciones periódicas), químicas (con la adición de aditivos inhibidores) o térmicas (aislamiento y calentamiento activo) (Calles, 2008).

Por tanto, en todas las fases de la industria petrolera se manifiesta, en mayor o menor grado, el fenómeno de la precipitación de sólidos, tanto durante la producción (Alimohammadi, 2019) y el transporte del crudo, como durante su procesamiento (Gharbi, 2017). El objetivo de los análisis en laboratorios y las operaciones de intervención en campos petroleros es ayudar a los productores a evitar o remediar la deposición de éstos.

Centrándose en los problemas de aseguramiento de flujo por precipitación de asfaltenos, en el campo petrolero, los asfaltenos son conocidos por obstruir los pozos, las líneas de flujo, las instalaciones de superficie y las formaciones del subsuelo. En la etapa de explotación de los pozos, el problema se presenta por la presencia de zonas de los yacimientos denominadas Tar-Mats, que contienen petróleo enriquecido con asfaltenos (20-60%). Estas zonas presentan una interfase entre el crudo y las discontinuidades geológicas, donde los asfaltenos pueden precipitar, ocasionando el taponamiento del yacimiento.

Durante la producción se generan variaciones de las propiedades de los fluidos, tales como cambios de presión, temperatura y composición, que pueden hacer precipitar a los asfaltenos. Los depósitos de gran espesor pueden producir la interrupción de la producción (Gafanhao, 2008).

De igual modo, durante el transporte, la precipitación de asfaltenos también constituye un factor crítico, ya que cualquier cambio de presión, velocidad, etc., puede hacer que los asfaltenos floculen y puedan precipitar en las tuberías, pudiendo incluso llegar a causar problemas en los sistemas de bombeo.

Además, ya en la refinería, por ejemplo, en los procesos de hidrotratamiento de crudos pesados, los asfaltenos pueden depositarse sobre las superficies catalíticas produciendo su desactivación (Gafanhao, 2008).

No obstante, la fracción pesada del petróleo, rica en asfaltenos, también posee utilidad práctica, tal como la de agentes inhibidores de la corrosión (Mullins, 2007).

3. Agregación de asfaltenos.

Como ya se ha comentado, por convenio, los asfaltenos son definidos como la fracción insoluble en n-heptano y soluble en tolueno, a sus respectivos puntos de ebullición a presión atmosférica (Calles, 2008).

En la Figura IT.21, se representa de una molécula de asfaleno de forma esquemática, que consiste en un núcleo aromático con cadenas alifáticas laterales.

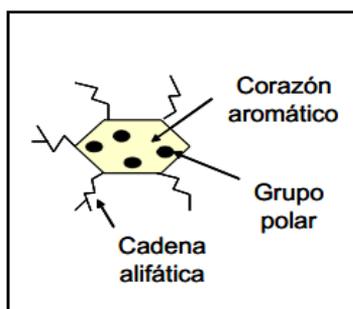


Figura IT.21. Representación esquemática de una molécula de asfaleno (Alayón, 2004).

Al hacer referencia a los asfaltenos se hace necesario considerar las resinas, ya que el comportamiento de los asfaltenos depende mucho de la presencia de éstas. Desde el punto de vista coloidal, los asfaltenos, las resinas y los alcanos forman un sistema estable. Los alcanos actúan como solventes, los asfaltenos como micelas y las resinas como estabilizadores (Gafanhao, 2008).

Las resinas comprenden aquella fracción que se solubiliza cuando el petróleo o bitumen se disuelve en un n-alcano, pero se adsorbe en un material activo superficialmente (como tierra de Fuller). Las resinas tienen un peso molecular alto (aunque inferior al de los asfaltenos). Su composición depende del precipitante empleado.

Yen y col. hacen una mención más específica de la función de éstas considerando que las resinas proveen una transición entre las fracciones polares (asfaltenos) y las no polares del petróleo, por lo tanto, previenen la acumulación de agregados polares que no pueden dispersarse en el crudo (Yen y col., 2000).

En la Figura IT.22., se representa de forma esquemática la estructura de una molécula de resina.

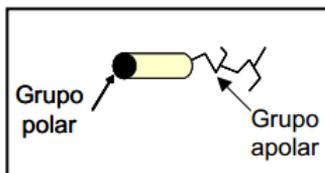


Figura IT.22. Representación esquemática de una molécula de resina (Alayón, 2004).

Con esta estructura se puede entender más fácilmente el proceso de precipitación. Se observa que la resina presenta dos partes diferenciadas, una polar y otra apolar. Dado que los asfaltenos son moléculas polares y con un núcleo aromático que les confiere una cierta distribución de carga, la parte polar se sitúa en la superficie del asfalteno y la cola apolar hacia la parte más alejada del mismo. De esta forma, las resinas se sitúan en torno a los asfaltenos estabilizándolos cuando cubren totalmente su superficie. La relación entre las resinas y los asfaltenos es vital para determinar la estabilidad de éstos últimos.

La precipitación comienza antes de que se alcance el punto de burbuja del crudo, debido a un aumento de volumen molar por la disminución de la presión en la tubería de extracción del crudo en el yacimiento. El incremento de volumen molar conduce a un enriquecimiento en parafinas ligeras capaces de romper las micelas e inestabilizar los asfaltenos (Almehaideb, 2004). El punto de inicio de precipitación, conocido como umbral de precipitación, es uno de los parámetros más importantes en el estudio de aseguramiento de flujo, ya que su determinación permite conocer cuáles son las condiciones en las que el crudo se vuelve inestable desde el punto de vista de la agregación. Una vez se sobrepasa el umbral, aumenta el porcentaje en

peso de asfaltenos inestables agregados hasta que el crudo alcanza su punto de burbuja. A partir de este punto, las parafinas más volátiles, pasan a la fase vapor, empobreciéndose la fase líquida que contiene los asfaltenos en éstas y, por tanto, redisolviéndose de nuevo parte de los asfaltenos. La redisolución ocurre hasta que se alcanza un nuevo punto crítico en el volumen molar relacionado con lo que se denomina umbral inferior de precipitación de asfaltenos, punto a partir del cual ya no se redisolven más asfaltenos. La Figura IT.23. recoge toda esta información de forma gráfica analizando la variación de precipitados en peso de asfaltenos estables en función de la presión.

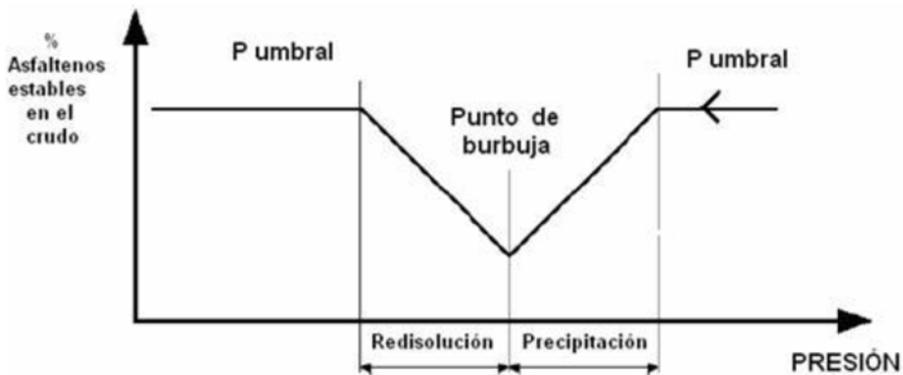


Figura IT.23. Mecanismo de inestabilización de asfaltenos desde el punto de vista de la presión.

Además de la presión, que es el principal factor que afecta a la estabilidad de los asfaltenos, otro efecto físico que afecta a la precipitación es la temperatura. Es el efecto más complejo y en el que existe mayor controversia entre los diversos investigadores. No obstante, ya existen estudios que evidencian como un aumento en la temperatura conduce a menores porcentajes de agregados y, por extensión, de precipitados de asfaltenos (Hu, 2001).

Sin embargo, el aumento de temperatura también conlleva una disminución de la viscosidad y, por ende, una mayor movilidad de los agregados, aumentando la probabilidad de colisión entre éstos y, a su vez, de que esa colisión sea efectiva y se

agreguen. En conclusión, el efecto de la temperatura conlleva a la variación de muchos parámetros dentro del crudo de petróleo, tanto a nivel químico como físico, por lo que habrá que tener en cuenta ambos efectos, físicos y químicos, debidos a la variación de temperatura en función del rango de trabajo.

3.1. Teorías de interacción.

Puesto que el crudo consiste en una mezcla de parafinas, compuestos aromáticos, resinas y asfaltenos, es posible considerar cada uno de los constituyentes de este sistema como una mezcla continua interaccionando con las demás.

El mecanismo de precipitación de los asfaltenos es complejo debido a la controversia que existe respecto a su naturaleza y al estado en que se encuentran dentro de la matriz de crudo. Existen dos teorías diferentes respecto a este tema.

- a) La primera considera que los asfaltenos se encuentran disueltos en el crudo en estado completamente líquido. En este caso la precipitación de los asfaltenos depende de las condiciones termodinámicas de temperatura, presión y composición (Alayón, 2004). Se considera que la precipitación de asfaltenos es un proceso termodinámicamente reversible (Firoozabadi, 2000 y Calles, 2008). A esta teoría se la denomina teoría de lo nanoagregados.
- b) La segunda considera a los asfaltenos partículas sólidas en suspensión coloidal en el crudo estabilizados por moléculas de resinas. Según esta teoría el proceso de precipitación se considera, lógicamente, irreversible. Esta particular aproximación emplea métodos que describen la precipitación de los asfaltenos como coloides. La precipitación ocurre como consecuencia de perturbaciones del equilibrio de las fuerzas estabilizadoras (Buenrostro-Gonzalez, 2004). A esta teoría se la denomina teoría micelar.

- o *Agregación fractal (FA)*

A partir de la teoría micelar surge la de FA, que es capaz de describir diversas situaciones, como la deposición orgánica, el mecanismo de crecimiento de agregados de compuestos orgánicos pesados, los aspectos geométricos de los agregados, la

distribución por tamaños de materiales orgánicos precipitados y la solubilidad de materiales orgánicos pesados en petróleo bajo la influencia de disolventes miscibles. El grado de solubilidad de los asfaltenos en el crudo depende del efecto peptizador de las resinas con respecto a los asfaltenos, así como de la concentración de resina en la disolución.

Las propiedades peptizadoras de las resinas están estrechamente relacionadas con las propiedades superficiales de las partículas asfálticas. Debido a estas propiedades superficiales, un aumento en la superficie requerirá el empleo de cierta energía. Esta se denomina energía libre superficial. Puesto que la superficie de los asfaltenos se encuentra en un estado de mayor energía libre con respecto a la de la solución en la que se encuentran (el petróleo), existe una tendencia espontánea de los asfaltenos a reducir su superficie al valor mínimo. De hecho, todos los sistemas coloidales tienden a la floculación espontánea y a la precipitación, excepto que esto se prevenga mediante factores estabilizadores (Buckley, 1998). El proceso de floculación, afectado por la colisión de partículas, está asistido por el desplazamiento térmico de moléculas del medio de dispersión.

Para poder determinar correctamente el fenómeno de precipitación de los asfaltenos, el modelo debe tener en cuenta:

- El papel que desempeña la concentración de resina en el mecanismo de precipitación, así como su efecto en el proceso de agregación coloidal de las partículas orgánicas pesadas bajo la influencia de disolventes miscibles.
- La distribución de tamaños de crecimiento de las agrupaciones de partículas orgánicas pesadas empleando la teoría cinética de agregación.
- Determinación del umbral de precipitación de estos compuestos orgánicos pesados, distribución por tamaños y compuestos orgánicos pesados precipitados y que permanecen disueltos bajo cambios de presión, temperatura y composición (Speight, 2004).

En la Figura IT.24., se muestran los mecanismos relacionados con la inestabilización de los asfaltenos según el modelo micelar de agregación fractal.

Se cree que los asfaltenos se encuentran en suspensión coloidal en el petróleo, recubiertos por las resinas formando una micela (Figura.IT.24.a). Las resinas son las responsables de mantener separados a los asfaltenos permaneciendo el sistema estable, debido a que la fuerza de repulsión electrostática es mayor que la fuerza de atracción de Van der Waals. Los asfaltenos precipitarían en condiciones normales, de no ser por la presencia de esta capa estabilizante de resinas que los rodea (Speight, 2004 y Alayón, 2004).

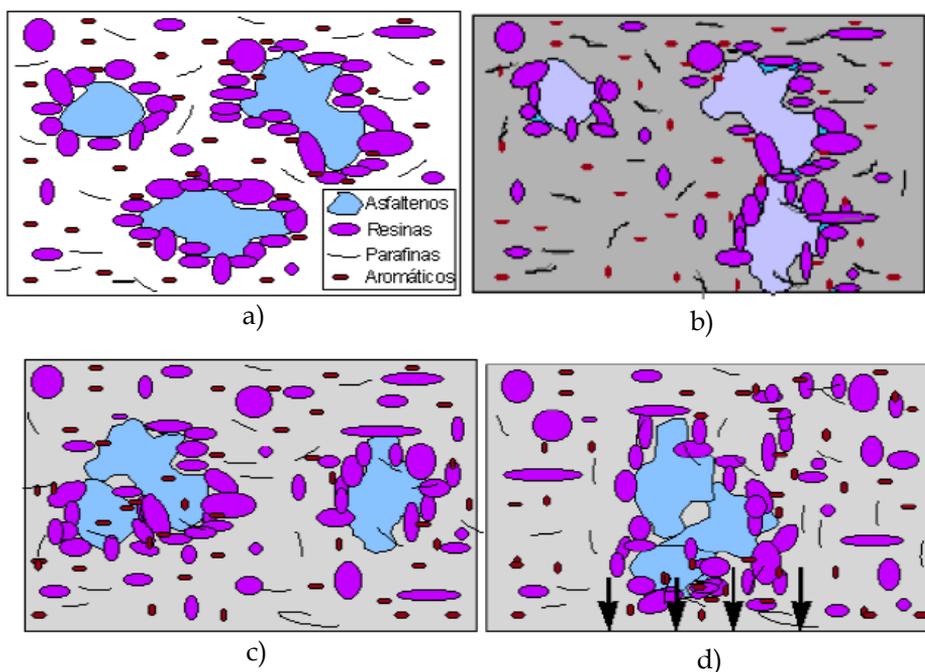


Figura IT.24. Teoría de agregación y precipitación fractal. a) Micelas asfalteno/resina; b) adición de una n-parafina desestabilizadora; c) agregación de asfaltenos; d) precipitación de asfaltenos.

Esta micela tiene un carácter menos aromático que el asfalteno y, cuando se le añade al crudo un disolvente orgánico parafínico como el n-heptano, por ejemplo, este provoca un cambio en la concentración de moléculas de resina (Figura.IT.24.b). El n-heptano diluye la cubierta micelar ocasionando la precipitación de los asfaltenos ya que algunas resinas abandonan la micela, alterando la estabilidad de

las partículas asfálticas suspendidas en el crudo y causando la debilitación de las fuerzas repulsivas. Esto conduce a una interacción mutua entre moléculas de asfaltenos libres de resina que quedarán pegadas, formando un cúmulo asfáltico que podrá unirse a otras partículas individuales o a agregados asfálticos presentes en el crudo produciéndose lo que se conoce como agregación (Figura.IT.24.c), pudiendo ocasionar su precipitación (Figura.IT.24.d) en el seno del crudo (Buenrostro-Gonzalez, 2004).

La precipitación de estas moléculas también depende de la estabilidad coloidal entre la fase dispersa (asfaltenos y resinas) y la fase continua (maltenos), puesto que según esta teoría se acepta el hecho de que el petróleo constituye un sistema coloidal conformado por multiplicidad de componentes (Andersen, 1999).

El poder solvente de las resinas determina la estabilidad de los asfaltenos en el crudo, ya que estas poseen estructuras similares a la de los asfaltenos, pero tienen un menor tamaño y una proporción mayor de cadenas parafínicas-anillos aromáticos (Buenrostro-Gonzalez, 2004 y Alayón, 2004).

En la Figura IT.25. resume el comportamiento de los asfaltenos en su proceso de agregación en función de la concentración de estos en el medio en que se encuentren. Se observa cómo los asfaltenos pueden interactuar encontrándose disueltos en un solvente como tolueno o en su crudo original estabilizados (línea morada), o con los asfaltenos en su crudo original desestabilizados (línea naranja). De esta forma, el comportamiento de aglomeración es distinto según las condiciones de trabajo. Una forma de explicar el comportamiento de la aglomeración es con el incremento de la concentración de asfaltenos. A concentraciones bajas (menos de 100 mg/L) se observan moléculas individuales. Al aumentar la concentración las moléculas se aglutinan de dos en dos, y luego en números mayores. Una vez se sobrepasan los 100 mg/L, las moléculas forman nanoagregados prácticamente esféricos de ocho a diez moléculas apiladas. Con niveles de concentración más altos (5.000 mg/L), estos nanoagregados forman grupos, interactuando con las cadenas de alcanos de grupos vecinos. Estos grupos permanecen en suspensión coloidal estable hasta que la

concentración alcanza 10.000 mg/L. La estabilidad puede continuar hasta concentraciones aún más altas para el petróleo, donde los grupos forman una red viscoelástica. Sin embargo, en tolueno las concentraciones altas hacen que los grupos de asfaltenos floculen y precipiten.

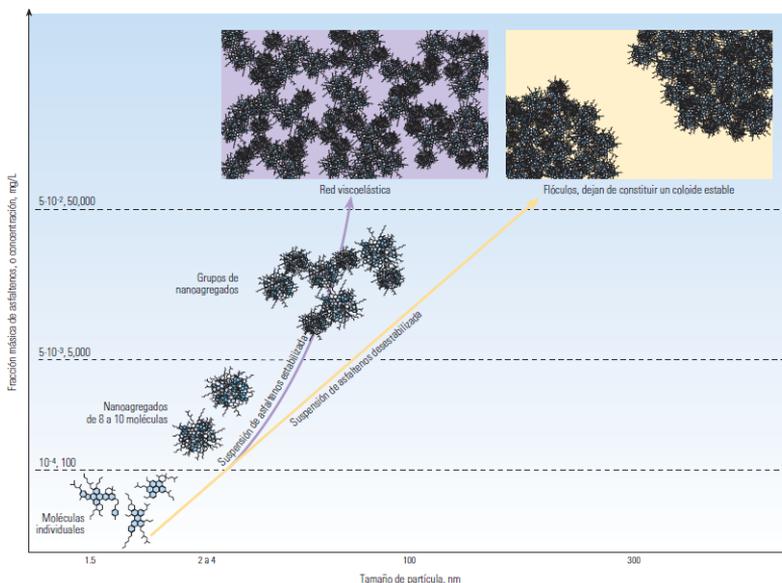


Figura IT.25. Comportamiento de aglomeración de los asfaltenos en laboratorio.

3.2. Variables que afectan a la precipitación.

Los parámetros que influyen en la precipitación de los asfaltenos son principalmente la composición del crudo, la presión y la temperatura. La modificación de cualquiera de ellos provoca la inestabilidad del sistema (Delgado, 2006).

- **Composición del crudo:** se debe distinguir entre el fenómeno real que se da en el yacimiento donde afectan las características y concentración de asfaltenos y resinas, y el producido en el laboratorio, donde además influyen la naturaleza de los componentes del petróleo excluyendo a los asfaltenos y la proporción y tipo de precipitante utilizado.

La dilución del crudo en un n-alcano produce un crecimiento de la afinidad entre los componentes del crudo (excluyendo los asfaltenos) y

las resinas. Esto rompe el equilibrio del sistema estable asfaltenos/maltenos, por lo que los asfaltenos se inestabilizan.

Como se observa en la Figura IT.26., la cantidad de precipitado se incrementa cuando disminuye el número de átomos de carbono del agente precipitante y que, a partir del n-heptano, la cantidad precipitada presenta muy poca diferencia con la producida por los alcanos más pesados, lo cual indica que es el n-heptano para precipitar los componentes más polares y más insolubles del crudo. Este hecho es el que justifica la definición convencional de asfalteno.

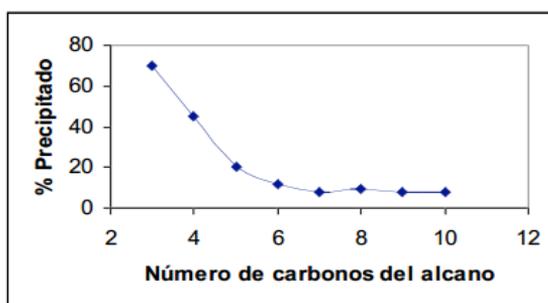


Figura IT.26. Efecto del número de carbonos del agente precipitante sobre la cantidad de compuestos insolubles (Delgado, 2006).

Además, como se muestra en la Figura IT.27., se sabe que la precipitación de asfaltenos aumenta sustancialmente con el aumento de la relación alcano/crudo.

La cantidad de asfaltenos precipitados también está influida por la relación resinas/asfaltenos, ya que cuanto mayor es ésta, mayor es la estabilidad de los asfaltenos y como consecuencia la precipitación es menor. Sin embargo, si este parámetro es demasiado elevado aparecen problemas de precipitación de resinas.

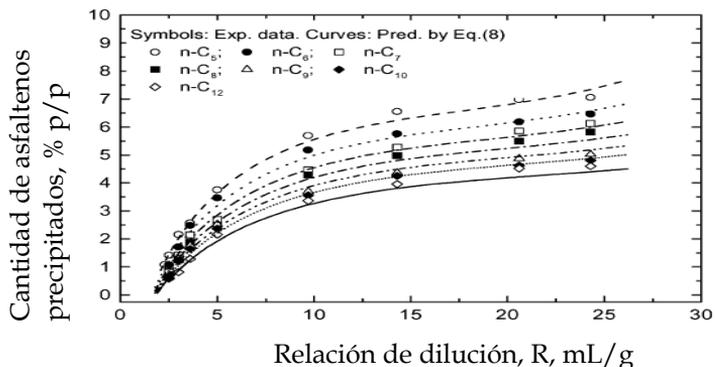


Figura IT-27. Precipitación de asfaltenos con distintos solventes. a 20°C (curvas de superior a inferior: n-C₅, n-C₆, n-C₇, n-C₈, n-C₉, n-C₁₀, n-C₁₂) (Andersen, 2001).

De forma análoga, cuanto mayor sea la aromaticidad del crudo mayor será la tendencia de los asfaltenos a permanecer sin precipitar. Esto se debe a que el núcleo de los asfaltenos lo constituyen compuestos aromáticos y al estar rodeados de compuestos de naturaleza similar, aumenta su estabilidad.

Por último, la presencia de heteroátomos en las moléculas de asfaltenos también influye en la precipitación de asfaltenos. Cuanto mayor sea la presencia de éstos, mayor es la polaridad de resinas y asfaltenos, y mayor serán las interacciones entre ellos, y, por tanto, la fuerza de este enlace. De este modo, se proporciona estabilidad a las moléculas de asfaltenos (Ashoori, 2017).

Por tanto, no todos los crudos presentan los mismos problemas de precipitación de asfaltenos. La Figura IT.28. muestra como los crudos pesados, con altos contenidos en resinas y asfaltenos se consideran estables y generan menos problemas de obstrucción por precipitación. Sin embargo, al contrario de lo que se podría pensar, éstos serán más importantes en crudos ligeros, con gran porcentaje de parafinas y de baja relación resina/asfalteno, que se consideran inestables, por tanto, la

precipitación se da en mayor medida. En resumen, la presencia de asfaltenos en los crudos no es sinónimo de problemas de agregación y deposición, sino que dependerá de la relación con el resto de los compuestos que formen el crudo (Merino-García, 2006).

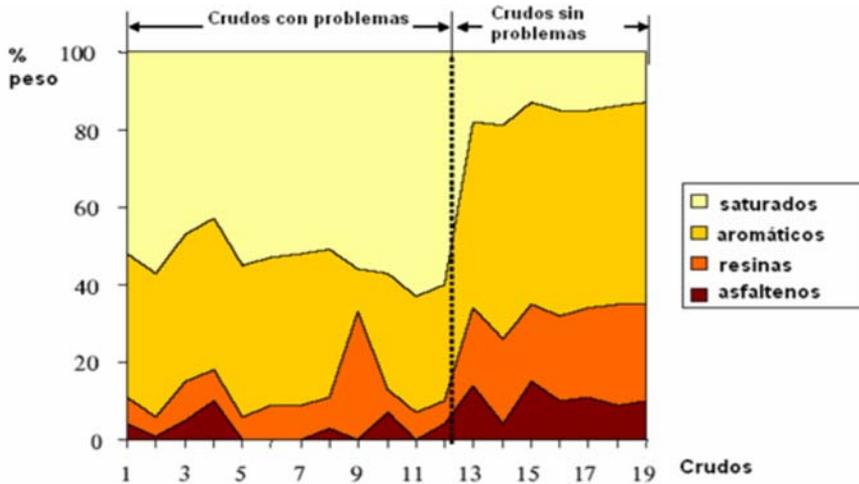


Figura IT.28. Estabilidad de los crudos en función del análisis SARA (Merino-García, 2006).

- **Temperatura:** el efecto de la temperatura aún se encuentra en estudio, ya que no siempre influye del mismo modo. Por un lado, al disminuir la temperatura disminuye la solubilidad de los componentes del crudo, tales como resinas, maltenos, etc., sin considerar los asfaltenos. Esto genera la desestabilización de agregados de resinas- asfaltenos, dando lugar a la precipitación. Sin embargo, por otro lado, al aumentar la temperatura, disminuye la viscosidad del crudo, provocando una mayor movilidad de los agregados, aumentando la probabilidad de colisión entre éstos y facilitando así su agregación y deposición.

Se ha demostrado que el efecto de la temperatura depende de si el crudo es estable o inestable. Por tanto, se ha de hacer un gran esfuerzo para determinar cómo afecta la temperatura, ya que se ha comprobado experimentalmente que depende de las características propias del crudo.

- ***Presión:*** en condiciones isothermas, la disminución de la presión se asocia con la disminución de la densidad del fluido y, por tanto, la disminución de la solubilidad entre las diferentes fases. La separación entre las moléculas de resinas y asfaltenos es mayor a densidades bajas, resultando menos interacciones entre éstas (Abutaqiya, 2020). Sin embargo, la distancia entre los agregados resina-asfaltenos es menor, lo que posibilita la floculación de grandes cúmulos y su consiguiente precipitación (Delgado, 2006 y Gafanhao, 2008).

Otros factores que también pueden afectar a la precipitación de asfaltenos son los eléctricos, mecánicos y la presencia de sólidos en suspensión.

- ***Factores eléctricos:*** los asfaltenos presentan una carga eléctrica que estabiliza los agregados resinas-asfaltenos. Si un campo eléctrico externo interactúa con estas cargas puede causar la desestabilización de estos agregados.
- ***Factores mecánicos:*** la fricción, cizallamientos, cambios bruscos de dirección y velocidad por efectos de bombeo pueden causar también la precipitación por impactación.
- ***Presencia de sólidos en suspensión:*** puede ocasionar la floculación, puesto que pueden actuar como núcleos donde se adhieren los coloides, aumentando progresivamente el tamaño de los agregados (Gafanhao, 2008).

3.3. Modelos de precipitación.

Tradicionalmente se han propuesto varios modelos de precipitación relacionados con las teorías de interacción. Se basan en la mecánica estadística de las partículas (monómeros y polímeros) disueltos o en suspensión en el crudo (Speight, 2004 y Alayón, 2004). Mediante una combinación de los dos modelos se pueden predecir los problemas de interacción entre la fracción malténica y los asfaltenos que pueden ocurrir en la producción y procesado del crudo (Hussamm, 2004).

A la hora de abordar el tratamiento de la precipitación de los asfaltenos, se pueden de emplear los principios termodinámicos de mezclas multicomponentes y equilibrio de fases, la teoría de mezclas continuas, la teoría de mecánica estadística de disoluciones de monómeros y polímeros o la teoría cinética de agregación fractal, que son utilizadas para predecir y analizar el umbral y la cantidad de deposición orgánica de crudos de petróleo.

A continuación, se describen las teorías más usadas para definir el umbral de precipitación de los asfaltenos.

- Termodinámica continua (CT).

El grado de dispersión de los compuestos orgánicos en el petróleo depende de la composición química de éste. La relación entre moléculas polares y no polares y la relación entre las de bajo y alto peso molecular de una mezcla compleja como el petróleo son los factores principales para mantener la solubilidad mutua. La adición de disolventes miscibles altera esta relación. Así las moléculas pesadas o polares se separan de la mezcla en forma de otra fase líquida o como un sólido precipitado. Los enlaces de hidrógeno y los segmentos de azufre y/o nitrógeno contenidos debido a las moléculas separadas pueden comenzar a agregarse (o polimerizar) y, como resultado, se produce un precipitado orgánico insoluble en la fase líquida. Para predecir el comportamiento de los compuestos orgánicos pesados, se puede asumir que sus propiedades dependen de su peso molecular.

Para el cálculo del equilibrio de fases se tiene que cumplir la condición de equilibrio químico. Esto quiere decir que el potencial químico de cada fracción orgánica pesada en la fase líquida, μ^L , debe ser igual a su potencial químico en la fase sólida, μ^S (Desideroio y Firoozabadi, 2004).

$$\mu_i^S = \mu_i^L; \quad i = 1, 2, 3, \dots \quad [\text{IT.7.}]$$

- Modelo estérico coloidal (SC)

Se asume que los asfaltenos se encuentran en el crudo como partículas suspendidas. Se considera que esto se debe a las resinas que se encuentran adsorbidas en la superficie de los asfaltenos y los mantienen a flote debido a las

fuerzas de repulsión entre las resinas adsorbidas en la superficie macromolecular de los asfaltenos y las que se encuentran en solución.

La estabilidad de esta suspensión se considera una función de la concentración de resina en disolución, de la fracción de poros de la superficie del asfalteno ocupada por moléculas de resina y las condiciones de equilibrio entre las resinas que se encuentran en la superficie y las que están en la disolución (Buenrostro-González, 2004 y Calles, 2008).

De acuerdo con la termodinámica, una condición necesaria para el equilibrio químico entre dos fases es que el potencial químico de cada componente en ambas fases debe ser el mismo.

$$\mu_{\text{resina}}^{\text{asfalteno}} = \mu_{\text{resina}}^{\text{crudo}} \quad [\text{IT.8.}]$$

El modelo SC requiere:

- Cálculo del potencial químico de la resina basado en la teoría estadística mecánica de disoluciones poliméricas.
- Estudios relacionados con la adsorción de la resina en la superficie de los asfaltenos y medición de las constantes de Langmuir.
- Cálculo de las corrientes de potencia generadas durante el flujo de partículas asfálticas cargadas.
- Desarrollo y uso de los modelos de agregación y coloidal para la estimación de la cantidad de asfaltenos que se agregarán o flocularán irreversiblemente (Speight, 2004).

La cantidad de resinas adsorbidas es, en primer lugar, función de su concentración en la fase líquida de forma que, para un sistema dado, un cambio en la concentración de resinas en el crudo provocará que la cantidad de resinas en la superficie también varíe, pudiéndose originar la precipitación de los asfaltenos a los que aíslan superficialmente (Alayón, 2004).

Los experimentos de laboratorio para determinar la deposición de asfaltenos no son habitualmente realizados en las condiciones de los pozos. Para mejorar la

compresión del comportamiento de los asfaltenos al atravesar las distintas condiciones del medio en su camino hacia la superficie, se han elaborado modelos que tratan de reflejar fielmente las observaciones experimentales en la precipitación y deposición de asfaltenos. Estos modelos se pueden dividir en cuatro grupos: (Delgado, 2006) y permiten determinar la curva de precipitación o de agregación de asfaltenos.

- **Modelos de solubilidad:** se basan en la teoría de Flory-Huggins y describen la estabilidad de los asfaltenos en términos de equilibrio reversible en solución mediante ecuaciones de estado como la de Soave y la termodinámica de los polímeros en disolución. Esta modelización fue fácil de realizar, pero no reproducía el comportamiento observado experimentalmente. Desde entonces, numerosos autores han elaborado mejoras, principalmente en el cálculo de los parámetros de solubilidad de los asfaltenos y en la caracterización de fracciones pesadas en crudos. En la propuesta original se calculaba el equilibrio líquido-vapor para determinar las propiedades de la fase líquida; luego se llevaba a cabo el cálculo del equilibrio líquido-líquido (tratando los asfaltenos como pseudolíquidos), suponiendo que no hay influencia de los precipitados en el equilibrio líquido-vapor calculado anteriormente. Más tarde, se tiene en cuenta el efecto de la precipitación de asfaltenos en la fase gas, y realizó el cálculo de un equilibrio trifásico (Kawanaki, 1991). Trabajos del año 1995 ampliaron el método para incluir soluciones poliméricas (Cimino, 1995). El modelo más reciente puede conducir a una buena representación del comportamiento de los asfaltenos, pero no puede estimar con precisión la precipitación de asfaltenos en fluidos con composiciones diferentes a las calibradas.
- **Modelos de sólidos:** Los modelos de sólidos tratan el precipitado de asfaltenos de forma individual, los componentes de la fase sólida residen en un fluido cuyas fases se modelan usando una ecuación de estado cúbica. El modelo de sólidos puede requerir muchos parámetros

empíricos y puestas a punto de procedimientos experimentales para determinarlos. Un modelo de sólidos asume que las fracciones pesadas del crudo se pueden dividir en componentes precipitados y no precipitados (Chung, 1991). Los componentes precipitados son tomados como asfaltenos.

Este modelo es fácil de poner en práctica, pero también requiere datos experimentales para determinar los parámetros clave. En otro modelo de sólidos, los asfaltenos son considerados como pseudocomponentes y el resto de los compuestos como disolvente (Chung, 1991). El método es sencillo, y permite el cálculo directo de solubilidad de asfaltenos, pero no incluye los efectos de la presión que son especialmente importantes en la deposición de asfaltenos.

- ***Modelo termodinámico coloidal***: se fundamenta en el potencial químico de las resinas y la teoría de polímeros en solución, en la adsorción de las resinas según la isoterma de Langmuir y en fenómenos electrocinéticos durante la precipitación. Supone que los asfaltenos son partículas dispersas en el crudo en suspensión coloidal, estabilizados por resinas adsorbidas en su superficie. Se basa en la termodinámica estadística y en la ciencia de los coloides.
- ***Modelos termodinámicos de micelización***: se asume que las moléculas de los asfaltenos forman micelas rodeadas por resinas adsorbidas en la superficie de los agregados. Se usa el principio de la minimización de la energía libre de Gibbs para determinar la estructura y la concentración de las micelas. Permite calcular el tamaño de las micelas de asfaltenos.
- ***El modelo*** desarrollado para la precipitación de asfaltenos por ***DBR*** es un modelo de asociación de ecuaciones de estado (Du, 2004). Este modelo se compone de cuatro supuestos principales:
 1. Las moléculas de asfaltenos existen principalmente como monómeros en el crudo y como agregados en un estado asociado en la fase de precipitado.

2. La asociación de asfaltenos lleva a la precipitación de estos.
3. Los propios procesos de precipitación de asfaltenos son termodinámicamente reversibles.
4. La fase de asfaltenos precipitados es una fase pseudolíquida.

Este modelo combina términos que describen efectos químicos y físicos de la asociación de moléculas de asfaltenos. Requiere el peso molecular, el tamaño molecular y la interacción energética de cada componente (Mullins, 2007).

3.4. Determinación del umbral de precipitación.

Como ya se ha comentado, el umbral de precipitación es el punto en el cual los asfaltenos dejan de ser solubles en el crudo y comienzan a precipitar. Desde el punto de vista del aseguramiento de flujo es muy importante poder determinar y evaluar este punto, para de este modo estimar el momento en que se comenzarán a tener problemas de flujo por la deposición de asfaltenos.

En la bibliografía se usan diferentes métodos instrumentales para determinar el punto de precipitación de los asfaltenos (Shadman, 2017), siendo los más utilizados los métodos ópticos. No obstante, existe un método de gran sencillez para determinar este punto, denominado el método de la mancha. Consiste en determinar la cantidad mínima de alcano necesario para provocar la floculación de los asfaltenos en un crudo previamente diluido con xileno. Se añaden poco a poco distintas cantidades de alcano y se observa la mancha producida por una gota depositada sobre un papel de filtro. Si los asfaltenos están disueltos, la mancha es de color uniforme, si por el contrario la mancha muestra una aureola central más oscura se debe a la floculación de los asfaltenos. Este método presenta el inconveniente de que es una técnica un tanto subjetiva, ya que la determinación de la presencia de la aureola más oscura depende del observador y, por tanto, no permite una buena reproducibilidad de los resultados.

Otros métodos más complejos para la detección del umbral son la observación con un microscopio, medidas de conductividad eléctrica y viscosidad, la detección

mediante un “flow loop” de precipitación de asfaltenos dotado de filtro y el de detección mediante la reflectancia de un haz láser (FBRLM).

La microscopía detecta el comienzo de la agregación al aumentar la relación n-alcano/crudo, ya que una vez se alcanza el umbral, se comienza a ver de forma directa los agregados. Esta técnica óptica es muy común y se puede combinar con la detección capilar para pasar de la detección estática a la dinámica. Es una de las pocas técnicas, junto con el láser, que permite ver la evolución de los agregados en función del tiempo. La Figura IT.29. recoge dos experimentos de distintas relaciones n-heptano/crudo, y su evolución temporal, ya que esta técnica refleja la gran influencia de la variable tiempo en la detección del umbral de asfaltenos.

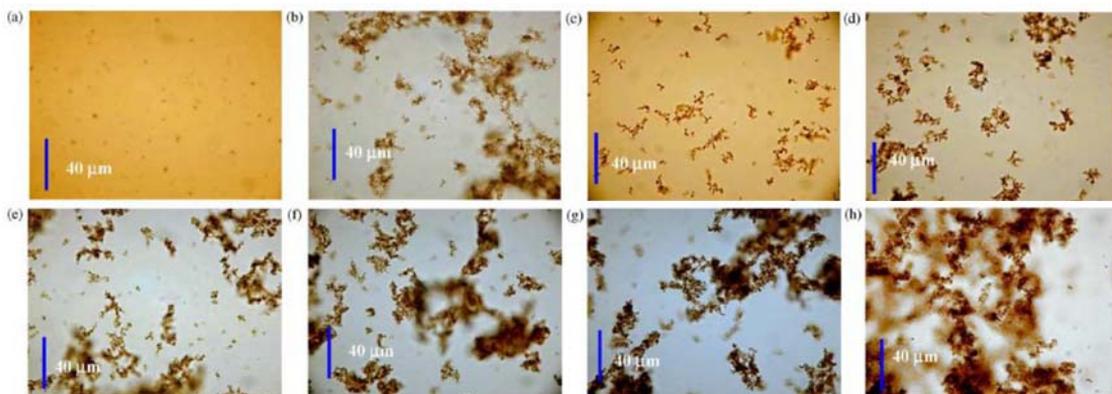


Figura IT.29. detección del umbral mediante microscopía. (a)-(d) corresponden a las observaciones de una relación n-heptano/crudo de 1.81, y de (e)-(h) con una relación de 2.4.

Los tiempos de medida son: 0, 1, 2, 24h.

La determinación dinámica del umbral se puede realizar también mediante las técnicas de “flow loop” o el FBRLM, y parecen ser las más adecuadas ya que se tiene el crudo en continuo movimiento.

La detección mediante un “flow loop” consiste en la introducción de una muestra de crudo y hacerla circular por una serie de tuberías y filtros. A continuación, se añade el n-alcano y con la formación de asfaltenos, aumenta la viscosidad. Cuando los asfaltenos comienzan a precipitar los sólidos se acumulan en

el filtro y la presión antes del filtro se incrementa. Por tanto, el umbral se alcanza cuando existe un aumento en la diferencia de presión antes y después del filtro.

Por otro lado, se puede determinar el umbral mediante la reflectancia de un haz de luz láser. El fundamento de este método consiste en provocar la precipitación de los asfaltenos añadiendo cantidades creciente de un n-alcano al crudo. La mezcla se encontrará introducida en un reactor, con temperatura y agitación controladas, y donde se sumerge una sonda de radiación láser. Cuando se alcance el volumen umbral de n-alcano, los asfaltenos comenzarán a agregarse y precipitar. El haz de luz láser al encontrarse con las partículas es reflejado, señal que se registra en el equipo. De este modo, las duraciones de esas reflexiones proporcionan una distribución de tamaños de cuerda, convertibles a partículas. Por tanto, el umbral se identifica como la relación n-alcano/crudo a la que comienza a aparecer una distribución de tamaños clara.

La técnica de FBRLM ha resultado muy eficaz en este trabajo, tanto para analizar el comportamiento cinético de agregación de asfaltenos cerca del umbral, así como la cantidad de sólidos precipitados y proporcionar una idea de su geometría. Se empleará este equipo para estudiar el proceso de precipitación de asfaltenos y la determinación de los umbrales y, de este modo, poder predecir y evitar la posible formación de asfaltenos durante la extracción y procesado del crudo, lo que derivará en grandes ventajas económicas y técnicas.

Como conclusión, la combinación de estos métodos de detección con los modelos matemáticos descritos anteriormente tiene como finalidad la predicción de los posibles problemas de agregación de asfaltenos y la influencia del empleo de aditivos en el umbral, permitiendo reducir al mínimo las operaciones de remediación química o física.

3.5. Índice de estabilidad

El número de separación del crudo se obtiene a partir del análisis de determinación del umbral de precipitación. Se mide en laboratorio o en el

yacimiento como la facilidad de separación de los asfaltenos contenidos en la fase soluble en tolueno del crudo por la adición de n-heptano (Wu, 2000).

El procedimiento de medida es el siguiente:

1. Se diluyen 15 mL de crudo en tolueno en una relación volumétrica que se encuentra tabulada en función del crudo a diluir en un bote de cristal con tapa de 250 mL. Esta mezcla se agita vigorosamente. Se introduce en la mezcla un imán y se coloca en un agitador magnético y se agita durante un tiempo de 1 a 3 horas.
2. Se enciende el aparato de medida. Este aparato es un dispositivo de barrido óptico que mide la transmitancia cada 0,04 mm. Durante la medida, el intervalo de tiempo entre cada barrido debe ser de 60 segundos a 15 minutos.
3. Mediante una probeta se trasvasan 23 mL de n-C₇ a un bote de cristal. A esto se le añade con una pipeta 2 mL de la mezcla crudo/tolueno preparada en el primer paso y se agita con fuerza durante 6 segundos.
4. Con una pipeta se introducen 7 mL de la mezcla crudo-heptano-tolueno, se introducen en un vial de cristal y se cierra la tapa.
5. Inmediatamente se coloca el vial cerrado en el instrumento de medida a temperatura ambiente y se comienza a medir la transmitancia.
6. Una vez terminada la medición se retira el vial del dispositivo óptico de barrido y se limpia con tolueno bajo una campana extractora.

El número de separación se calcula a partir de la transmitancia mediante la ecuación de cálculo de la desviación estándar.

$$\text{Número de separación} = \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(X_i - X_T)^2}{n-1}} \quad [\text{IT.9}]$$

Donde:

X_i es la transmitancia media cada 60 segundos.

X_T es la transmitancia media de X_i ($X_T = X_1 + X_2 + \dots + X_n / n$).

n es el número de medidas tomadas.

Un valor bajo del número de estabilidad indica que el crudo posee una alta estabilidad de reserva. Cuando el número de separación se encuentra entre 0 y 5, se puede considerar que la estabilidad de reserva del crudo es alta y los asfaltenos no tienden a flocular. Si el número de separación se encuentra entre 5 y 10, la estabilidad de reserva es baja. Sin embargo, los asfaltenos no floculan mientras el crudo no se encuentre bajo condiciones inadecuadas, así como almacenamiento o calentamiento.

La Figura IT.30. muestra la probabilidad de precipitación de los asfaltenos de un crudo en función del número de separación.

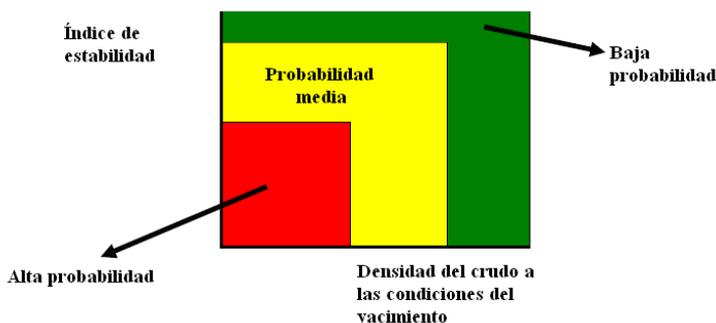


Figura IT.30: Número de separación vs. densidad del crudo.

3.6. Técnicas de prevención.

Existen cuatro posibles soluciones para mantener el flujo de crudo evitando la precipitación de asfaltenos, a saber: extracción mecánica, técnicas de ultrasonido, extracción de los asfaltenos con disolventes y empleo de aditivos para la inhibición de la precipitación o dispersantes.

1. La extracción mecánica consiste en la eliminación directa de los asfaltenos ya precipitados y depositados en las tuberías, habiendo formado un "tapón" que impide la extracción del crudo de petróleo. Por lo general se utilizan pequeños taladros denominados "topillos" que son

introducidos en la tubería, recorriéndola hasta el punto obstruido y desmenuzándolo para poder seguir con la extracción.

2. En cuanto a las técnicas de ultrasonido, todavía se encuentran en fase experimental, ya que, a pesar de ser efectivas desde el punto de la reducción del tamaño de los agregados, sigue generando dudas en cuanto a cómo aplicarlos y su efectividad real, ya que no consigue redisolverlos en el medio de partida.
3. En cuanto a su extracción con disolventes, puede parecer el método más sencillo. Sin embargo, los disolventes utilizados son inflamables, cancerígenos, contaminantes para el medio ambiente y, además, empeorarían la calidad del crudo para sus posteriores tratamientos en refino, por lo que aun aumentando el ratio de extracción de crudo, supondrá unos peores productos extraídos del mismo (Rocha, 2006).
4. El uso de aditivos para la inhibición de la precipitación de asfaltenos es, tal vez, el método más rápido y eficaz, así como objeto de estudio de la presente memoria. Su mayor complejidad reside en la gran cantidad de compuestos que favorecen la inhibición de la precipitación de asfaltenos (Madhi, 2018), pero, el factor realmente limitante de este método, es que cada crudo requiere de un aditivo específico debido a la gran variedad de propiedades, tanto físicas como químicas, que existen entre los distintos crudos de petróleo (Melendez-Alvarez, 2016).

Como medida alternativa y de seguridad para mantener el flujo de crudo, se puede llevar a cabo el empleo de dos tuberías en paralelo, que no es más que una solución parcial al problema, ya que su finalidad consiste en la producción sin descanso. Esto se traduce en el empleo de una de las tuberías hasta que se comiencen a generar los problemas por cualquier tipo de deposición. Mientras se soluciona este problema por cualquiera de las vías anteriores, la producción no se detiene, ya que se utiliza la otra tubería.

Focalizando la atención en los aditivos, son un método de fácil aplicación y económico. Su estudio se basa bien en la inhibición de la agregación por sustitución de las resinas que forman la micela, ya definida por Pfeiffer en 1939, o bien en la dispersión de asfaltenos. Estos aditivos son agentes anfifílicos (al igual que las resinas), por ello, la inhibición será mayor cuanto más afín sea la parte polar del compuesto de aditivación con los asfaltenos.

Suelen ser anfifílicos no iónicos (como los nonifenoles etoxilados) y de mayor polaridad. El surfactante que contienen debe ser capaz de mantener el coloide estable. Sin embargo, la mayoría de aditivos comerciales son de diseño específico y siguen para su elaboración un criterio científico para la determinación de la mejor mezcla para un tipo de crudo determinado, por lo que no son aplicables de forma general para el resto de yacimientos.

De acuerdo con su diseño habitual, la composición de los aditivos inhibidores de la agregación de los asfaltenos se muestra en la Tabla IT.3.

Tabla IT.3. Composición de los aditivos empleados en remediación de precipitación de asfaltenos

Grupos funcionales	Esqueleto
-COO (X)	Alifático
-NH (R)	<u>Alquil-aromático</u>
-SO ₃ H	
<u>-OH</u>	

Normalmente, son tensioactivos de bajo peso molecular o polímeros agregados que tienen dos partes por su carácter anfifílico: una parte estabilizante, que se extiende en el medio y evita el contacto entre dos moléculas de asfalteno, y una parte llamada “ancla” que interacciona con el asfalteno fijándose en su superficie (Figura IT.31).

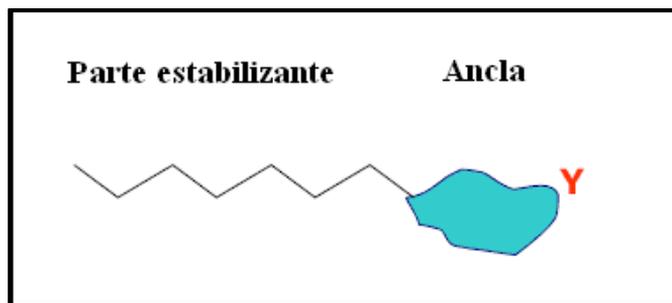


Figura IT.31: Estructura típica de los aditivos.

Dada la estructura que presentan los aditivos, una de las mayores barreras que presenta el estudio de aditivos para la inhibición de asfaltenos no reside sólo en la interacción inhibidor-asfaltenos, sino en la solubilidad del mismo en el crudo para aumentar su eficacia. Una de las formas más sencillas de solventar este problema es el empleo de aceites naturales, como puedan ser el aceite de soja, de coco, esencia de limón, etc. ya que además de ser más económicos que cualquier otro aditivo comercial, no empeoran las cualidades y calidad del crudo y son de fácil uso.

Otra forma habitual de solventar este problema es la disolución de los aditivos, que se suelen encontrar en una proporción muy baja en un disolvente polar tipo alcohol o aromáticos que debe ser el adecuado para favorecer este contacto crudo-aditivo. Los disolventes más comunes son los hidrocarburos ligeros aromáticos (tolueno, xileno) y cortes de petróleo que contengan estos compuestos (keroseno).

Las dos formas más comunes de aditivación en el yacimiento son:

- i. ***Inyección directa*** y continua del inhibidor en el yacimiento, ya que es recomendable ir renovando el aditivo para que sea efectivo, puesto que según se va extrayendo crudo, la concentración del pozo se enriquece en pesados, siendo necesaria una mayor cantidad de aditivos. Además, hay que tener en cuenta que este método es viable para prevenir la deposición en la zona de flujo, es decir, en las tuberías de extracción.
- ii. ***Inyección forzada***, que es el más adecuado para prevenir la deposición en la zona más compleja de tratar, la roca madre en las regiones próximas

al pozo, donde los poros están obstruidos por asfaltenos depositados. Es un método estático que aumenta la permanencia del aditivo en el yacimiento. Consta de 4 etapas, como se puede ver en la Figura IT.32., que se describen a continuación:

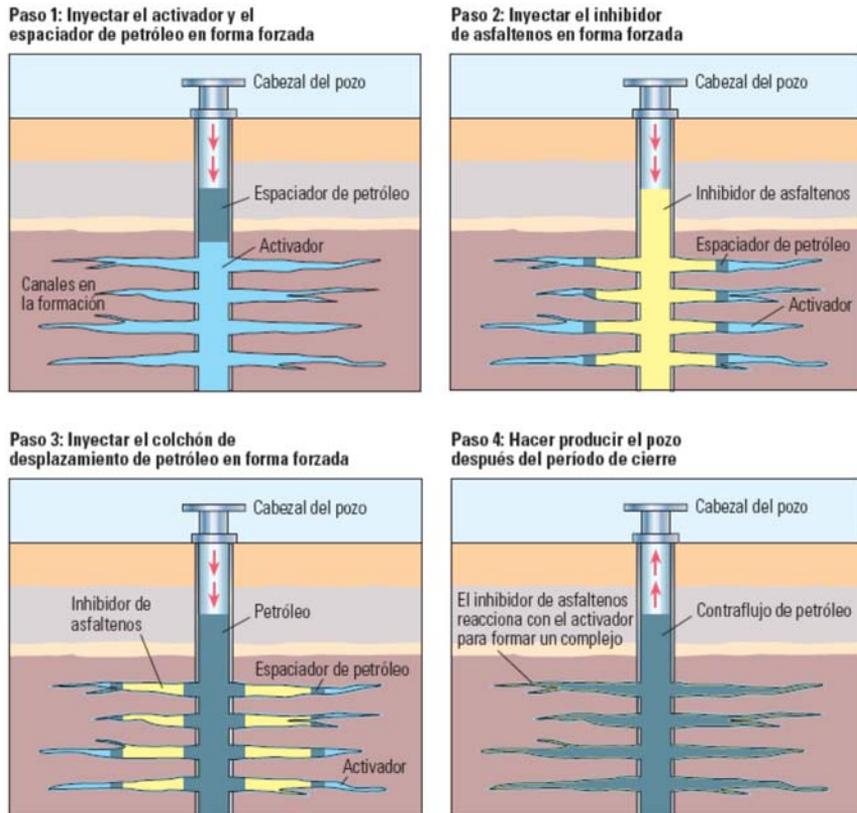


Figura IT.32. Proceso de aditivación de inhibidores para la precipitación de asfaltenos en yacimientos (Mullins, 2007).

1. Inyección del activador (compuesto específico para cada inhibidor), para favorecer la adsorción del inhibidor sobre los agregados asfálticos, junto con un espaciador de petróleo para que el activador llegue a los espacios más recónditos donde la precipitación está más favorecida.

2. Inyección del inhibidor.
3. Reinyección de parte de crudo para formar un colchón con el fin de tener todo el yacimiento mezclado con el inhibidor y el activador, aumentando la adsorción del aditivo en el asfalto, aumentando considerablemente la estabilidad de los mismos.
4. Una vez se ha mezclado todo en el yacimiento, se deja reposar entre 12 y 24 horas para que el inhibidor forme un complejo estable con el activador de forma que los asfaltenos permanezcan estables.

Una vez realizadas todas estas etapas, es recomendable la reinyección periódica del inhibidor, o bien, la repetición de todo el proceso.

Por último, ha de tenerse en cuenta que los cambios de presión y temperatura pueden aumentar la estabilidad de las micelas reduciendo, por ende, el ratio inhibidor /asfalto necesario para la prevención de la deposición.

OBJETIVOS

OBJETIVOS.

El principal objetivo que se planteó para la presente Tesis Doctoral fue **definir el comportamiento de los asfaltenos en lo que respecta a su estabilidad** en diversos crudos de petróleo.

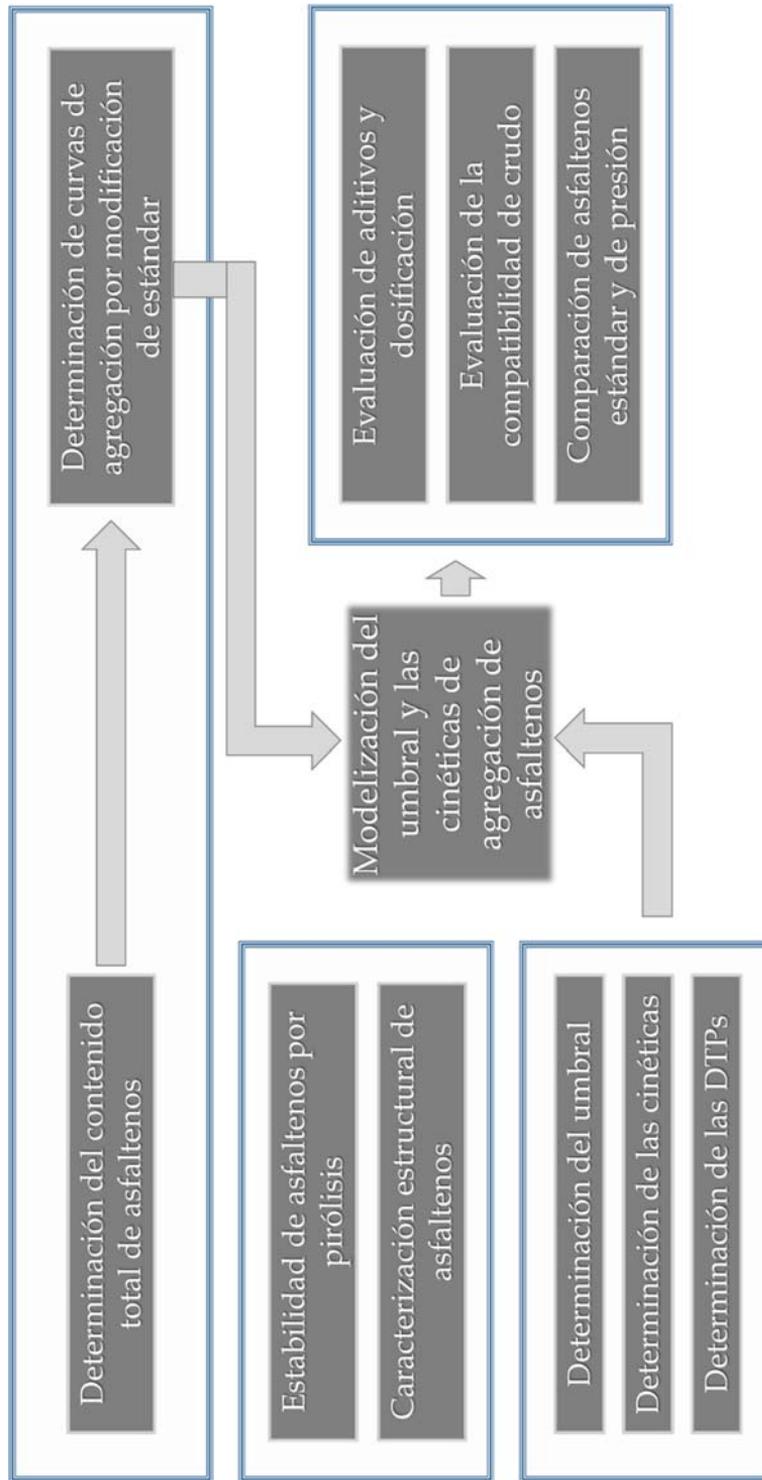
Para lograr este objetivo global, se desarrollaron diferentes objetivos parciales relacionados con los diversos puntos de vista para abordar su estabilidad:

- La *definición* de los asfaltenos: consistente en la determinación de las variables que influyen en su precipitación (tipo de crudo, longitud de cadena y cantidad de precipitante y temperatura) y la caracterización estructural de los asfaltenos formados.
- El estudio en función de la *estabilidad térmica* de los asfaltenos y su relación con la estructura de los mismos.
- La determinación experimental de su estabilidad de *agregación*, curva cinética y distribución de tamaños.

A partir de la consecución de estos objetivos parciales, se fijó un nuevo objetivo, consistente en el desarrollo de *modelos de ajuste* de los parámetros medidos experimentalmente y la determinación de los umbrales de precipitación/agregación.

La *prevención*, mediante la aditivación de sustancias que alteren la precipitación de asfaltenos fue otro objetivo perseguido. A partir de los datos experimentales y de modelización se determinó el mecanismo de actuación, dosificación y condiciones óptimas de actuación de aditivos comerciales.

Por lo tanto, se puede representar un esquema en el que se muestran las principales líneas que abarcaron en esta Tesis Doctoral:



METODOLOGÍA Y RESULTADOS

I. Técnicas de caracterización de muestras

1. Técnicas de caracterización de muestras.

Se describen a continuación de forma general las principales técnicas de análisis empleadas y los fundamentos de las mismas. Además, se recoge también la descripción de los equipos de medida empleados.

1.1. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (IR-TF).

Se trata de una técnica espectroscópica para la caracterización estructural de la materia. Consiste en la generación de una radiación infrarroja que incide en la materia y cuya absorción se relaciona con los grupos funcionales presentes, mediante la detección de la intensidad absorbida y del número de onda a la que se produce la absorción de radiación. El funcionamiento básico de un equipo de este tipo es hacer pasar un haz de luz infrarroja a través de la muestra y medir la atenuación de la intensidad. La absorción de radiación infrarroja se produce cuando tienen lugar transiciones entre niveles de energía vibracionales de los enlaces atómicos, que producen un cambio neto en su momento dipolar.

El equipo empleado fue un espectrofotómetro de infrarrojo por transformada de Fourier, VARIAN, *Mattson Infinity Series FT-IR*, dotado de 2 fuentes y 2 detectores. El interferómetro de alta resolución está constituido por 2 *beamsplitter* con KBr para MIR (infrarrojo medio, del inglés *Mid-infrared*), con un intervalo de longitudes de onda de entre 780 y 3.000 nm, y CaF₂ para NIR (infrarrojo cercano, del inglés *Near-infrared*) con un intervalo de longitudes de onda de entre 3.000 a 50.000 nm, con un intervalo de trabajo de 4.000 a 400 cm⁻¹. Ofrece una resolución espectral de hasta 0,125 cm⁻¹.

Esta técnica se ha usado para determinar, de forma cualitativa y semicuantitativa, las variaciones en la posición e intensidad de las señales correspondientes a los grupos funcionales identificados que pudieran existir en los

espectros de las distintas muestras líquidas y sólidas obtenidas en los siguientes capítulos de este trabajo.

Debido al diferente estado de agregación en el que se encuentran las muestras analizadas, se realizan dos tipos de análisis:

- Para muestras líquidas: se emplea la técnica de reflectancia atenuada difusa (del inglés, *Attenuated Total Reflectance*, ATR), lo que significa que la muestra se deposita directamente sobre un cristal de cuarzo transparente a la radiación infrarroja, y se mide en estado líquido. El esquema del equipo de medida se muestra en la Figura I.1. La intensidad que proporciona esta técnica frente a otras de infrarrojo es baja, pero suficiente.

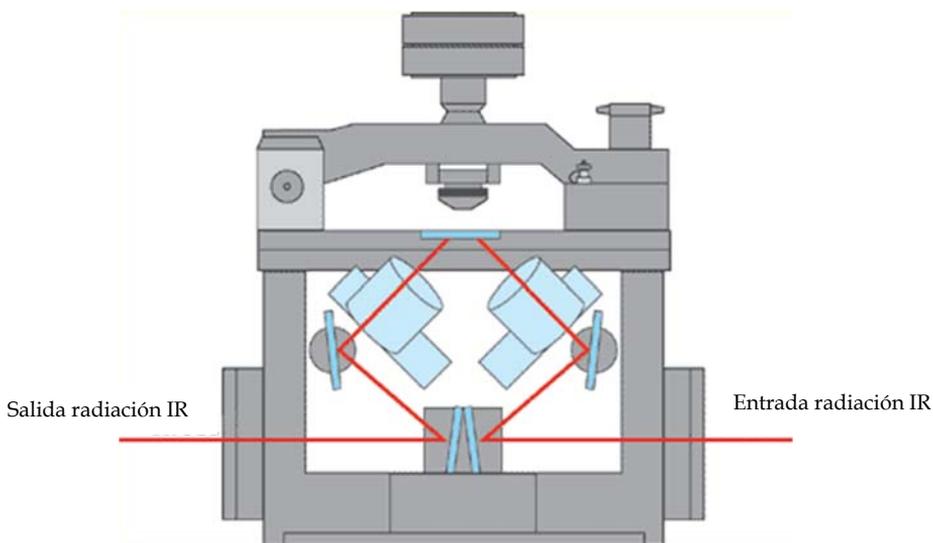


Figura I.1. Sistema ATR de medida de líquidos mediante IR-TF de VARIAN Inc.

- Para muestras sólidas: la preparación de la muestra para el análisis de asfaltenos consiste en su dilución en KBr deshidratado hasta un 2% en peso, y la homogeneización de la mezcla mediante su molienda. Posteriormente, se empastilla la muestra y se comprime a 8 bar, consiguiéndose una pastilla semitransparente con la que ya se puede realizar la medida. La compresión para la obtención de la muestra de análisis ha de realizarse en vacío, ya que la alta presión en ausencia de aire y la tipología de la materia orgánica

analizada, puede llevar a un fenómeno de coquización superficial de la muestra que dificulta la medición y que falsea los resultados.

En la Figura I.2. se muestra una representación de la atenuación de la intensidad (en absorbancia) frente al número de onda de la radiación infrarroja que pasa en forma de haz enfocado a través de la muestra. Este espectro puede utilizarse para la identificación de la "huella dactilar" de una muestra desconocida (número de onda $< 1.200\text{ cm}^{-1}$). La denominación de huella dactilar se aplica de forma convencional a la región del infrarrojo situada por debajo de 1.400 cm^{-1} pero, para el caso de las muestras de asfaltenos, se ha definido por debajo de 1.100 cm^{-1} dado que es la zona en la que las señales tienen una resolución suficiente.

También es posible utilizar esta técnica de análisis para cuantificar compuestos en muestras conocidas, a través de la ley de *Lambert - Beer* (número de onda $4.000 - 1.200\text{ cm}^{-1}$).

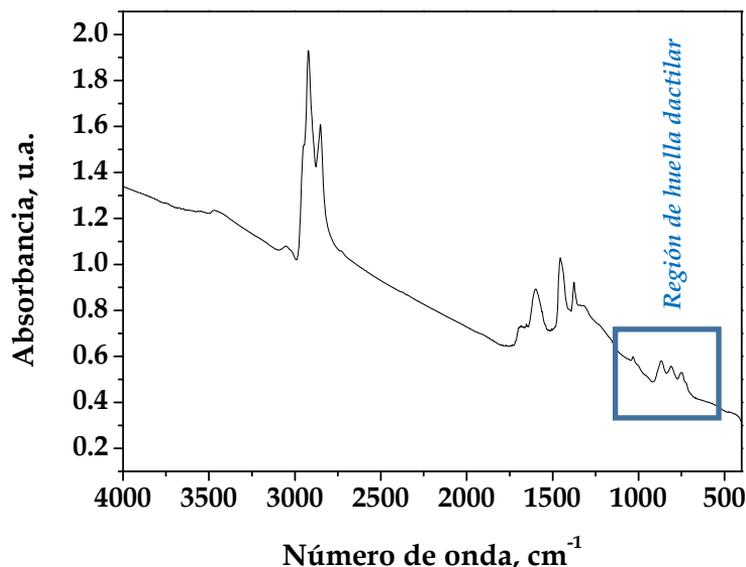


Figura I.2. Espectro típico de una muestra de crudo de petróleo.

La ley de *Lambert - Beer* propone que la absorbancia de una especie en solución homogénea es directamente proporcional a su actividad óptica, longitud del paso

óptico y su concentración. Es una relación empírica que relaciona la absorción de luz con las propiedades del material atravesado. De esta forma, las ecuaciones [I.1.] a [I.3.] representan de forma matemática la ley de Lambert-Beer.

$$A = a \cdot b \cdot c \quad [I.1.]$$

$$I_1/I_0 = 10^{(-a \cdot b \cdot c)} = 10^{(-A)} \quad [I.2.]$$

$$a = (4 \cdot \pi \cdot K) / \lambda \quad [I.3.]$$

Dónde:

A: es la absorbancia.

a: es el coeficiente de absorción.

b: es la longitud atravesada por la luz en el medio.

c: es la concentración del absorbente en el medio.

I_1 , I_0 : son las intensidades saliente y entrante respectivamente, es decir, la diferencia es la absorbida.

λ : es la longitud de onda de la luz absorbida.

K: es el coeficiente de extinción.

Los grupos funcionales típicos para el tipo de moléculas orgánicas que se estudian en este trabajo se recogen en la Tabla I.1., dónde aparecen el número de onda al que se da la absorción de radiación infrarroja, junto con el tipo de señal estructural con la que se corresponde (el tipo de vibración de los enlaces atómicos) y el grupo funcional con el que se relacionan.

Tabla I.1. Identificación de las señales estructurales de los análisis de IR-TF.

Nº onda, cm ⁻¹	Tipo de vibración/ Grupo funcional
3.468	Tensión O-H
	Tensión C-H
3.053	- Aromáticos: benceno monosustituido, disustituido (orto, meta y para) trisustitución vecinal, α y β naftalenos

Tabla I.1. Identificación de las señales estructurales de los análisis de IR-TF.

N° onda, cm ⁻¹	Tipo de vibración/ Grupo funcional
	Tensión C-H
2.949	- Alcanos: metilo, metileno, etilo, propilo, butilo - Alquenos: cis, trans, vinilo, etc.
	Tensión C-H
2.922	- Alcanos: metilo, metileno, etilo, propilo, butilo - Alquenos: vinilos
	Tensión C-H
2.850	- Alcanos: metilo, metileno, etilo, propilo, butilo - Aldehídos aromáticos y alifáticos
	Tensión C-H
2.729	- Aldehídos aromáticos y alifáticos
	Flexión C \equiv X
2.364	- CO ₂ - Nitrilo
	Flexión C = C
1.652	- Metilencicloheptano - Aldehídos aromáticos
	Flexión C = C
1.597	- Aromáticos: anillo asimétrico con sustituyentes asimétricos - Amidas
	Flexión C = C
1.558	- Aromáticos trisustituidos - Amidas
	Flexión C - H
1.456	- Aromáticos: trisustitución vecinal - Alcanos: etilo, propilo, etc.
	Flexión C - H, C = S, N - O alifáticos
1.374	- Alcanos - Naftalenos - Aldehídos

Tabla I.1. Identificación de las señales estructurales de los análisis de IR-TF.

Nº onda, cm ⁻¹	Tipo de vibración/ Grupo funcional
Flexión C - H	
1.317	<ul style="list-style-type: none"> - Alcanos - Alquenos - Aldehídos aromáticos - Ésteres - Cetonas aromáticas
Tensión C - N, C - O, S = O	
1.029	<ul style="list-style-type: none"> - Aromáticos - Éteres aromáticos - Aldehídos alifáticos
Tensión C - C, C - N, C - H fuera del plano en polinucleares	
860	<ul style="list-style-type: none"> - Aromáticos trisustituidos - Alcanos - Aldehídos aromáticos y alifáticos
Tensión C - C, C - H fuera del plano en polinucleares	
810	<ul style="list-style-type: none"> - Aromáticos trisustituidos y naftalenos - Alcanos (n-propilo) - Alquenos
C - H rock, vibración simétrica fuera de plano de H aromático	
745	<ul style="list-style-type: none"> - Aromáticos - Alquenos - Alcanos
C - H rock, vibración simétrica fuera de plano de H aromático	
727	<ul style="list-style-type: none"> - Aromáticos - Alquenos - Alcanos

De todas las bandas que pueden observarse en los espectros, las más importantes desde el punto de vista de la caracterización de asfaltenos, son las correspondientes a los grupos metileno (CH_2) y metilo (CH_3) que aparecen a 2.949 y 2.850 cm^{-1} , para el primero, y 2.922 cm^{-1} , para el segundo. Dentro de la estructura, estos grupos encajarían en las cadenas laterales, mientras que los grupos con enlaces C - H y C - C identificados a 3.053 cm^{-1} y de 860 a 727 cm^{-1} , formarían parte del núcleo aromático de los asfaltenos (Juyal, 2005). Las intensidades de las absorciones fuera de la zona de huella dactilar son las que se usarán en los cálculos de contenido en grupos funcionales en capítulos posteriores (UCM, 2003).

1.2. Resonancia magnética nuclear de protón (RMN- ^1H).

La resonancia magnética nuclear de protón es una técnica de caracterización estructural que se basa en la interacción de los momentos magnéticos de los núcleos de muestras amorfas y cristalinas con campos magnéticos externos, produciendo la separación de los niveles de energía. Cada nivel está asociado a una orientación diferente del momento respecto al campo magnético. Por lo tanto, la determinación del espectro de RMN consiste en la medición de la absorción de radiación de radiofrecuencia por parte de una muestra al introducirla dentro de un campo magnético fuerte.

Durante la medida, el campo magnético se mantiene constante mientras un breve pulso de radiación excita a todos los núcleos simultáneamente. Como el corto pulso de radiofrecuencia cubre un amplio rango de frecuencias, los protones individualmente absorben la radiación de frecuencia necesaria para entrar en resonancia, es decir, cambiar de estado su espín. A medida que dichos núcleos vuelven a su posición inicial emiten una radiación de frecuencia igual a la diferencia de energía entre estados de espín. La intensidad de esta frecuencia disminuye con el tiempo a medida que todos los núcleos vuelven a su estado inicial. Un ordenador recoge la intensidad respecto al tiempo y convierte dichos datos en intensidad

respecto a frecuencia, esto es lo que se conoce con el nombre de transformada de Fourier (TF-RMN).

La radiación que se suele utilizar varía entre 100 MHz y 1 GHz. La aplicación más importante de la resonancia magnética nuclear de protón es la identificación y la elucidación estructural de moléculas orgánicas, organometálicas y bioquímicas. Esta técnica analítica se puede utilizar de forma cualitativa o cuantitativa, puesto que la fracción de potencia absorbida es proporcional a la concentración de las especies absorbentes, ya que existe una proporcionalidad directa entre las áreas de los picos y el número de los núcleos responsables de su aparición. Siempre que se conozca el área del pico, se puede determinar la concentración de dicha especie (Skoog, 2001).

En la Figura I.3. se muestra un esquema detallado de los elementos que forman este equipo. El espectrómetro de resonancia magnética nuclear de protón consta de cuatro partes: un imán estable, con un controlador que produce un campo magnético preciso; un transmisor de radiofrecuencias, capaz de emitir frecuencias precisas; un detector para medir la absorción de energía de radiofrecuencia de la muestra; y un ordenador y un registrador para realizar las gráficas que constituyen el espectro.

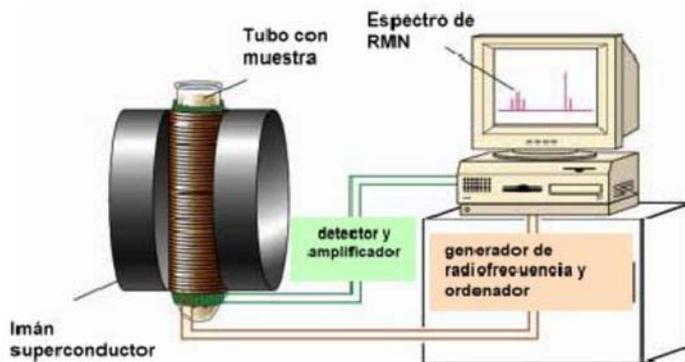


Figura I.3. Esquema de un espectrómetro de RMN.

En la Tabla I.2. se muestran los parámetros utilizados en el análisis de resonancia magnética de protón en estado líquido.

Tabla I.2. Parámetros de medida de RMN ^1H en estado líquido.

Tiempo de adquisición	2,1 s
Anchura de barrido	7.000 Hz
Ángulo de deslizamiento del pulso	30°
Retraso del reciclo	1 ^{-s}
T	< 20 s
Escaneos	128
Anchura de línea	0,3 Hz

En este caso, el equipo que se utilizó fue un espectrómetro multinuclear superconductor de resonancia magnética nuclear de alta resolución de la firma *VARIAN* tipo *Mercury Plus*, con intensidad de campo de 9,4 Tesla (frecuencia de resonancia de 400 MHz) con unidad de temperatura variable.

Para la preparación de la muestra se pesaron 20 mg de la misma y se disolvieron en 700 microlitros de cloroformo o diclorometano deuterado. Se usaron tubos de 3 mm de diámetro.

Los espectros de resonancia permiten distinguir entre los hidrógenos aromáticos y los hidrógenos que se encuentran en las cadenas alifáticas en sus distintas posiciones, como función del intervalo de desplazamiento químico al que aparecen. Para la identificación de dichos protones, se tomó como referencia los valores de los desplazamientos químicos que vienen recogidos en la Tabla I.3.

A modo de ejemplo, en la Figura I.4. se muestra el espectro de RMN de protón para una muestra de crudo, en el que se observan todas las regiones destacadas en la Tabla I.3. En esta Figura se representa la intensidad de la señal del espectrómetro (una vez aplicada la transformada de Fourier a todas las acumulaciones realizadas) frente al desplazamiento químico característica de cada átomo de H de la molécula. Cabe destacar, asimismo, la aparición de la banda del disolvente deuterado en la región comprendida entre la zona aromática y la alifática, a 5,21 ppm de desplazamiento químico.

Tabla I.3. Parámetros de medida de RMN ¹H en estado líquido.

Tipo de protón	δ (ppm)	Definición
H _{arom}	9,0 - 6,5	Hidrógenos ligados a anillos aromáticos
H _α	4,0 - 1,8	Hidrógenos alifáticos en posición α respecto al anillo aromático
H _β	1,8 - 1,06	Hidrógenos alifáticos en posición β respecto al anillo aromático
H _γ	1,06 - 0,5	Hidrógenos alifáticos en posición γ respecto al anillo aromático y terminal

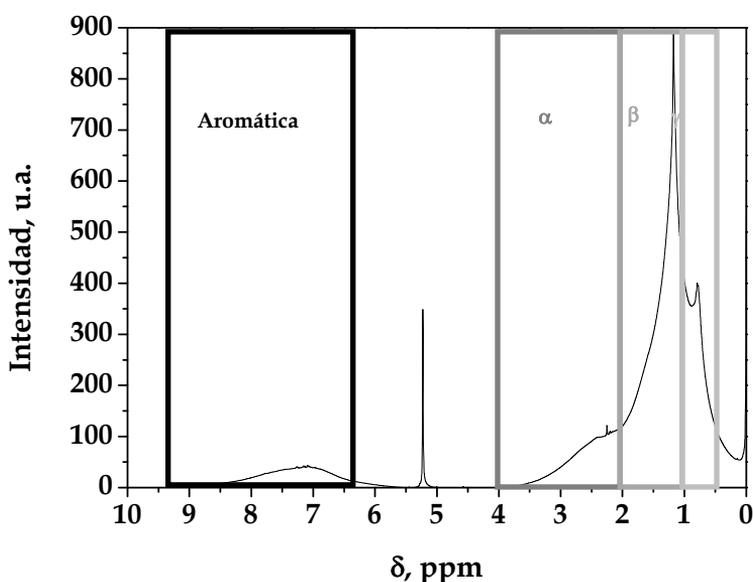


Figura I.4. Espectro de RMN ¹H en estado líquido para un crudo.

Debe indicarse que, a pesar de estar manejando compuestos de tipo hidrocarburo en los que, además de la resonancia de protón parecería ser adecuado realizar resonancia de ¹³C, ésta no se ha usado ya que se produce el solapamiento de señales y se genera una baja resolución en la zona poliaromática (la de mayor interés en caracterización de asfaltenos).

1.3. Análisis elemental (HCNS).

Los datos que proporciona el análisis son el contenido másico de los átomos de H, C, N y S. El resto, hasta llegar a 100 % para cerrar el balance de materia de un hidrocarburo, son O y metales (fundamentalmente Fe, Ni y V). De esta forma, es posible caracterizar los asfaltenos determinando su aromaticidad, a partir de la relación molar H/C, y su polaridad debido al contenido en heteroátomos de N y S.

El método analítico se basa en la oxidación completa e instantánea de la muestra que transforma todos los compuestos presentes en productos gaseosos. Para ello, se realiza una combustión con oxígeno puro a una temperatura aproximada de 1.150 °C. Los productos de combustión formados, CO₂, H₂O, SO₂ y N₂, producto de la reducción de los NO_x, son transportados mediante un gas portador (He) a través de un tubo de en el que se reducen los óxidos formados. Después son selectivamente separados en columnas específicas para ser luego desorbidos térmicamente. Finalmente, los gases pasan de forma separada por un detector de conductividad térmica que proporciona una señal proporcional a la concentración de cada uno de los componentes individuales de la mezcla (Skoog, 2001). El equipo utilizado para la interpretación de los datos fue un *Vario El III Elementar Analysensysteme GMBH*.

En la Figura I.5. se muestra un esquema típico del interior de un analizador elemental.

Esquema del equipo de análisis elemental

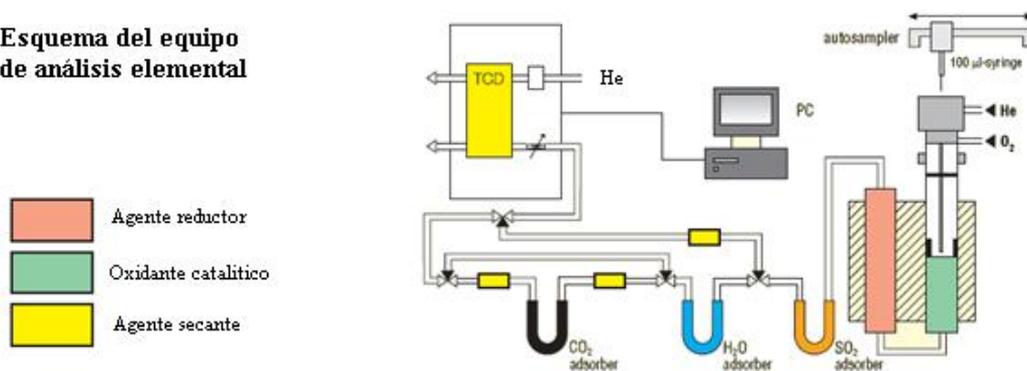


Figura I.5. Esquema típico del funcionamiento de un analizador elemental.

El tratamiento de las muestras, tanto líquidas como sólidas, consiste en pesar 3 mg de muestra en crisoles de Zn que luego pasan al equipo para quemarse a 1.150 °C con un flujo de oxígeno de 65 mL/ min. Previamente, la muestra se mezcla con 3 mg de óxido de wolframio, cuyo fin es ayudar a la combustión. Además, se prepararán una serie de patrones de ácido sulfanílico (cuyo porcentaje en C, H, N, O y S es perfectamente conocido) que se introducen en el equipo entre las distintas muestras de asfaltenos analizadas. Cada muestra se analiza, al menos, por triplicado, para tener una idea del error experimental, ya que pequeños errores pueden llevar a grandes variaciones en los cálculos de la relación molar H/C, S/C y N/C de las muestras analizadas.

1.4. Espectrometría de emisión atómica en plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES).

Esta técnica se basa en la radiación emitida cuando un átomo o ion excitado por absorción de energía de una fuente caliente, se relaja a su estado fundamental. La cantidad de energía emitida dependerá de la cantidad de átomos presentes del metal correspondiente.

El primer paso, por tanto, para poder medir la radicación es la atomización de la muestra. Para excitar los átomos se utiliza plasma de argón a 10.000 K, constituido por una mezcla gaseosa conductora de argón, electrones y cationes de la muestra a analizar. Para determinar la concentración, esencialmente, se necesita un nebulizador para conseguir un aerosol de partículas y un atomizador que mediante calentamiento (plasma o llama) produce átomos o iones independientes. La fuente del plasma, denominada antorcha, consiste en tres tubos concéntricos de cuarzo a través de los cuales fluyen corrientes de argón, cuya ionización se inicia por medio de una chispa que proviene de una bobina Tesla. Así pues, basta con un sistema de excitación térmico (la propia fuente de atomización) y un detector para determinar la concentración de los metales.

Para poder realizar los cálculos de concentración, se realizaron las curvas de calibración correspondientes a cada metal. Para cada metal se realizan cinco puntos de calibración. Las disoluciones se preparan a partir de disoluciones patrón certificadas para análisis de emisión atómica de $1.000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en medio de ácido nítrico.

El equipo de ICP-OES utilizado, *Varian Vista AX*, estaba dotado de un detector CCD (dispositivo de cargas acopladas del inglés *Coupled Charge Device*) que cubre un rango de longitudes de onda desde 167 hasta 785 nm, de alta resolución y un potente sistema de 40 MHz RF.

El objetivo de este análisis era determinar la concentración de V y Ni contenidos en las muestras de crudos de petróleo, asfaltenos y fracciones de los mismos. El contenido de Fe fue difícil de asignar a la estructura atómica de las muestras, dado que su presencia puede deberse a efectos de corrosión durante los procesos de extracción y transporte del crudo de petróleo. La preparación de la muestra está basada en el método ASTM D-6349, que se describe a continuación:

- Lo primero que se ha de realizar es el secado de la muestra, para lo cual se introduce la muestra en la mufla dentro de cápsulas de platino previamente secas y taradas. Las condiciones de operación son: 2 horas a $110 \text{ }^\circ\text{C}$ con una rampa de $10^\circ \text{C}/\text{minuto}$. Una vez acabado el secado, la muestra se introduce en el desecador y se espera hasta alcanzar la temperatura ambiente antes de pesar en balanza analítica la. La masa determinada en este punto es la que se usará en los cálculos para muestras sólidas. Si la muestra es líquida (lo crudos de petróleo), este paso no se realiza y se pasa directamente al siguiente.
- Nuevamente, se introducen las muestras en la mufla para proceder a su calcinación: 60 minutos a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ con una rampa de $8 \text{ }^\circ\text{C}/\text{minuto}$ y una segunda rampa que va a $750 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 horas y $4 \text{ }^\circ\text{C}/\text{minuto}$. Una vez finalizada la calcinación, se deja enfriar la mufla hasta temperatura ambiente. A continuación, se añaden unos 2 mL de agua milli-Q y, con un movimiento giratorio de las cápsulas, se intenta que todo el residuo quede

en suspensión. Se adicionan seguidamente 2 mL de HF y se homogeniza la disolución con un movimiento giratorio de la cápsula. De esta forma se asegura que no se tenga ningún resto orgánico que dificulte la medida en el equipo.

- El siguiente paso es calentar las cápsulas suavemente hasta que se tenga un residuo seco de 0,5-1,0 mL, es decir, hasta que se haya eliminado totalmente el ácido, que es peligroso para el equipo. Posteriormente, se retira de la calefacción y se deja enfriar. Se añaden unos 2 mL de agua milli-Q y 2 mL de HCl y se vuelve a calentar ligeramente durante 10 minutos. Una vez disuelto todo el residuo se retira de la calefacción y se deja enfriar. De esta forma se ha realizado la mineralización de la muestra, que se medirá en una matriz de HCl, la misma de los patrones.
- El calibrado realizado va desde P_0 (únicamente la matriz de 2 mL de HCl) a P_4 , siendo las concentraciones preparadas para Ni y V de: 1, 5, 10 y 20 ppm, respectivamente, en una matriz de HCl).

Por lo tanto, la medida de metales se realiza en fase acuosa y no orgánica, ya que la determinación de metales contenidos en hidrocarburos en fase orgánica ha de realizarse mediante la disolución total de la misma. Debido a la naturaleza de las muestras con las que se trabaja en esta investigación, es complicado seleccionar un disolvente orgánico que asegure la disolución completa de las muestras, por lo que se optó por este tipo de medida inorgánica, que requiere de una mayor preparación de la muestra previa al análisis.

1.5. Osmometría de presión de vapor (OPV).

La osmometría de presión de vapor es una técnica que mide las propiedades basadas en la concentración del número de moléculas (propiedades coligativas). El método permite medir una diferencia de temperatura que es consecuencia de una variación de la presión de vapor de un disolvente por la presencia de un soluto (Alayon, 2004). Es decir, un osmómetro detecta las diferencias de temperatura, por lo tanto, de potencial químico, entre una gota del disolvente y una gota de la

disolución que contiene el soluto no volátil, en un compartimiento cerrado saturado con el vapor del disolvente. En esta situación, se tiene un sistema eléctrico conocido como puente de *Wheatstone*, que lleva a generar una diferencia de señal por la diferente temperatura del disolvente y la disolución de la muestra. En el aparato se da un equilibrio termodinámico entre el vapor del disolvente y la solución (Kwang, 1978), por lo que debe dejarse un tiempo mínimo de medida de al menos 2 minutos.

Por lo tanto, a una temperatura de análisis constante, si se depositan gotas de disolvente puro tanto en la patilla de referencia como en la de muestra, existe un equilibrio térmico, químico y mecánico, de las presiones de vapor entre ambas gotas, por lo que la señal del equipo es cero.

Ahora bien, si una gota de disolvente se sustituye por una gota de disolución de un cierto soluto con una determinada fracción molar, inicialmente existirá equilibrio térmico, pero no mecánico ni químico, ya que, según la ley de Raoult la disminución relativa de la presión de vapor de la gota de disolución respecto a la disolvente puro a la misma temperatura será igual a la fracción molar de soluto. Entonces se produce una condensación de vapor del disolvente sobre la gota de disolución hasta que su presión de vapor se iguala con la gota de disolvente puro (a temperatura menor), alcanzándose el equilibrio de presiones de vapor y el equilibrio de potenciales químicos de ambas gotas al final de la condensación. Así pues, el aumento de la temperatura será proporcional a la disminución relativa de la presión de vapor de la gota de disolución respecto del disolvente puro, que es como decir que proporcional a la molalidad de la disolución.

La osmometría de presión de vapor, también llamada osmometría de la fase vapor, es un método relativamente simple y barato para la determinación del peso molecular medio. La mayoría de los osmómetros pueden funcionar en distintos intervalos precisos de temperaturas.

Para la medida de esta característica de los hidrocarburos manejados en este trabajo, se empleó un osmómetro de presión de vapor de la marca *Knauer type 11.00.*, que consta de las partes que se enumeran en la Figura I.6.:

- 1: Indicador calefacción celda.
- 2: Indicador calefacción cabeza.
- 3: Selector de la temperatura.
- 4: Interruptor de encendido-apagado.
- 5: Indicador del voltaje del puente. Botón de %.
- 6: Selector del porcentaje del voltaje del puente.
- 7: Selector del ajuste grueso del "cero".
- 8: Selector de potencia para la determinación del "cero".
- 9: Selector del ajuste fino del "cero".
- 10: Selector del rango de medida.
- 11: Pantalla de visualización.
- 12: Botón de comienzo de toma de datos.
- 13: Selector de tiempo de medida.
- 14: Indicador de finalización de tiempo de medida.
- 15: Conexión de la sonda de medida con el sistema de medida y control.
- 16: Celda.
- 17: Cabeza.
- 18: Sonda.
- 19: Jeringuillas.
- 20: Termómetros.



Figura I.6. Osmómetro de presión de vapor *Knauer Type 11.00*.

En general, consta de dos partes bien diferenciadas, una es la celda y la otra la cabeza del osmómetro.

- La celda consta de dos termistores introducidos en un vaso de cristal cerrado herméticamente. El vaso contiene el disolvente a alta temperatura, por lo que se genera vapor. Este valor satura la atmósfera interior de la celda. Para mejorar la saturación, la celda contiene un filtro de papel que rodea la pared interna del vaso, aumentando la superficie y favoreciendo que el líquido ascienda por capilaridad para una saturación óptima del vapor en la célula entera. Se dispone de una ventana al filtro para poder observar sin problema los termistores. Se llena cerca de 20 mL del disolvente para comenzar a usar el osmómetro. La temperatura de la célula se controla y se mantiene electrónicamente con una exactitud de ± 2 °C (Knauer, 2007).

Al fijar una temperatura para la célula, también se debe establecer el tiempo necesario para que la temperatura mantenga un valor constante. Este parámetro se define como el intervalo de tiempo requerido para la estabilización de la presión de vapor en la célula y de la temperatura en la cabeza. En este caso el tiempo determinado para una correcta y segura estabilización ha sido de 24

horas. Se asegura que la temperatura es correcta mirando dos termómetros que se encuentran en la parte superior del equipo, uno de ellos medirá la temperatura de la celda y el otro la temperatura de la cabeza del equipo. Esta debe estar termostatzada a unos dos grados centígrados más que la temperatura de la celda, para compensar posibles pérdidas de calor.

La temperatura de funcionamiento se puede seleccionar en el intervalo entre 20 y 130 °C.

- La celda se sella con una cubierta circular denominada cabeza. La cabeza del osmómetro tiene 6 canales direccionales para cada una de las jeringuillas que se usan para introducir las gotas de disolvente y muestra en los termistores. Las agujas de las jeringuillas están protegidas con unos muelles ya que se debe evitar el contacto directo con las puntas del termistor. Los puertos de la jeringuilla se numeran a partir de la 1 a 4 para las disoluciones; existen 2 puertos sin números que son para situar en ellos disolvente puro para ambos termopares. El disolvente y las muestras que contienen las jeringuillas debe calentarse hasta la temperatura interna de la celda, por lo que la cabeza se encuentra termostatzada. Una vez que la temperatura fijada esté estabilizada, se esperan unos 10 minutos para realizar las medidas, ya que es necesario que la temperatura sea totalmente estable.

La realización de medidas se hace por disolución de la muestra en disolvente y deposición de una gota de muestra en una de los termopares, mientras que en el otro se sitúa una gota de disolvente. La concentración de la muestra fue de un 2 %. Las gotas han de tener la misma forma y tamaño en cada medida, ya que sino la presión osmótica es función del volumen de gota. Cada análisis se realiza por triplicado al menos, para tener una idea del error experimental. De esta forma, y mediante el uso de curvas de calibrado con diferentes sustancias y una serie de cálculos que se expondrán más adelante, se puede determinar el peso molecular promedio de crudos y las fracciones S. A. R. A. de los mismos. Esta técnica fue puesta a punto a lo largo del presente trabajo de investigación.

1.6. Destilación simulada.

Este procedimiento se basa en la norma ASTM D-2887. Consiste en una cromatografía realizada a alta temperatura por lo que se hace necesario el empleo de columnas metálicas en vez de capilares. La muestra eluye a lo largo de la columna desde el inyector *on-column* y la detección se realiza mediante un detector de ionización de llama (del inglés, *Flame Ionization Detector, FID*). La señal proporcionada por el detector es proporcional a la concentración de analito, ya que se debe a la combustión que tiene lugar en el detector. Para determinar propiedades como la curva de destilación, se integran los cromatogramas obtenidos en los tiempos de retención fijados por el análisis de patrones de distribuciones de temperaturas de ebullición y pesos moleculares conocidos. Los patrones empleados son mezclas de n-parafinas de 2 tipos, una para la fase ligera de los crudos (una mezcla de n-C₅ a n-C₁₈ de *Agilent Technologies*) y otra para la fase pesada (una mezcla de C₂₀ a C₈₀, denominada *Polywax 500* de la casa comercial *Supelco*).

El equipo empleado fue un cromatógrafo de *VARIAN*, modelo *CP-3800* equipado con una columna metálica de 10 m (*VARIAN CP-7542*) La validación de los análisis se hizo mediante el análisis de un aceite de referencia de distribución de temperaturas de ebullición conocidas y de alta reproducibilidad en el equipo.

El método cromatográfico consiste en un análisis desde 30 °C hasta 425 °C con una rampa de 16 °C/min hasta la temperatura final que se mantiene 20 minutos. La temperatura del inyector para volatilizar la muestra es de 430 °C y el flujo de gas portador (He) es de 18 mL/min. La temperatura del detector es de 430 °C, con un flujo de H₂ y O₂ constante para generar la llama que ioniza la muestra gaseosa para generar la señal eléctrica en el FID. Las muestras, que se diluyen en disulfuro de carbono al 1 % o al 5 % en función de la señal que proporcionen, se analizan al menos por duplicado, para analizar la reproducibilidad de las mismas.

A partir de las curvas de destilación obtenidas de la cromatografía (suponiendo una elución total del crudo y extrapolando las temperaturas del cromatógrafo a las de ebullición de las n-parafinas puras), se pueden aplicar ecuaciones que permiten

determinar el peso molecular promedio de los crudos de petróleo analizados. Para ello, se determina el porcentaje de compuestos de un determinado número de átomos de C en la muestra mediante la integración de las regiones cromatográficas determinadas a partir de los patrones de n-parafinas. A cada región se la asocia con una n-parafina a la que se puede asignar una temperatura de ebullición y un peso molecular por lo que, teniendo en cuenta la integración anterior, se puede calcular el peso molecular promedio en base n-parafinas.

1.7. Viscosimetría.

El procedimiento empleado es la norma ASTM D-7042/04: *Standard Test Method for Dynamic Viscosity and Density of Liquids by Stabinger Viscometer (and the Calculation of Kinematic Viscosity)*. Esta norma se basa en la determinación de la densidad y la viscosidad dinámica de muestras líquidas de hidrocarburos a una temperatura controlada perfectamente. Para ello se dispone de un sistema que combina en serie un densímetro en forma de U, con un viscosímetro tipo Stabinger.

El equipo empleado fue un densímetro y viscosímetro de la marca *Anton Paar*, modelo *SVM 3000*. La Figura I.7. muestra el esquema del interior el equipo de medida que, además, está equipado con un sistema de control de la temperatura a la entrada de la muestra, que permite calefactarla para disminuir la viscosidad de inyección.

La muestra se introduce en el interior del equipo mediante el uso de jeringas de vidrio con *cono luer* roscado que permiten la calefacción de las mismas para muestras viscosas. La cantidad de muestra necesaria para realizar el análisis es de 2,5 mL. A partir de los datos medidos de densidad y viscosidad dinámica, el software implementado en el equipo proporciona los valores de viscosidad cinemática de la muestra a la temperatura de medida y de valor API, realizando la extrapolación a 15,6 °C de la temperatura.



Figura I.7. Esquema del interior del viscosímetro SVM 3000.

1.8. Ensayo de residuo carbonoso (Carbón Conradson).

El valor de residuo carbonoso se realiza en un equipo que sigue la norma ASTM D-4530/15 “Standard Test Method for Determination of Carbon Residue (Micro Method)”.

Este método gravimétrico se emplea para determinar el residuo de una pirolisis realizada hasta 500 °C en un horno cerrado en atmósfera de N₂ (flujo de gas de 150 mL/min).

El equipo empleado es de la marca ALCOR y el modelo es el MCRT-160, mostrado en la Figura I.8. La cantidad de muestra para cada análisis es de entre 0,15 y 5,0 g, en función del contenido esperado de residuo. La Tabla I.4. recoge los valores recomendados de masa de muestra para cada análisis. Los análisis siempre se realizan por duplicado para tener una medida del error experimental.

Tabla I.4. Masas de muestra recomendadas para determinar el residuo carbonoso según la norma ASTM D-4530.

Descripción de la muestra	Residuo carbón esperado, % m/m	Masa de muestra recomendada, g
Negra, viscosa o sólida	>5	0,15 ± 0,05
Marrón, viscoso	1 - 5	0,5 ± 0,1
Apariencia de lubricante	0,1 - <1	1,5 ± 0,5
Viales grandes	<0,1	5,0 ± 1,0
Viales pequeños	<0,1	1,5 ± 0,5



Figura I.8. Equipo para la determinación del residuo carbonoso según la norma ASTM D-4530.

1.9. Análisis S.A.R.A.

El objeto de este método se centra en la determinación del contenido en hidrocarburos saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos precipitados con n-pentano, que poseen los crudos de petróleo. El procedimiento realizado se ha basado en la norma ASTM D-2549/02, pero aplicando modificaciones en lo que se refiere a los disolventes empleados y la fase estacionaria de la cromatografía.

La separación de las fases y la realización de la cuantificación de cada una de ellas mediante un balance de masa, se realiza en una instalación experimental como la que se puede observar en la Figura I.9. En ella, se observan las columnas cromatográficas de vidrio en las que se encuentra dispuesta la fase estacionaria (sílice y alúmina activadas previamente durante 16 h).

Las muestras de crudos de petróleo, se someten a un proceso de desasfaltado con filtración por gravedad usando n-pentano. La fracción malténica líquida, proveniente del desasfaltado, se sitúa en el bulbo superior de las columnas disuelta en n-pentano. Su fraccionamiento tiene lugar en las columnas, obteniéndose, de forma consecutiva las fracciones de saturados, aromáticos y una fracción denominada "*polares*", que contiene la mayoría de las resinas del crudo. Los disolventes empleados en la separación son, sucesivamente, n-pentano, metanol y éter dietílico. Cada uno de ellos eluye una de las fracciones anteriormente

mencionadas, ya se distinguen por su diferente coloración, que es, respectivamente: transparente, amarillenta, marrón-negra. El flujo de líquido en la columna se garantiza mediante el uso de nitrógeno gas que empuja a las fracciones que se recogen por la zona inferior de las columnas en probetas. Posteriormente, se evaporan los disolventes y se determina el rendimiento másico de cada fracción, cerrándose así el balance de materia.

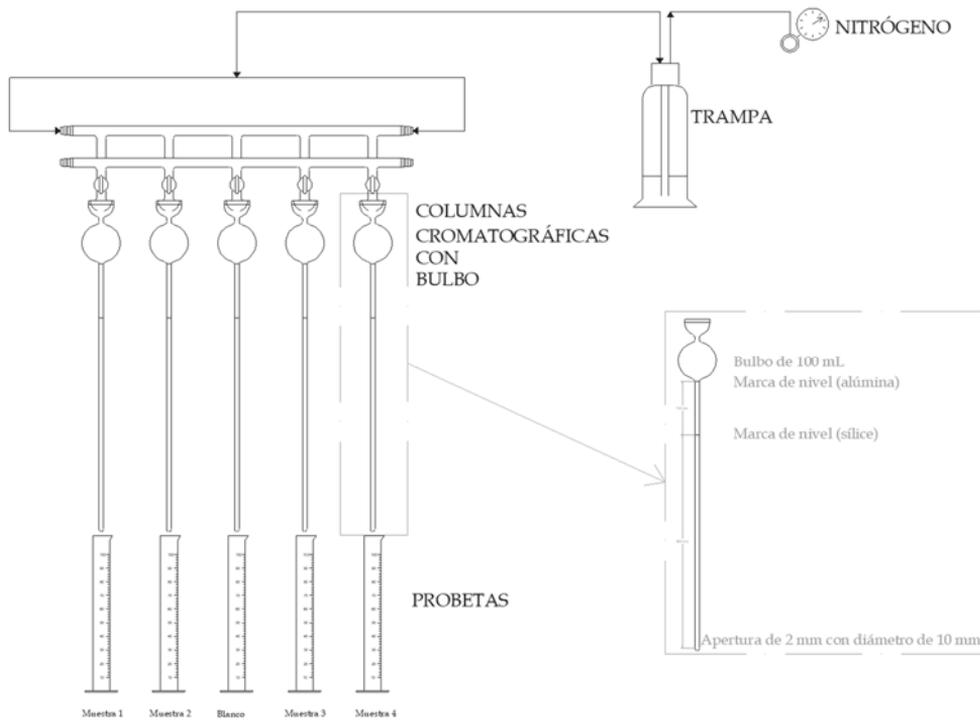


Figura I.9. Instalación experimental para la separación de las fracciones S. A. R. de crudos.

Los experimentos de determinación de las fracciones S. A. R. A. se realizan por duplicado, para determinar errores experimentales, además de realizar un blanco por si hubiese arrastre de la fase estacionaria.

1.10. Análisis termogravimétrico.

La termogravimetría está basada en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando se la somete a un programa de calefacción en una atmósfera controlada. Esta variación puede ser una pérdida o una ganancia de masa. El registro de estos cambios da información sobre si la muestra se descompone o reacciona con otros componentes (Douglas, 2001; Faraldos, 2000).

En el caso de estudio se obtiene información de la descomposición que sufren los crudos y los asfaltenos previamente obtenidos o fraccionados mediante alguna de las técnicas que se describen en los capítulos posteriores.

En la Figura I.10. se muestra el esquema de funcionamiento de un equipo termogravimétrico.

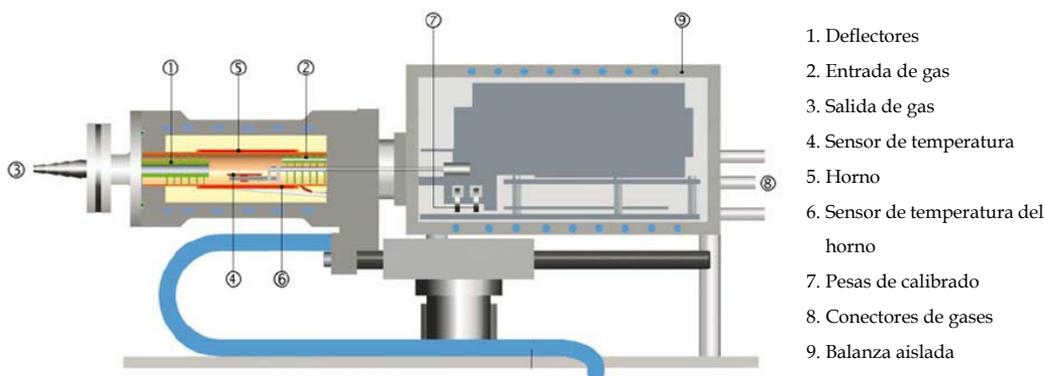


Figura I.10. Fundamento de funcionamiento de una termobalanza.

Este equipo termogravimétrico se basa en una balanza en la cual se asegura que la muestra permanezca siempre en la misma zona del horno, independientemente de los cambios de masa. Una desviación del brazo de la balanza del punto nulo se utiliza para activar un dispositivo electro-óptico que consta de un obturador que está unido al extremo del brazo. El movimiento del brazo altera la intensidad de luz que llega a la fotocelda, y esta señal, amplificada, se utiliza para restaurar la posición del brazo en su punto nulo, al mismo tiempo que sirve como medida del cambio de

masa. La señal eléctrica de salida se transforma en una curva derivada termogravimétrica.

La medida del cambio de masa de los hidrocarburos con la temperatura se realizó en el equipo DSC-TGA modelo *SDT simultaneous 2960* de *TA Instrument* y mediante el equipo *TGA Analyzer* de *Mettler - Toledo*. Estos equipos, proporcionan las curvas termogravimétricas o termogramas para cada análisis realizado, que representa la pérdida de masa de la muestra de asfalteno en función de la temperatura. Además, a partir de este dato, se puede generar la gráfica de la derivada del peso respecto al tiempo, que varía también en función de la temperatura, y que proporciona la temperatura a la que se genera una mayor pérdida de masa. La Figura I.11. muestra, a modo de ejemplo, ambas curvas, siendo el termograma la que se muestra en negro y su derivada en gris.

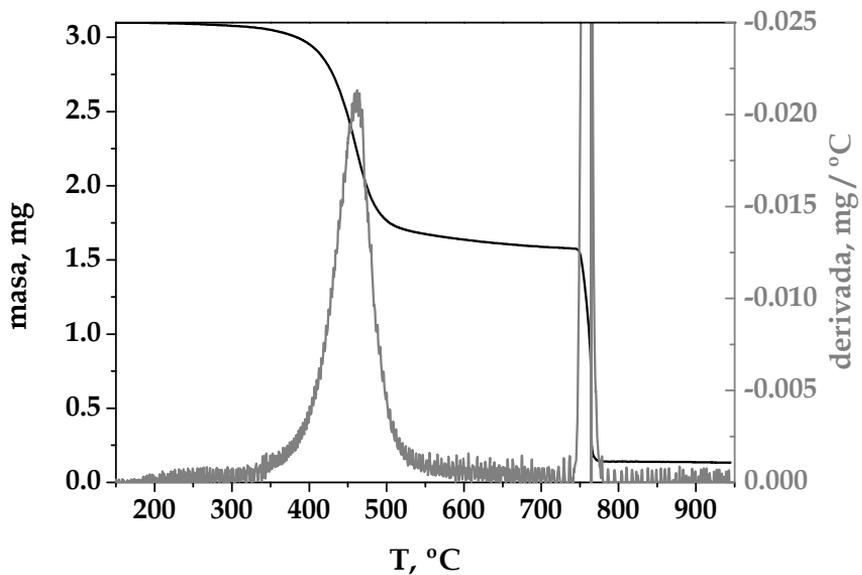


Figura I.11. Termograma y derivada del mismo para un asfalteno de un crudo.

Además de estos datos, el análisis también nos proporciona la curva de flujo de energía del análisis, que nos dice la energía que hubo de suministrarse para mantener la rampa de temperatura fijada en el programa de análisis, lo cual es una

medida de si se producen procesos endo o exotérmicos a lo largo del ensayo termogravimétrico. En la Figura I.12. se muestra la curva de energía para el termograma de la Figura I.11. En este caso, se observa como la pirolisis es un proceso endotérmico que requiere calor para que se produzca la rotura de los enlaces. Hasta aproximadamente 500 - 550 °C, se produce la pirolisis de los compuestos de mayor tamaño, formando aceites y alquitranes; cuando la temperatura sobrepasa los 550 °C y hasta los 750 °C se produce la formación de metano por rotura enlace a enlace de los hidrocarburos. A 750 °C se produce una reacción muy exotérmica debido a la entrada de aire en el sistema que provoca la combustión de los productos de la pirolisis generados. El proceso exotérmico en torno a 500 °C puede deberse al comienzo de formación de metano, que presenta 2 etapas, una inicial que es muy rápida y genera un ligero proceso exotérmico, y otra posterior muy lenta y que genera muy poca energía, lo que hace que el proceso global sea endotérmico hasta la entrada en juego del aire como comburente.

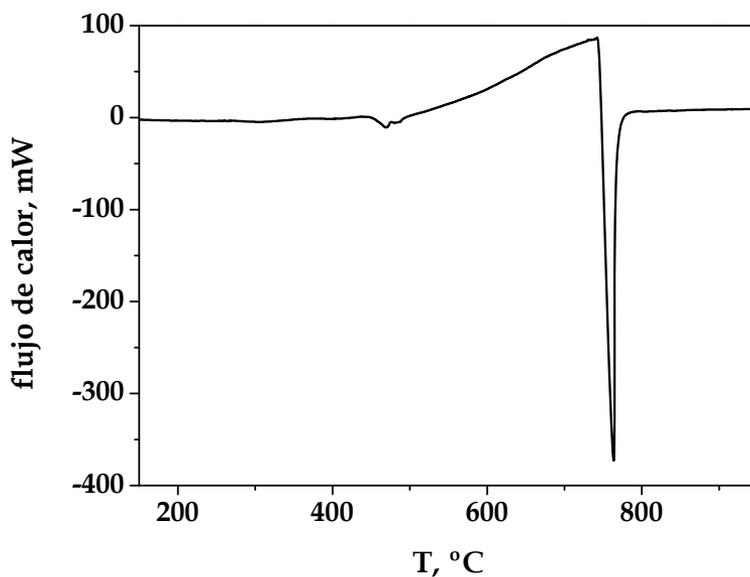


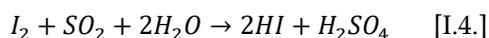
Figura I.12. Curva de energía para el asfalto de la Figura I.10.

El programa de temperaturas seguido fue el mismo para todas las muestras. Se elevó la temperatura hasta 150 °C a una velocidad de 10 °C/min. Para eliminar toda la humedad posible y todo el disolvente ocluido que pudiera quedar en el interior de la muestra, se mantuvo durante 5 min esa temperatura. La descomposición térmica se realizó aumentando la temperatura del equipo hasta 750 °C a una velocidad de 10 °C/min. Todo este proceso se llevaba a cabo en atmósfera de nitrógeno, obteniéndose un residuo carbonoso de tipo grafitico debido a la pirolisis de la muestra. Para finalizar el ensayo, se usaba aire para quemar todo el residuo generado, subiendo la temperatura a 10 °C/min hasta 950 °C; esto proporcionó una medida de posibles problemas en el análisis cuando la masa final no era un valor cercano a 0.

1.11. Determinación de agua mediante valoración potenciométrica Karl-Fischer.

La determinación de agua mediante una valoración volumétrica Karl-Fischer se basa en el método estándar ASTM D-4377 *Standard Test Method for Water in Crude Oils by Potentiometric Karl Fischer Titration* (Fischer, 1935).

La valoración se basa en la reacción descrita por R. W. Bunsen:



El disolvente empleado para las muestras de crudo consiste en una mezcla que contiene metanol, cloroformo y xileno. Como valorante se usa una mezcla que contiene piridina o imidazol, yodo y dióxido de azufre, disueltos en metanol. La piridina o el imidazol se emplean para neutralizar los ácidos formados y desplazar la reacción hacia la derecha.

Esta técnica permite determinar contenidos en agua desde 100 ppm hasta 100 %.

La Figura I.13. muestra el equipo empleado en las valoraciones Karl-Fischer, un equipo *modelo DL38* de la marca comercial *Mettler-Toledo*. Consta de un vaso hermético de vidrio con un sistema de agitación y dosificación automática de disolvente. Además, dispone de una bureta automática de volumen de 5 mL y 20.000 pasos para la dosificación de reactivo valorante. Mediante el uso de una bomba de succión, se puede eliminar el residuo de la reacción una vez finalizada la valoración, con lo que se evita que el sistema tome humedad ambiente al abrir el vaso durante la limpieza.



Figura I.13. Aspecto de una valorador volumétrico Karl-Fischer de *Mettler-Toledo*.

El procedimiento de medida tiene varias etapas:

- Preparación del sistema: mediante el correcto secado del vaso hermético de reacción en estufa a 120 °C durante, al menos, 2h y enfriamiento en desecador. Adición de 60 mL de disolvente y eliminación del contenido en humedad del mismo para adición de la cantidad necesaria de valorante para neutralizarla.
- Cálculo de la deriva del equipo, es decir, de la cantidad de humedad que entra en el mismo, debido a que es imposible que sea totalmente hermético. Se realiza midiendo durante 5 minutos los microlitros por minuto consumidos de agente valorante debidos a la entrada de humedad.

- Determinación de la concentración del valorante mediante un estándar primario de concentración conocida. Se usa para ello un patrón, denominado comercialmente como *Hydranal 10.0*, que consiste en una disolución de 1-butanol con una concentración de 10 mg/g en agua.
- Medida de la muestra, que se introducen en el sistema mediante una jeringa y a través de un septum. La cantidad de muestra a analizar depende del contenido en agua esperado, siendo lo habitual usar cantidades inferiores a 0,7 mL, para contenidos superiores al 2 %, y de entre 0,7 y 1,5 mL, para contenidos entre el 0,1 y el 2 %. Los valorantes empleados han sido de 2 tipos, uno con una capacidad de valoración de 5 mg de agua por 1 mL de valorante y otro de 2 mg de agua por 1 mL de valorante.

La valoración empieza cuando la muestra está totalmente solubilizada. El punto final de la valoración se alcanza cuando se produce un exceso de yodo en el medio, que se determina a través de un sensor de puntas de platino capaz de medir diferencias voltamperimétricas.

El principio de medida se basa en que, en el sensor, se establece una diferencia de potencial constante debida a la polarización del medio, lo que genera una medida de diferencia de potencial de 400 a 600 mV cuando hay agua en disolución. Al consumirse el agua, el yodo se ioniza en las puntas de platino, aumentando la conducción del medio, por lo que, para mantener la diferencia de potencial constante entre los 2 electrodos de platino, se necesita una menor tensión, de en torno a 100 mV. Este valor de potencial indica el punto final de la valoración. Por ello, para iniciar las medidas en el equipo, la diferencia de potencial medida ha de ser siempre inferior a 100 mV, con una deriva menor de 10 $\mu\text{L}/\text{min}$.

El volumen consumido de reactivo se transforma, mediante la estequiometría de la reacción, en la cantidad de agua de la muestra, según la ecuación I.5.

$$\%agua = \frac{V_{eq} \times C \times M}{m \times ne} \times 100 \quad [I.5]$$

Dónde: V_{eq} es el volumen de valorante en L; C es la concentración de valorante en mol/L; M es la masa molar del agua en g/mol; m es la masa de muestra añadida en g; y ne es el número equivalente del analito, 0,5 mol I₂/mol H₂O.

1.12. Determinación de la velocidad de sedimentación.

Para la determinación de la estabilidad de los asfaltenos en crudos de petróleo se usó un equipo modelo Turbiscan (*TMA 2000 Heavy Fuel*, de la marca Formulaction).

El principio de medida de este equipo consiste en la medición de la transmitancia de radiación infrarroja (NIR de 880 nm de longitud de onda) a través de una celda transparente que contiene una disolución de la muestra a medir. La radiación transmitida se recoge en un detector que consiste en un sistema de detección de la dispersión de luz (*light scattering*).

La preparación de la muestra consiste en la disolución del crudo con tolueno en una proporción 1:10 para mejorar la transmitancia de radiación a través de la muestra. A continuación, se añade una cantidad suficiente de un precipitante (n-heptano) para lograr la inestabilización de los asfaltenos y su agregación. La mezcla se agita vigorosamente para garantizar su homogeneidad y se deposita en el interior de la celda de medida. Cuando los asfaltenos se encuentran en suspensión, la radiación NIR es dispersada hacia el detector. Cuando el tiempo pasa y sedimentan, la muestra se aclara y aumenta la transmisión NIR, dado que no hay una dispersión de la misma por efecto del sólido. Esta variación es la que mide el equipo en forma de representaciones de transmitancia frente a tiempo.

II. Toma de muestras de crudos o fracciones. Caracterización inicial de los crudos de petróleo

1. Toma de muestras de crudos o fracciones.

Los crudos de petróleo son mezclas extremadamente complejas de hidrocarburos, cuyas propiedades evolucionan a lo largo del tiempo. Pequeñas variaciones en la composición por una toma de muestras no controlada o, simplemente por su evolución durante el almacenaje, hace que las propiedades del fluido puedan cambiar sustancialmente. Por ello, la forma de realizar el muestreo es un proceso de vital importancia para asegurar que sea repetible y reproducible.

El procedimiento de toma de muestras se ha definido a partir del que ha sido proporcionado por Repsol, S. A., como empresa suministradora de las muestras de crudo, pero adaptándolo a las necesidades de aquellas con las que se ha trabajado. Dichas necesidades dependieron de la naturaleza y composición de los crudos, especialmente del contenido en asfaltenos, agua de formación y ceras, así como su densidad y volatilidad. El procedimiento consta de las siguientes etapas:

- Comprobación de las propiedades de las muestras proporcionadas por la empresa suministradora, como son: contenido en ligeros, viscosidad y contenido en agua. Todos estos datos son proporcionados, junto con las muestras de crudos a analizar, por la compañía Repsol S. A., y se usan como caracterización previa (recogida en parte en el Capítulo II).
- Calefacción de las muestras: se realiza cuando los valores de viscosidad dinámica son superiores a 50 cP a 20 °C. Dichos valores pueden indicar: o que el crudo tiene un alto contenido en ceras que pueden estar precipitadas a la temperatura del muestreo habitual (temperatura ambiente), o bien que tenga un muy bajo contenido en compuestos ligeros (tal y como ocurre en los cortes de los crudos destilados a temperaturas superiores a 190 °C, es decir, los cortes 190+.

Por ello, se calientan las muestras en una estufa de temperatura controlada a temperaturas superiores a la de formación de las ceras sólidas (evaluada mediante calorimetría diferencial de barrido, del inglés *Differential Scanning Calorimetry - DSC*).

Ha de tenerse especial precaución durante este proceso de calefacción y realizarlo el mínimo número de veces posible sobre una misma muestra, dado que lleva asociada una pérdida incontrolable de compuestos volátiles y una oxidación de esta, que contribuyen al envejecimiento del crudo. Esto puede conducir al cambio en la estabilidad de las diferentes familias S. A. R. A. (Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos) del crudo.

- **Agitación:** debido a la elevada complejidad de las muestras y la diferente densidad de las familias que constituyen el crudo, se puede producir un fenómeno no deseable de estratificación. Este proceso es incontrolable y se ocasiona cuando las muestras llevan un largo tiempo en reposo. Por ello, mediante la agitación se favorece la mezcla de las fases presentes en la muestra y se homogeniza la fase líquida. La estratificación no es medible, dado que los envases que contienen las muestras son metálicos, pero lleva a resultados no reproducibles cuando se realiza la caracterización de la muestra.

Por ello, el proceso de agitación ha consistido en la realización de un movimiento pendular del recipiente cerrado que contiene la muestra durante, al menos, 10 repeticiones, seguidos de una ligera agitación vertical. La agitación debe ser suficiente como para eliminar los posibles estratos formados, pero no tan intensa como para perder los componentes volátiles del crudo. El proceso finaliza con un período de reposo de 5 a 10 minutos antes de proceder a la apertura del recipiente, evitándose de este modo la pérdida de volátiles por el efecto del movimiento, ya que estos se reabsorben, al menos parcialmente. Este tiempo de reposo no es suficiente para que se

vuelva a dar una estratificación del crudo en la lata, siendo en el caso de los crudos más pesados de 5 minutos y para los más ligeros de 10 minutos.

- Toma de muestras propiamente dicha: se realiza por trasvase de parte de la muestra a un vaso de precipitados y posterior toma de muestras mediante pipetas o jeringas, para obtener la cantidad necesaria de crudo en el recipiente apropiado para su posterior análisis.

Cada vez que se realiza un muestreo, se toma una cantidad suficiente como para realizar varias réplicas en cada ensayo (todos los análisis se realizan, al menos, por triplicado). Además, los ensayos se repiten siempre que sea considerado necesario, bien porque los resultados excedan el margen de error indicado por las diferentes normas empleadas, o bien porque superen la desviación estándar calculada en cada experimento. De esta forma se realiza siempre una medida de la repetitividad y de la reproducibilidad. Además, se procura usar siempre la misma muestra de origen en las diferentes técnicas empleadas para cada crudo, con el consecuente envejecimiento de la muestra asociado a los sucesivos muestreos.

2. Caracterización inicial de los crudos de petróleo.

Para el presente trabajo de investigación, se han empleado en todos los casos *crudos muertos* (STO). Los *crudos muertos* son aquellos que ya no se encuentran en las condiciones de yacimiento, sino que han perdido la fracción de gases disueltos debido a la despresurización que sufren a lo largo del proceso de su extracción del yacimiento y posterior transporte. Además, algunos de los crudos utilizados ya se encontraban en condiciones de refino, es decir, tras haber pasado por el proceso de estabilización y desalado para eliminar el agua de formación, los sólidos inorgánicos y los gases licuados de petróleo (GLPs). La manipulación de estos

crudos muertos es más sencilla que la de los *vivos* (aquellos que no han sido estabilizados), dado que su homogenización es más fácil al encontrarse el sistema como una única fase líquida.

De todas formas, es inevitable la presencia, en función de la naturaleza del crudo, de pequeñas cantidades de gases (gases disueltos y compuestos orgánicos volátiles). Dichos compuestos volátiles se van perdiendo con el tiempo de almacenamiento, ya que se van separando de la fase continua en el proceso de envejecimiento del crudo, lo que supone una evolución incontrolable de su composición a lo largo del período de trabajo experimental.

Además, ha de tenerse un especial cuidado ante la presencia de restos de fase acuosa remanente del agua de yacimiento, que suele estar emulsionada con el crudo y no se separa en los procesos de desalinización y estabilización del crudo, o fases precipitables, como las ceras que se forman por debajo de una determinada temperatura y pueden quedar depositadas en las paredes del recipiente en el que se encuentra contenida la muestra.

Por todo ello, se estableció el procedimiento de muestreo descrito en el punto anterior. Como se ha comentado, parte de la caracterización inicial de los crudos ha sido proporcionada por la empresa que los cede, Repsol, S. A. Dicha caracterización consistió en la determinación de:

- El contenido en GLPs.
- La fracción 190⁺, o porcentaje destilado hasta 190 °C, (es decir, el porcentaje de crudo que se mantiene tras la destilación a esta temperatura para separar la fracción más volátil del crudo y que más problemas operativos genera desde el punto de vista del manejo de muestras).
- La densidad, densidad API y viscosidad dinámica a 2 temperaturas (normalmente 20 y 40 °C).
- El contenido en Ni y V.
- La curva de destilación TBP (del inglés, *True Boiling Point*).

Además de esta caracterización, en el laboratorio del Grupo de Ingeniería Química y Ambiental (GIQA), se han realizado una serie de análisis adicionales:

- Valoración Karl - Fischer (KF), para la determinación del contenido en agua de las diferentes muestras de crudos de petróleo mediante una valoración potenciométrica.
- Resonancia magnética nuclear de protón (RMN ^1H), para la determinación estructural de los hidrocarburos analizados.
- Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (IR-TF), para la determinación de los grupos funcionales.
- Osmometría de presión de vapor (OPV), para la determinación del peso molecular promedio de los crudos de petróleo.
- Análisis elemental (HCNS), para la determinación de los contenidos en los principales elementos de los hidrocarburos.

En la Tabla II.1. y en la Figura II.1. se resumen los valores de los análisis realizados por Repsol, S. A. y verificados en los laboratorios del GIQA para los crudos utilizados. La codificación de los crudos se debe al contrato de confidencialidad firmado con la empresa y atiende a fines geográficos (la letra indica la procedencia geográfica) y organizativos (el número indica el orden de recepción). De esta forma, los crudos D indican origen sudamericano y CS caribeño.

Como se puede observar, se han utilizado crudos que presentan muy diferente valor de viscosidad, densidad y contenido en metales. El contenido en agua determinado por la valoración Karl - Fischer (KF) y los valores del factor de caracterización de Watson (K_{UOP}) son similares en todos los casos. El valor del K_{UOP} , indica que la naturaleza de los crudos es la misma en todos los casos.

El contenido en GLPs de todos ellos es relativamente bajo, oscilando entre el 0,46 y 2,13 % p/p. La fracción destilada en el corte 190+ es muy variable, suponiendo en el crudo D11 un 8,39 y en el crudo CS un 35,01 % p/p del total.

Tabla II.1. Datos de caracterización de los crudos proporcionados por Repsol, S. A.

	D03	D09	D10	D11	CS
GLPs, % p / p	2,05	0,95	2,13	0,46	1,44
Fracción < 190+, % p / p	20,81	14,41	15,53	8,34	35,01
$\rho@15^{\circ}\text{C}$, g·cm ⁻³	0,8714	0,9288	0,8944	0,9298	0,8449
API @ 15.6 °C	30,8	20,8	26,6	20,6	35,9
$\mu_{20^{\circ}\text{C}}$, cSt	15,83	-	55,63	91,29	2,81
$\mu_{40^{\circ}\text{C}}$, cSt	7,823	83,28	32,63	54,26	2,48
$\mu_{50^{\circ}\text{C}}$, cSt	-	66,11	-	-	-
Ni, ppm	10,0	53,0	9,00	9,7	1,39
V, ppm	43,5	274	16,0	18,0	0,27
K _{UOP}	11,85	11,62	11,70	11,54	11,69
Agua, % p / p	0,02	0,03	0,02	0,03	0,01

Mediante la Figura II.1., en concreto en función del valor de la temperatura a la cual se ha destilado el 50 % de la muestra (T_{50}), se pueden clasificar los crudos en función de sus volatilidades como sigue: CS > D03 > D10 > D09 > D11.

A partir de estos datos, se ha calculado el factor de caracterización de Watson de la Tabla II.1. de acuerdo con la ecuación [II.1].

$$K_{UOP} = \frac{(T_{50})^{1/3}}{sg^{15,6^{\circ}\text{C}}} \quad [\text{II. 1.}]$$

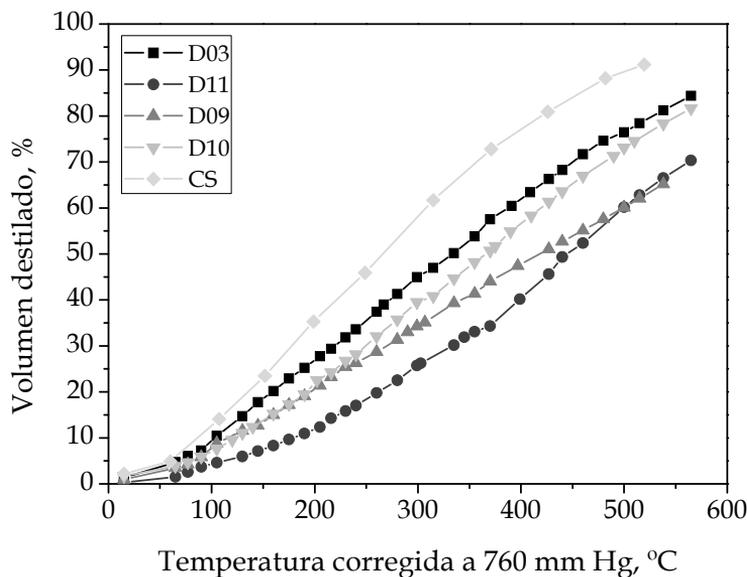


Figura II.1. Curvas TBP de los crudos proporcionadas por Repsol, S. A.

De esta forma, a través de los valores de K_{UOP} y de API (que correlacionan con los de contenido de GLPs), los crudos de esta Tesis Doctoral se pueden clasificar en: ligero ($API > 31,1$) y nafténico, en el caso del CS, medios ($22,3 < API < 31,1$) y nafténicos, para los crudos D03 y D10, y pesados ($API < 22,3$) y nafténicos, para los crudos D09 y D11.

Dado que el resto de las técnicas de RMN 1H , IR-FT, HCNS y OPV realizadas en los laboratorios del GIQA para la caracterización de los crudos, han sido objeto de desarrollo en el presente trabajo experimental, sus resultados serán expuestos en capítulos posteriores.

A partir de los datos de la Tabla II.1. y la Figura II.1., y utilizando un modelo termodinámico sencillo basado en ecuaciones de estado, modelo de Peng-Robinson, se han determinado los diagramas de equilibrio de fases de los diferentes crudos empleados. En la Figura II.2. se muestran las curvas de los crudos completos (los *crudos muertos* sin descabezar) y en la Figura II.3. las curvas de equilibrio de los crudos descabezados hasta 190 °C.

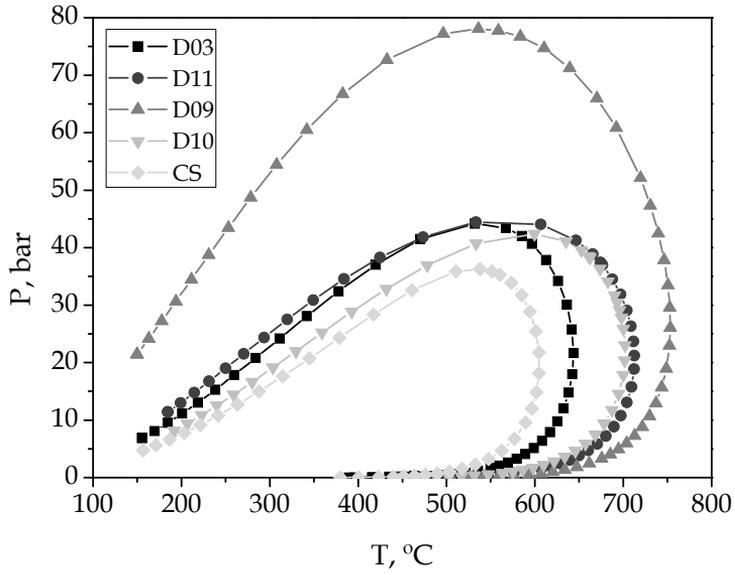


Figura II.2. Diagrama p-T de los crudos muertos.

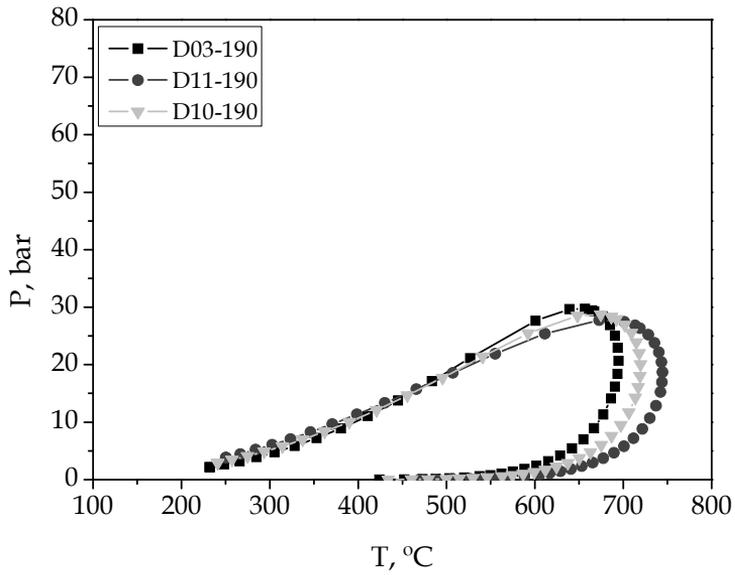


Figura II.3. Diagrama p-T de los crudos descabezados a 190 °C.

Los diagramas de equilibrio de fases para los crudos de petróleo se suelen representar en forma de diagramas multicomponente p-T. En ellos se determina la curva correspondiente a la presión de burbuja y a la presión de rocío para cada mezcla multicomponente. El punto de unión de ambas curvas constituye el punto crítico. En estos sistemas se tienen habitualmente 2 posibles presiones de rocío a una temperatura dada, una a alta presión y otra a muy baja presión. Esto se corresponde con el punto de condensación inicial por efecto de la presión y con el punto de aparición de fase líquida por efecto de descompresión y salida de la fase gaseosa de la fase continua que es el crudo, respectivamente.

Las curvas de los crudos D10 y D11, mostrados en la Figura II.2., se comportan de forma similar en la zona de vapor, pero difieren en la de líquido. Sin embargo, las curvas de los crudos D03 y D11 son más parecidas en la zona de líquido y difieren en su comportamiento más allá del punto crítico. El crudo CS y el D09 tiene un comportamiento diferente al resto, de tal forma que la zona de equilibrio líquido - vapor es mucho más amplia en el crudo D09 y es muy pequeña para el CS. De estos 2 últimos crudos no se dispone de muestra de destilado a 190 °C, por lo que en la Figura II.3. no se muestra su envolvente de fases.

Para el caso de los cortes estabilizados a 190 °C, las curvas son muy similares para las tres muestras en la zona líquida, pero su comportamiento varía en la zona vapor, ampliándose la zona de equilibrio líquido-vapor para el corte del crudo D11 y, en menor medida para el D03.

En lo que se refiere a la comparación de las curvas de los cortes y los crudos, en todos los casos la destilación conlleva un descenso de la presión y un aumento de la temperatura para la zona de convivencia en equilibrio de las dos fases, líquido y vapor.

Por último, se ha realizado la caracterización de las muestras según la metodología de análisis S. A. R. A. descrita en el capítulo I. Los resultados de este fraccionamiento del crudo en sus familias constituyentes se recogen en la Tabla II.2., en la que se muestra el balance de materia del ensayo.

Tabla II.2. Análisis SARA de los crudos completos.

% p/p	Muestra				
	D03	D09	D10	D11	CS
S	36,5	26,0	32,0	36,0	36,4
A	33,0	38,0	28,0	40,0	35,4
R	5,4	5,0	9,0	7,0	3,6
A	3,5	15,0	19,0	6,5	2,8
Volátiles	21,6	16,0	12,0	10,5	21,8

Se puede observar que las fracciones saturada, aromática y resinas de los crudos D03, D11 y CS son similares. La relación resinas a asfaltenos es mayor de 1 en todos los casos salvo en los crudos D09 y D10. El contenido en volátiles es muy diferente entre las muestras, moviéndose en un intervalo entre 10,5 % p/p y 21,8 % p/p. La muestra con mayor contenido en asfaltenos es la D10, que a su vez es una de las que presenta un menor contenido en volátiles.

Ha de destacarse que los asfaltenos obtenidos mediante esta técnica son asfaltenos precipitados con n-pentano. Además, para su cuantificación no se produce su lavado en un sistema a reflujo, por lo que sus valores pueden ser muy diferentes a los obtenidos por las técnicas mostradas en el capítulo III.

III. Precipitación de asfaltenos

III. Precipitación de asfaltenos

Como se ha comentado previamente, la precipitación de asfaltenos a partir de crudos de petróleo suele estar basada en el concepto de asfalteno introducido por M. Boussigault en su obra "*Memoire sur la Composition des Bitumes*" (Boussigault, 1837). De esta forma, los asfaltenos se definen a partir de su solubilidad como aquella fracción orgánica contenida en un crudo de petróleo que es insoluble en un n - alcano lineal de cadena corta (como el n-heptano) y soluble en un compuesto aromático (como el tolueno).

El objetivo de este capítulo es la determinación del contenido total de asfaltenos contenidos en un crudo de petróleo de acuerdo con normas estándar mayoritariamente aceptadas y que permitirán avanzar hacia nuevos desarrollos de procedimientos experimentales en posteriores capítulos. El procedimiento de precipitación está basado en la norma estándar IP-143/04 (IP, 2004).

1. METODOLOGÍA.

1.1. Precipitación de asfaltenos según norma IP-143/04.

El procedimiento IP-143/04 es uno de los estándares utilizados, junto con la norma ASTM D-3279 (ASTM, 2004), para la determinación de insolubles en n-heptano contenidos en *crudos muertos*. Estas normas han sido desarrolladas ante la dificultad de trabajar a elevadas presiones en las instalaciones experimentales y a la dificultad de conseguir muestras de *crudos vivos*.

La norma IP-143/04 requiere los siguientes reactivos y materiales:

a) Reactivos:

a.1.- Tolueno, grado reactivo.

a.2.- n-Heptano, grado reactivo.

b) Material de vidrio y equipos:

b.1.- Embudo tipo Soxhlet montado sobre un sistema de extracción a reflujo (Figura III.1.).

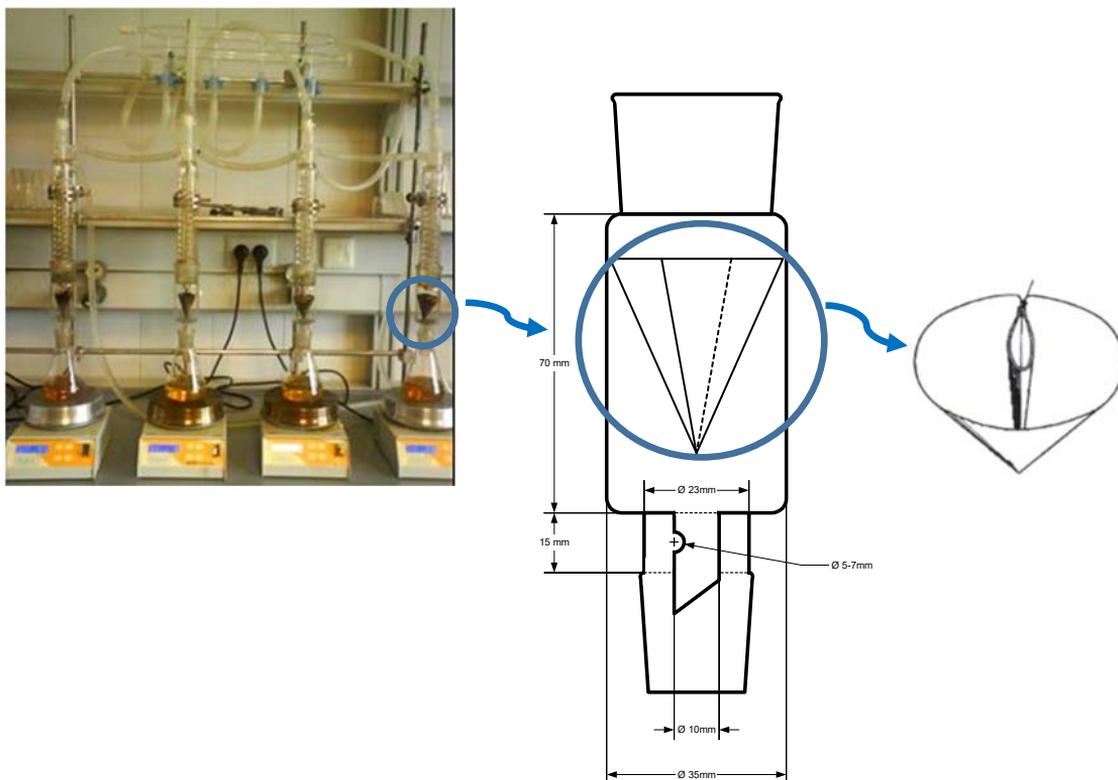


Figura III.1. Montaje empleado en la IP 143/04 y detalle el embudo tipo Soxhlet y del filtro de papel.

b.2.- Matraces de capacidad adecuada (100 o 250 mL).

b.3.- Filtro de papel Whatman n° 42 de 110 mm de diámetro.

- b.4.- Estufa de temperatura controlada en un intervalo de temperatura desde ambiente a 200 °C.
- b.5.- Balanza analítica de precisión de 0,1 mg.
- b.6.- Placas calefactoras con control de temperatura hasta 300 °C.
- b.7.- Vasos de precipitado altos de 100 y 250 mL.
- b.8.- Perlas de vidrio para controlar la ebullición de las mezclas.
- b.9.- Varilla de agitación de vidrio.
- b.10.- Baño de area termostatzado.

c) Procedimiento:

El procedimiento descrito en la norma tiene una serie de pasos perfectamente definidos. Ha de indicarse que cada experimento se debe realizar por cuadruplicado como medida del error experimental, ya que la norma marca como objetivo que la repetitividad dentro de un mismo ensayo entre las cuatro réplicas lleve a una desviación estándar inferior al 10 % del porcentaje de asfaltenos calculado.

El procedimiento, de forma resumida, consiste en mezclar una muestra de crudo, o de alguna fracción del mismo, con n-heptano para determinar el contenido en sólidos insolubles en este alcano. Para ello, la mezcla se calienta a reflujo, precipitándose los asfaltenos contenidos en el crudo de petróleo, que son recogidos en un filtro de papel junto con las ceras, las resinas y la materia inorgánica que lleve la muestra. Las ceras y las resinas (denominadas como R-C7) se recuperan del precipitado lavando el filtro con n - heptano a reflujo en un extractor. Posteriormente, los asfaltenos se separan de la materia inorgánica mediante un lavado con tolueno a reflujo, que arrastra los asfaltenos (A-C7), dejando los sólidos inorgánicos como residuos en el papel de filtro. El tolueno se evapora de la mezcla líquida recuperada y los A-C7 sólidos se pesan para determinar el porcentaje másico contenido en la muestra inicial de crudo de petróleo. De forma análoga, las R-C7 se cuantifican mediante la evaporación del n-heptano usado en la limpieza de los filtros y los inorgánicos se determinan por diferencia de pesada de los filtros antes y después de la extracción con tolueno.

De forma más detallada, dicho procedimiento consiste en:

c.1.- En primer lugar se ha de determinar el tamaño del matraz y el volumen de disolvente a utilizar en función del contenido esperado de asfaltenos y la relación precipitante (n-heptano)/crudo que se va a emplear. Según la norma, esta relación será de 30 mL de n-heptano por 1 g de crudo ($R = 30 \text{ mL/g}$) para muestras con menos de un 25 % p/p de A-C7.

La Tabla III.1. muestra la masa de crudo a emplear en función del contenido esperable de asfaltenos, que se determina mediante un ensayo previo de precipitación de una masa de 6 g de crudo con n-heptano a temperatura de ebullición y su posterior filtrado. Además, se muestra el volumen necesario del matraz en el que se realiza la precipitación y el volumen de n-heptano que se ha de emplear en la precipitación para mantener la R de 30 mL/g. También aparecen los errores máximos permisibles tanto en la pesada de la muestra de crudo como en el volumen de precipitante.

Tabla III.1. Condiciones de la precipitación de A-C7 en función de la cantidad de asfaltenos esperada.

Contenido esperado de A-C7, % p/p	m_{muestra} g	V_{matraz} mL	$V_{\text{n-C7}}$ mL
< 0,5	10 ± 2	1000	300 ± 60
0,5 - 2,0	8 ± 2	500	240 ± 60
2,0 - 5,0	4 ± 1	250	120 ± 30
5,0 - 10,0	2 ± 1	150	60 ± 15
10,0 - 25,0	$0,8 \pm 0,2$	100	25 ± 3
> 25,0	$0,5 \pm 0,2$	100	25 ± 1

c.2.- Si la muestra lo requiere (ver Capítulo I) se calienta hasta una temperatura suficiente para eliminar su *historia térmica*, es decir, para alcanzar una temperatura que permita homogenizar la muestra mediante la fusión de las ceras que contiene el crudo en condiciones ambiente. Dicha temperatura se determinó mediante un

análisis de calorimetría diferencial de barrido (del inglés, *Differential Scanning Calorimetry - DSC*).

Una vez determinada la temperatura de aparición de ceras (del inglés, *Wax Appearance Temperature - WAT*) la muestra se homogeniza en el recipiente que la contiene mediante calefacción 10 °C por encima de la misma durante media hora, seguida de una agitación mediante 10 repeticiones de un movimiento pendular del recipiente, tal y como se indica en el Capítulo I. La temperatura máxima de calefacción, en cualquier caso, se fijó en 60 °C, para evitar el excesivo envejecimiento de la muestra. Si la WAT es muy cercana a este valor, se amplía el tiempo de calefacción hasta un máximo de una hora.

c.3.- Se añade el volumen de n-heptano suficiente para alcanzar la relación final (R) de 30 mL de n-alcano por gramo de muestra, que permite precipitar todos los asfaltenos contenidos en el crudo de petróleo. Se introducen las perlas de vidrio para conseguir una ebullición controlada (normalmente se introducen 6 perlas).

c.4.- Se mantiene la muestra a reflujo 60 minutos. Al final de este periodo se retira el matraz y se deja enfriar cerrado para evitar variaciones en el valor de R hasta que alcanza la temperatura ambiente en una vitrina de gases.

c.5.- Se filtra la solución sobre papel de filtro Whatman nº 42, que ha sido previamente secado a 107 °C durante 15 minutos, enfriado en el desecador y tarado junto con las perlas de vidrio anteriormente adicionadas al sistema. El residuo que pueda quedar adherido a las paredes del matraz se lava con 30 mL de n-heptano caliente y, con ayuda de una varilla de vidrio, se pasa a través del filtro todo el líquido junto con los sólidos que contenga en suspensión.

c.6.- El filtro y su contenido se retiran del embudo de extracción y se introducen en la estufa a 107 °C durante 15 minutos. Una vez eliminado completamente el disolvente retenido, se deja en un desecador y se pesa. Con ello se obtiene la cantidad de A-C7, R-C7 y sólidos inorgánicos (SI) presentes en el crudo de petróleo.

c.7.- Se vuelve a posicionar el filtro en el extractor. Se acopla un nuevo matraz esmerilado de 250 mL que contiene un volumen de n - heptano de 150 mL. Se lleva la mezcla a reflujo durante 60 minutos, o hasta que el líquido caiga del filtro

completamente limpio, ya que el tiempo de lavado y eliminación de las R-C7 depende de la muestra de crudo.

c.8.- Se retira el filtro y su contenido del embudo de extracción y se introduce en la estufa a 107 °C durante 15 minutos. Se deja en el desecador hasta que se enfríe y, posteriormente, se pesa. De esta forma, se pueden determinar, por diferencia con los sólidos obtenidos en el epígrafe c.7., la cantidad de R-C7 contenida en el crudo.

c.9.- Se utiliza un nuevo matraz esmerilado de 250 mL al que se le añaden 120 mL de tolueno. Se sitúa sobre el matraz el extractor Soxhlet que contiene el filtro con los asfaltenos y se lleva a reflujo. Con esta operación, se logran disolver los asfaltenos, que se separan de los sólidos insolubles en tolueno (SI). La duración del lavado depende del tiempo que tarde en caer la primera gota de tolueno del filtro sin tener ningún tipo de coloración. Se recupera el filtro del extractor y se introduce en la estufa a 107 °C durante 15 minutos. Se pasa al desecador hasta que se encuentre a temperatura ambiente. Se pesa y, posteriormente, se determina el contenido en sólidos insolubles en tolueno.

c.10.- Se trasvasa el contenido del matraz obtenido en c.9. a un vaso de precipitados de 250 mL, el cual debe estar tarado con anterioridad. Seguidamente se lava el matraz con sucesivas cantidades de tolueno caliente, pero en total no se deben usar más de 30 mL, ya que la evaporación del tolueno resulta muy lenta.

c.11.- Inicialmente se evaporaba el disolvente contenido en un baño de arena (18-20 horas), para tener una calefacción lenta y homogénea. Posteriormente, este proceso fue modificado y el vaso con el tolueno y los asfaltenos se secaban en una estufa de vacío, manteniendo la velocidad de eliminación de disolvente constante y prefijada al inicio (para ello se fija la consigna en 40 °C y 70 mbar). Este cambio se decidió porque el secado es un punto crítico ya que, si la evaporación se realiza de forma brusca, sin una disminución de la presión, se pueden oxidar superficialmente los asfaltenos por el efecto conjunto de las altas temperaturas y la presencia de oxígeno, con el consecuente cambio de propiedades y estructura. Además, con ello se logró reducir los tiempos de secado a unas 6 horas y recuperar disolventes

orgánicos muy contaminantes, que se pueden usar para labores de limpieza en el laboratorio.

c.12.- Una vez eliminado el tolueno, el vaso que contiene los asfaltenos precipitados se deja enfriar en un desecador durante 30 - 60 minutos y se vuelve a pesar para determinar el contenido en A - C7 del crudo de petróleo empleado.

El cálculo de los porcentajes de todas las fracciones cuantificadas se realiza a través de las ecuaciones [III.1.] y [III.2.].

$$\% \text{ Fracción} - Cx = \frac{\text{masa}_{\text{Fracción}-Cx} \cdot 100}{\text{masa}_{\text{Crudo}}} \quad [\text{III. 1.}]$$

$$\text{desviación estándar} = \sqrt{\frac{\sum((\% \text{ Fracción} - Cx) - (\% \text{ Fracción} - Cx)_{\text{medio}})^2}{(n - 1)}} \quad [\text{III. 2.}]$$

Siendo: % Fracción-Cx, el % de alguna de las fracciones formadas; $\text{masa}_{\text{Fracción}}$, el peso de alguna de las fracciones cuantificadas; $\text{masa}_{\text{Crudo}}$, el peso de muestra; n el número de réplicas.

Ha de recordarse que, en esta técnica, como en toda técnica gravimétrica, es muy importante que todo el material que se use se encuentre perfectamente limpio, seco y tarado para poder contabilizar todas las fracciones separadas y las pérdidas que pueden ocurrir.

1.2. Variaciones de la norma de precipitación de asfaltenos IP-143/04.

El objetivo de estas modificaciones es realizar un estudio de variables que permita estudiar de forma más exhaustiva el comportamiento y estructura de los asfaltenos contenidos en los crudos de petróleo.

Las modificaciones propuestas han ido en las siguientes direcciones:

- a. Variar el agente precipitante empleado en la definición de asfaltenos del punto anterior (n-heptano), usándose parafinas de diferente

número de átomos de carbono entre el n-pentano y el n-hexadecano (n-pentano, n-hexano, n-octano, n-decano, n-dodecano y n-hexadecano).

- b. Variar la temperatura a la que se realiza el ensayo, que la norma fija a la temperatura de ebullición de la mezcla. En concreto, se han utilizado temperaturas inferiores a este valor (25, 30, 36,5, 45, 60 y 68 °C).
- c. Variar la relación de precipitante a crudo, R, desde el umbral, punto en el que comienza la inestabilización de los precipitados de asfaltenos, hasta $R = 100 \text{ mL/g}$.

Los reactivos, materiales y procedimientos utilizados han sido:

a) Reactivos:

- a.1.- Tolueno, grado reactivo.
- a.2.- n-Pentano, grado reactivo.
- a.3.- n-Hexano, grado reactivo.
- a.4.- n-Octano, grado reactivo.
- a.5.- n-Decano, grado reactivo.
- a.6.- n-Dodecano, grado reactivo.
- a.7.- n-Hexadecano, grado reactivo.

b) Material de vidrio y equipos:

- b.1.- Embudo tipo Soxhlet montado sobre un sistema de extracción a reflujo.
- b.2.- Matraces de capacidad adecuada (100 o 250 mL).
- b.3.- Filtro de papel Whatman nº 42 de 110 mm de diámetro.
- b.4.- Estufa de vacío de temperatura controlada en un intervalo de temperatura desde ambiental a 200 °C. Y de presión ambiental a 40 mbar.
- b.5.- Balanza analítica de precisión 0,1 mg.
- b.6.- Baño termostatzado hasta 80 °C y con 3 puestos de agitación (Figura III.2.).
- b.7.- Placas calefactoras con control de temperatura hasta 300 °C.

- b.8.- Vasos de precipitado altos de 100 y 250 mL.
- b.9.- Perlas de vidrio para controlar la ebullición de las mezclas.
- b.10.- Varilla de agitación de vidrio.
- b.11.- Baño de arena termostatzado.



Figura III.2. Fotografía de la instalación experimental para la realización o la precipitación a temperaturas diferentes a la de ebullición del n-alcano precipitante.

c) *Procedimiento:*

El procedimiento descrito en la IP-143/04 se tomó como base para realizar el estudio de la influencia de las variables en el presente apartado. Cada experimento se realiza por triplicado para tener una medida del error experimental. Al igual que en la norma, se fijó como objetivo tener un valor en la repetitividad que lleve a una desviación estándar inferior al 10% del porcentaje de asfaltenos calculado.

El procedimiento general consiste en mezclar una muestra de crudo, o de alguna fracción del mismo, con un n-alcano en diferentes proporciones para determinar el contenido en sólidos insolubles en ese n-alcano, tal y como ocurre en la definición de asfaltenos.

Para ello, la muestra se calienta a diferentes temperaturas de precipitación, formándose diferentes sólidos orgánicos (que por simplicidad se denominarán siguiendo la nomenclatura del apartado anterior como: R-Cx, sólidos recuperados en la etapa de lavado de los sólidos inicialmente precipitados; A-Cx, sólidos lavados con n-alcano que son insolubles en él, pero solubles en tolueno). La x indica la longitud de cadena del n-alcano empleado en la precipitación de los asfaltenos.

El procedimiento se detalla a continuación, haciendo especial hincapié en las diferencias con la norma:

c.1.- En primer lugar se ha de decidir el tamaño del matraz y el volumen de disolvente a utilizar en función del contenido esperado de asfaltenos y la relación precipitante (n-parafina)/crudo, R, que se va a emplear (ver Tabla III.1). Además, con objeto de reducir el error experimental en la determinación de la cantidad de asfaltenos formados y dado que se modifica la cantidad de crudo en función de la R que se estudie, se calcula la cantidad mínima de crudo que se debe utilizar para tener, al menos, 50 mL de precipitante en el matraz.

Para ello, se fijan una serie de relaciones (R_{CA}) n-parafina/crudo. Con ellas y con 50 mL de disolvente, se determina cuál es la masa de crudo a añadir y que se mantiene totalmente cubierta por el precipitante en matraces de 100 mL. La masa resultante no debe ser inferior a 1g, para de esta forma evitar errores en la pesada. De esta forma, se obtienen los valores de la Tabla III.2. R_{CA} es el valor de R inferior por encima del cual ha de cambiarse el volumen del matraz seleccionado para hacer la precipitación, ya que sino la masa es muy baja. Por ello, se usan matraces de 250 mL, en los que se pueden realizar precipitaciones de hasta $R = 100$ mL/g. Para experimentos a mayores valores de R se pueden usar matraces de hasta 500 mL.

Un ejemplo de los cálculos usados es el siguiente: para una R_{CA} de 3 mL/g y 50 mL de disolvente, la masa de crudo a añadir es de 16,7 g. Teniendo en cuenta que el volumen del matraz a emplear es de 100 mL, la R máxima con la que se puede trabajar son los 3 mL/g. Para R_{CA} mayores se debe disminuir la masa. Cuando la masa necesaria es inferior a 1g, ha de cambiarse el volumen. Esto ocurre en la quinta fila de la Tabla III.2.

Tabla III.2. Cantidad de crudo a añadir en función de R y de % A-Cx.

R_{CA}	$m_{\text{muestra para 50 mL}}$	V_{matraz}
mL/g	g	mL
3	16,7	100
5	10,0	100
10	5,00	100
20	2,50	100
100	1,25	250
200	1,25	500

c.2.- La toma de muestra se realiza siguiendo el mismo proceso descrito con anterioridad.

c.3.- Se añade el volumen de n-alcano suficiente para alcanzar la relación final deseada. Se introduce el imán agitador para garantizar la homogeneidad de la muestra durante la etapa de precipitación cuando no se realiza temperatura de ebullición. En el procedimiento de la norma no era necesaria la presencia de un núcleo de agitación, ya que ésta era proporcionada por la propia ebullición de la muestra.

Los puntos del procedimiento experimental de c.4. a c.12. son iguales a los descritos en el apartado anterior, con la salvedad de que en la nomenclatura se sustituye el valor de 7, por la longitud de la n-parafina usada como precipitante.

1.3. Equilibrio de precipitación de asfaltenos. Influencia del tiempo de contacto.

Durante el desarrollo de los procedimientos descritos en los 2 puntos anteriores de este capítulo, se ha determinado que el procedimiento normalizado de la IP-143/04 tiene una serie de inconvenientes. Por ello, se planteó una nueva metodología que permita paliarlos.

La principal duda acerca del procedimiento estándar está en si el tiempo de contacto de la muestra con el precipitante (fijado por la norma en 60 minutos) es

suficiente como para asegurar que se han precipitado totalmente todos los sólidos posibles en unas condiciones de R, temperatura y precipitante determinadas. Es decir, se intenta determinar si no puede haber efectos cinéticos en la precipitación de los sólidos que se estén obviando.

Además, se quiere evaluar si el uso de filtros de 0,22 micras en la separación de los sólidos tiene algún efecto en la cuantificación de los A-C7 y las R-C7, ya que parece que, en algunos casos, parte de la muestra sólida puede atravesar el filtro, falseando los datos del balance de materia y aumentando el error experimental.

Para evitar los aspectos comentados, se usa una instalación experimental totalmente nueva en la que el contacto entre la muestra de crudo y el precipitante se hace en el interior de tubos de centrífuga, que se introducen en un baño termostático para asegurar la homogeneidad en la temperatura del sistema. Como precipitante se ha seleccionado n-heptano, ya que es el de más fácil manejo y que asegura la precipitación de la mayor parte de los asfaltenos.

Los reactivos, el material y el procedimiento experimental empleados se describen a continuación:

a) Reactivos:

- a.1.- Tolueno, grado reactivo.
- a.2.- n-Heptano, grado reactivo.

b) Material de vidrio y equipos:

- b.1.- Baño de ultrasonidos con temporizador.
- b.2.- Baño termostático de agua (desde temperatura ambiente hasta 80 °C).
- b.3.- Centrífuga con rotor oscilante y termostática con capacidad para 4 muestras RT-138 (máximo 5.000 R.P.M. y 40 °C).
- b.4.- Tubos de centrífuga de vidrio roscado con capacidad de 40 mL.
- b.5.- Estufa de temperatura controlada en un intervalo de temperatura desde ambiental a 200 °C.
- b.6.- Balanza analítica de precisión 0,1 mg.

b.7.- Vasos de precipitado altos de 100 y 250 mL.

b.8.- Probetas graduadas de 50 mL.

b.9.- Micropipetas de diferentes volúmenes máximos (0,5 – 5,0 mL y 1,0 – 10,0 mL).

c) Procedimiento:

El procedimiento consiste en seguir una serie de pasos descritos a continuación. Ha de indicarse que el ensayo se realiza siempre por cuadruplicado para tener una medida del error experimental cometido.

c.1.- Lo primero es mezclar una muestra con n-heptano en tubos de centrífuga de vidrio de 40 mL, que se introducen en un baño de ultrasonidos para garantizar la mezcla y la homogeneidad de la muestra, objetivo éste que no se logra en este procedimiento ni por la mezcla a ebullición ni por imanes. Los ensayos se realizan a temperaturas siempre inferiores a la de ebullición de la mezcla para no generar sobrepresiones que lleven a la rotura del tubo de centrífuga. La cantidad de muestra y el volumen de n-heptano se seleccionan de tal forma que se mantenga siempre constante el volumen de n-heptano para obtener diferentes valores de R. Por lo tanto, lo que se varía para alcanzar los diferentes valores de R es siempre la cantidad de crudo ensayada.

Una vez preparado el tubo, se sitúa en una gradilla en un baño de ultrasonidos, en el que se realiza la mezcla durante 45 minutos (Akbarzadeh y col., 2003).

c.2.- A continuación, se deja reposar la mezcla a una temperatura controlada en un baño termostatzado durante tiempos prefijados de entre 1 h y 24 h. Los tubos deben situarse en una gradilla de tal forma que se asegure una buena circulación del agua del baño alrededor de todo el sistema (evitando zonas muertas y caminos preferentes de circulación del agua).

c.3.- Una vez transcurrido el tiempo de contacto, los tubos se centrifugan para separar los sólidos formados del resto de la matriz líquida. Las condiciones de centrifugación se seleccionan a partir de la bibliografía consultada (Akbarzadeh y col., 2003) y de los ensayos de puesta a punto de la técnica realizados. Las

condiciones seleccionadas fueron de 12 minutos, a 4.500 R.P.M. y 25 °C. La velocidad de frenado de la centrífuga se deja libre para evitar la re-suspensión de los sólidos formados.

c.4.- La separación de la fase sobrenadante y la fase sólida formada, se realiza con una micropipeta, teniendo precaución de no arrastrar nada de sólido. La fase que contiene los maltenos separados con n-heptano (M-C7) se deposita en un vaso de precipitados para evaporar el disolvente y cuantificarla. En esta primera etapa de la separación, se extraen 30 mL de sobrenadante. El resto de la muestra se deja en el tubo de centrífuga.

c.5.- Con el objeto de limpiar el sólido formado de las impurezas orgánicas (crudo embebido o ceras pesadas) que pueda contener, se añaden 30 mL de n-heptano limpio con micropipeta. El n-heptano debe encontrarse a la misma temperatura a la que se está realizando el análisis. Una vez añadida, el tubo se introduce en una gradilla y se sitúa en el baño de ultrasonidos durante 1 minuto para dispersar y lavar el sólido. Posteriormente, se atempera en un baño termostaticado durante 15 minutos y la muestra resultante se vuelve a centrifugar en las condiciones descritas en el punto c.3.

c.6.- El punto c.5. se repite hasta que se obtenga un líquido claro en el sobrenadante, lo que indicará la ausencia de crudo embebido en el sólido precipitado. Cuando esto ocurre, se retira toda la fase líquida con ayuda de la micropipeta.

c.7.- Se seca el sólido resultante en estufa a una temperatura de 40 °C y a una presión final de 70 mbar de vacío. Se pesa el tubo seco para determinar la cantidad de sólidos precipitados, A-C7.

c.8.- Para separar los sólidos de naturaleza asfáltica de las posibles ceras pesadas contenidas en el crudo de petróleo, se añaden al tubo de centrífuga 10 mL de tolueno para redissolver el sólido. El volumen de tolueno se añade a la misma temperatura a la que se ha realizado todo el experimento. La mezcla se introduce en el baño de ultrasonidos durante 15 minutos y otros 15 minutos en

el baño termostático para asegurar que la temperatura del ensayo sea siempre constante. Se centrifuga en las condiciones del punto c.3.

c.9.- El líquido sobrenadante se decanta en vasos de precipitados con la precaución necesaria para evitar las pérdidas de asfaltenos disueltos. Se realizan 3 lavados consecutivos con 10 mL de tolueno a la temperatura del ensayo para arrastrar todos los asfaltenos del interior del tubo de centrifuga.

c.10.- Se evapora el tolueno en la estufa de vacío, tanto para la muestra depositada en el vaso de precipitados (que contiene los asfaltenos), como para la que se encuentra en los tubos de centrifuga (las ceras pesadas). Se pesan el vaso y el tubo de centrifuga final y se calcula el porcentaje másico y la desviación estándar de los asfaltenos contenidos en la muestra y las ceras pesadas, refiriéndolo a la muestra inicial de crudo (ecuaciones [III.1] y [III.2]).

2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

2.1. Precipitación de asfaltenos según norma IP-143/04.

Como muestra de referencia para el estudio de esta técnica se ha empleado el corte de destilación a 190 °C del crudo denominado D03 denominado, a partir de este momento, como D03-190. Como se ha mencionado en el Capítulo II, este crudo es de origen sudamericano y de naturaleza nafténica (de acuerdo con su valor de K_{UOP}), siendo en función de su API clasificado como un crudo medio.

A partir de los resultados obtenidos con estas muestras, se han realizado diferentes ensayos para el crudo D03 completo y para otros crudos con distinta naturaleza y comportamiento en yacimiento, en lo relativo a la estabilidad de los asfaltenos. Dichos crudos han sido los del área geográfica de Sudamérica: D11 y su corte a 190 °C, D11-190; D09; D10, D10-190 y CS. Las características fundamentales de estos crudos se encuentran recogidas en el Capítulo II.

2.1.1. Resultados para la muestra D03-190.

Por la simplicidad que conlleva operar con un crudo descabezado (tal y como se ha comentado en el capítulo II), se ha comenzado la experimentación con el corte 190+ del crudo D03.

Los resultados de la precipitación estándar de asfaltenos se recogen en la Tabla III.3., dividiéndolos en:

- a. Contenido total de asfaltenos sobre el crudo inicial en porcentaje másico (% A-C7) y su desviación estándar.
- b. Contenido total de resinas sobre el crudo inicial en porcentaje másico (% R-C7) y su desviación estándar.
- c. Relaciones entre R-C7 y A-C7.

Tabla III.3. Resultados del análisis mediante IP-143/04 del crudo D03-190.

Tipo de sólido	% p/p	desviación
A-C7	2,203	0,002
R-C7	2,105	0,020
A-C7+R-C7	4,308	-
R-C7/A-C7	0,956	-

En la Figura III.3., se muestra una representación del crudo de petróleo como un continuo de compuestos orgánicos de diferente polaridad y peso molecular. El establecimiento de los límites entre las fracciones de alta polaridad y peso molecular, resinas y asfaltenos, es un convencionalismo, debido a la propia definición de estos compuestos y a que su contenido depende de las condiciones experimentales. Lo que sí suele ser constante es la cantidad de asfaltenos, para unas condiciones experimentales fijadas de n-parafina precipitante, temperatura y R. Suponiendo que, según el procedimiento descrito previamente, se separan totalmente las resinas de los asfaltenos, se define la relación R-C7/A-C7. Según la bibliografía, valores de R-C7/A-C7 cercanos o superiores a 1 se relacionan con la estabilidad de los A-C7 contenidos en el crudo. A medida que el valor se aleja de 1 hacia valores inferiores, los A-C7 son más inestables. Atendiendo a las teorías de agregación de asfaltenos,

los huecos superficiales en torno a los asfaltenos aumentan, lo que se relaciona con su autoasociación, agregación, precipitación y sedimentación. Si $R-C7/A-C7$ es superior a 2, pueden ocurrir también fenómenos de autoasociación en las resinas superficiales que estabilizan a los asfaltenos, pero son más raros ya que su tendencia asociativa es inferior.



Figura III.3. Representación de un crudo de petróleo como un continuo de pesos moleculares y polaridades.

Por lo tanto, según los datos para el crudo D03-190, se puede decir que presenta una cantidad de resinas similar a la cantidad de asfaltenos formados en las condiciones de análisis estándar, por lo que la estabilidad de los asfaltenos se encuentra en el límite, teniendo en cuenta que se fija como criterio de estabilidad una relación $R-C7/A-C7$ de 1.

2.1.2. Resto de muestras.

Una vez discutidos estos resultados obtenidos para la muestra de crudo D03-190, se pasa a analizar el comportamiento del resto de muestras.

Los primeros resultados expuestos corresponden al crudo D03 con toda su fracción volátil, es decir, sin destilar a 190 °C (codificación D03). Dichos resultados se recogen en la Tabla III.4., mostrándose los resultados de la misma forma que en la Tabla III.3.

Tabla III.4. Resultados del análisis mediante IP-143/04 del crudo D03.

Tipo de sólido	% p/p	desviación
A-C7	1,870	0,210
R-C7	1,585	0,020
A-C7+R-C7	3,455	-
R-C7/A-C7	0,845	-

La cantidad de asfaltenos precipitados es inferior a la determinada para la muestra estabilizada a 190 °C. Además, la desviación estándar es mayor. Este hecho se debe a la mayor dificultad en el manejo de muestras que contienen volátiles, lo que dificulta la pesada en cualquier técnica gravimétrica, como es este caso. El cambio en el valor del contenido total de A-C7 se ve influenciado por la presencia, en el crudo completo, de una fracción ligera que no presenta el corte 190⁺.

El cálculo de la fracción volátil se ha realizado sometiendo a una alícuota del crudo a los mismos procesos térmicos que se describen en el apartado 1 para la norma estándar IP-143/04. Estas etapas de tratamiento térmico (fundamentalmente las evaporaciones en estufa de vacío) son las mismas que sufre la muestra de crudo a lo largo del procedimiento de obtención de los asfaltenos por el método estándar, desde que se pesa el crudo inicial hasta que se pesan los asfaltenos separados del resto de la fracción malténica. De este modo, por la diferencia de pesada entre la muestra virgen y tras los tratamientos térmicos, se obtiene un valor para la fracción volátil del crudo de 20,94 % p/p, que coincide con el valor proporcionado por Repsol S. A. (21 % p/p).

La determinación del contenido de ligeros destilables a 190 °C permite corregir el porcentaje de asfaltenos para los ensayos hechos con esta muestra, ya que los asfaltenos determinados a partir del residuo deberían ser más que los obtenidos del crudo. El proceso es similar al de realizar un blanco del método de precipitación estándar de asfaltenos sobre el crudo, pero sin la presencia de precipitante.

Por lo tanto, si se corrige el contenido en A-C7 con los datos de la fracción volátil, el contenido de A-C7 en el residuo del crudo D03 debe ser de:

$$A-C7_{D-03-190} = \%A-C7_{D-03} + (0,2094 \cdot \%A-C7_{D-03}) = 2,26 \%$$

Este valor es muy cercano al experimental: $2,203 \pm 0,002 \%$.

A partir del dato de la relación entre las resinas y los asfaltenos formados, se puede concluir que los asfaltenos procedentes del crudo completo parecen tener una menor estabilidad, dado que se tiene una relación inferior a 1. Esto indica que hay defecto de resinas que puedan estabilizar a los asfaltenos contenidos en el crudo de petróleo D03. En el corte se concentran los componentes pesados del crudo, entre los que se encuentran las resinas y los asfaltenos, perdiendo de forma mayoritaria parafinas y aromáticos.

Los datos para el resto de crudos ensayados según el procedimiento estándar se recogen en la Tabla III.5. Todos los crudos, salvo el D09, tienen un contenido en asfaltenos inferior a 2% p/p. En el crudo D09, la suma de A-C7+R-C7 supone un 17,4 % p/p del total del crudo. Los crudos D09 y D11 presentan una relación entre R y A-C7 que hacen pensar que tienen una cierta estabilidad. Sin embargo, los crudos D10 y, sobre todo, el CS, presenta una gran inestabilidad de sus A-C7 en el seno del crudo de petróleo. Llama la atención el diferente comportamiento de los crudos D10 y D11 en lo que se refiere a sus fracciones 190+. Esto puede deberse al menor contenido en compuestos volátiles del crudo D11.

Tabla III.5. Resultados del análisis mediante IP-143/04.

	A-C7, %	R-C7, %	A-C7+R-C7, %	R-C7/A-C7
D09	7,600	9,800	17,400	1,289
D10	1,680	0,700	2,380	0,417
D10-190	1,930	1,850	3,780	0,959
D11	1,263	1,721	2,984	1,363
D11-190	1,775	1,823	3,598	1,027
CS	1,646	0,458	2,104	0,278

Calculando ahora la recomposición del contenido en asfaltenos de acuerdo con el contenido en volátiles, tal y como se había hecho para el crudo D03 y partiendo

de los datos de las Tablas III.2. y III.5. Para los crudos D10 y D11, se tiene que: para el crudo D10-190 el contenido de asfaltenos debiera ser de 1,941 % p/p y, para el crudo D-11-190, debiera ser de 1,37 % p/p y sin embargo es de 1,78 % p/p. Esto puede deberse a errores en la temperatura de destilación que no sea exactamente 190 °C, ya que en la instalación experimental en la que se realizan los cortes, sólo han asegurado el 190+ para el caso del crudo D03.

2.2. Variaciones de la norma de precipitación de asfaltenos IP-143/04.

Los resultados de la precipitación modificada de asfaltenos se recogen en la Tabla del Anexo. En ella se muestran tanto las condiciones de temperatura, R y n-alcano empleados en las condiciones de la precipitación, como la fracción másica de asfaltenos precipitados de los máximos precipitables ($A-C_x/A-C_{x,MAX}$). Este nuevo parámetro cobra importancia en estos análisis ya que representa, en función de la R de estudio, como de lejos se está de la máxima cantidad de asfaltenos precipitables. Esto es así, dado que los resultados obtenidos en el apartado anterior se corresponden con los asfaltenos totales que contiene un crudo según la norma estándar de precipitación IP-143/04.

A. Influencia en la relación de precipitante, R, y el tipo de precipitante.

En la Figura III.4. se muestran las curvas de precipitación en forma de contenido de A-C_x frente a la relación de precipitante empleada, para la fracción 190+ del crudo D03y usando n-parafinas de diferente longitud de cadena: n-pentano, n-hexano y n-heptano. La temperatura a la que se obtuvieron los resultados fue la de ebullición de cada una de las mezclas.

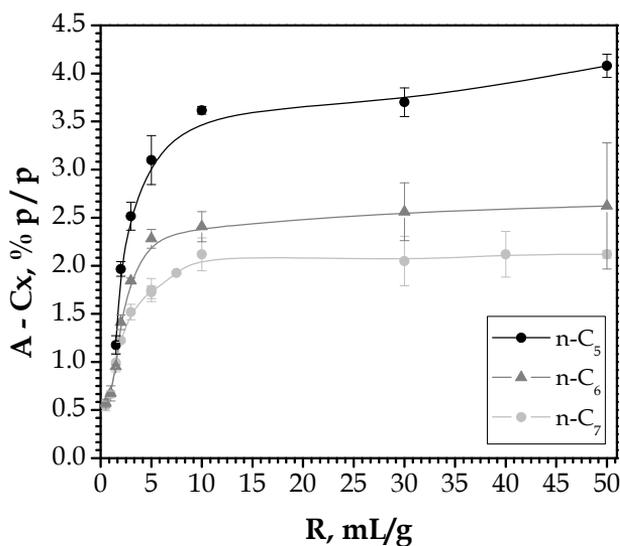


Figura III.4. Curvas de precipitación para el crudo D03-190 en función de R y de la longitud del n-alcano, a la temperatura de ebullición.

Como era de esperar, la cantidad de sólidos precipitados aumenta cuando lo hace la relación de precipitación. Este aumento es más acusado a valores bajos de R, es decir, en las proximidades del umbral de precipitación. El umbral de precipitación se define como la mínima cantidad necesaria de un precipitante en unas condiciones determinadas que lleva a la aparición de los primeros sólidos. Gráficamente, sería el punto de corte con el eje x de cada una de las curvas de precipitación.

Conforme se aumenta la relación de precipitación, se muestra una tendencia asintótica hacia un valor de pseudo-equilibrio para los tiempos de precipitación de la norma IP-143/04, por encima del cual ya no se forman y precipitan más asfaltenos. Este valor está entorno a un valor de R de 10 mL/g, para este crudo, pero varía en función de la naturaleza del crudo o de las proporciones del análisis S. A. R. A.

Comparando las diferentes n-parafinas, se puede observar que la cantidad de sólidos formados depende de forma muy importante, de la longitud de cadena del precipitante, de forma que el n-alcano más ligero conduce a mayores cantidades de

sólido formado. Para analizar esta dependencia, se han realizado experimentos de precipitación a una relación fija de 30 mL/g y variando la longitud de cadena del precipitante. La relación de 30 mL/g se ha seleccionado ya que suele ser suficiente para tener totalmente precipitados todos los asfaltenos presentes en el crudo. En la Figura III.5. se muestra el contenido en asfaltenos para las diferentes n-parafinas probadas. Como puede observarse, al aumentar la longitud de la cadena de n-parafina, disminuye la cantidad de asfaltenos. Esto es así hasta alcanzar una tendencia asintótica a partir de n-octano. Este resultado concuerda con lo propuesto por Mullins y col. (2007), que determinan una asíntota a partir del n-heptano, lo que lleva a su uso en las normas estándar de precipitación. Este comportamiento se relaciona con la afinidad de las resinas que estabilizan a los asfaltenos en disolución por el precipitante empleado. Dicha afinidad disminuye al aumentar la cadena del n-alcano. Por ello, los n-alcanos de cadena larga permiten a las resinas mantenerse en su posición estabilizadora sobre la superficie de los asfaltenos, por lo que evitan la agregación de los mismos. Las n-parafinas más cortas (n-C₅ y n-C₆) precipitan de forma menos selectiva a los asfaltenos, es decir, precipitan a los A-C7 y parte de las R-C7.

El valor de los sólidos n-C₁₆ es inferior al esperado de acuerdo con esta tendencia, probablemente por la dificultad experimental para el manejo de este agente precipitante, debido a su elevada viscosidad. Esto hace que la etapa de filtrado sea muy compleja y que las pérdidas sean muy grandes (en torno a un 1% del porcentaje total de asfaltenos formados).

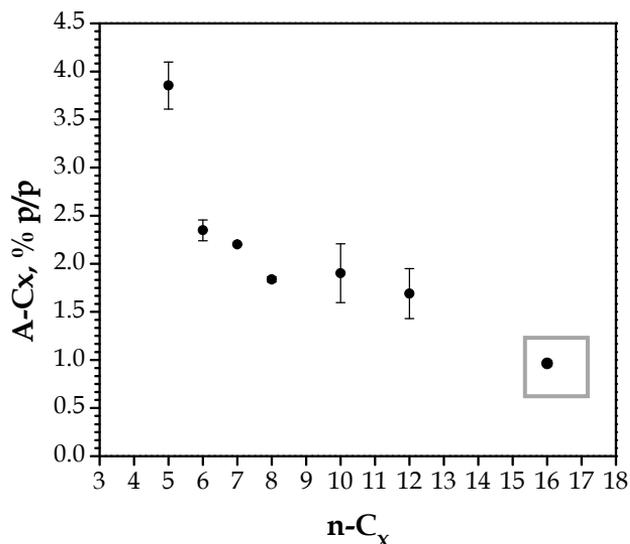


Figura III.5. Resultados de la precipitación de asfaltenos para el crudo D03-190 ($R = 30$ mL/g, temperatura de ebullición).

Para verificar estas conclusiones, se realizó el análisis del contenido de resinas (R-C_x). Dichas resinas se definen como la cantidad de materia que se arrastra con el n-alcano precipitante durante la etapa de lavado. También se analizó la variación de la suma de las resinas y los asfaltenos (R-C_x+A-C_x).

En la Figura III.6. se muestran las cantidades obtenidas de cada una de estas fracciones (A-C_x y R-C_x), así como su suma, en función del precipitante empleado. En todos los casos la relación de precipitante a crudo ha sido 30 mL/g y la temperatura fue la de ebullición de la mezcla. Los valores de A-C_x ya se habían mostrado previamente, pero se vuelven a representar para tener idea del balance total de resinas y asfaltenos.

Se puede observar como la cantidad de asfaltenos decrece continuamente con la longitud de la cadena, aumentando la cantidad de resinas y permaneciendo constante la suma de ambas a partir de n-heptano.

Esto se debe a las diferencias de afinidad de R-Cx y A-Cx por los agentes precipitantes empleados. Las resinas, que tienen una menor polaridad que los asfaltenos, son más afines por los precipitantes de menor longitud de cadena. De esta forma, al usar precipitantes de bajo peso molecular, parte de las R-Cx pasan de situarse sobre la superficie de las moléculas de asfaltenos, estabilizándolos, a formar parte del medio malténico continuo que los rodea. Por ello, quedan huecos en la superficie de las moléculas de asfaltenos, que permiten la agregación de diferentes moléculas de asfaltenos entre sí, dando lugar a agregados de suficiente entidad como para formar sólidos que son capaces de precipitar.

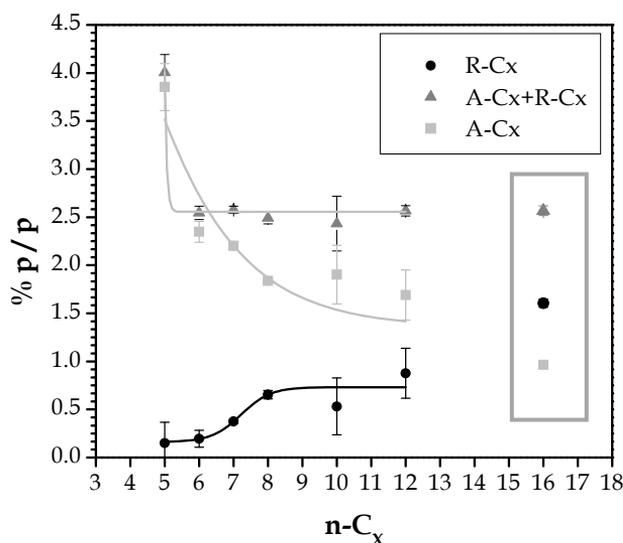


Figura III.6. Relación entre el contenido de las fracciones precipitables para el crudo D03-190 y la longitud del precipitante ($R = 30 \text{ mL/g}$, temperatura de ebullición).

B. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA (T).

Para estudiar la temperatura se empleó la modificación de la instalación mostrada en la Figura III.2.

En la Figura III.7. a y b, se muestran los resultados de precipitación de asfaltenos frente a la temperatura, para diferentes agentes precipitantes. Se seleccionan los

datos de $R = 10$ mL/g y $R = 30$ mL/g por ser las R a las que se han estudiado más $n-C_x$ diferentes. Se puede observar como la cantidad de asfaltenos disminuye al aumentar la longitud de la cadena del agente precipitante. Las temperaturas empleadas, inferiores a la temperatura de ebullición de la mezcla, no permitieron trabajar con precipitantes de más de 10 átomos de carbono, por el difícil manejo de la muestra por su elevada viscosidad a estas temperaturas.

El efecto de la temperatura para cada serie representada no es significativo. Las diferencias son pequeñas en el intervalo de temperaturas estudiado. Para la relación de precipitante de 30 mL/g, parece observarse una cierta tendencia a la disminución en la cantidad de asfaltenos formados con la temperatura.

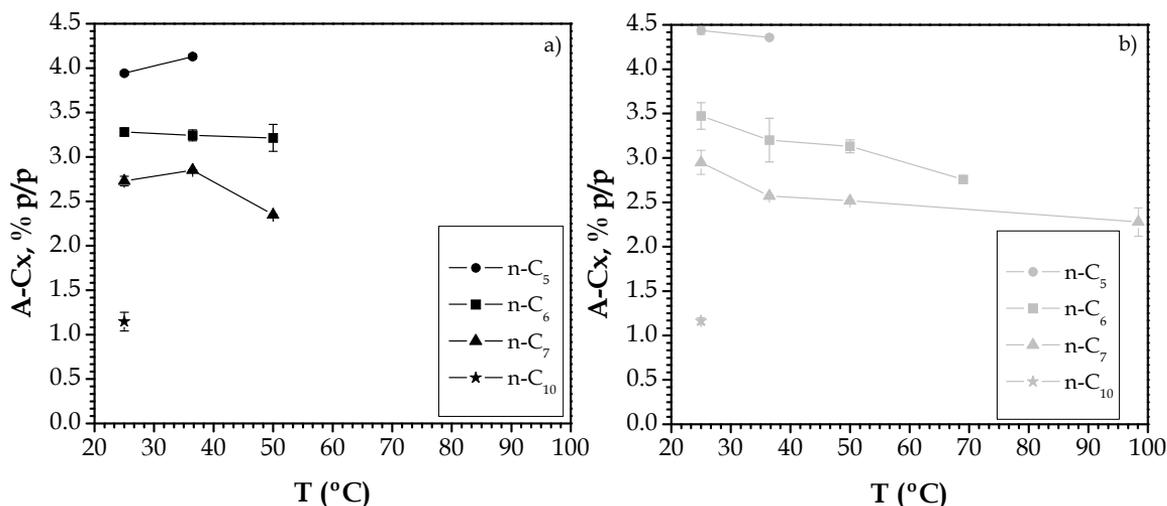


Figura III.7. Curva de precipitación de asfaltenos en función de la temperatura para el crudo D03-190 ($R = 10$ (a) y 30 (b) mL/g; $n-C_5$ a $n-C_{12}$).

El efecto de la temperatura en la cantidad de asfaltenos precipitados en crudos muertos siempre ha sido un tema de discusión en la bibliografía (Buckley, 1998; Alayon, 2004; Calles, 2008; Delgado, 2006). Según los más recientes artículos publicados (Guzmán, 2017), parece ser que el efecto depende, entre otros factores,

de la estabilidad de los asfaltenos en el crudo de petróleo, es decir, está muy relacionado con la naturaleza y composición del crudo. Así pues, crudos inestables desde el punto de vista de la formación de asfaltenos, como parece ser el caso de la muestra analizada en función de su relación R/A, ven favorecida la precipitación de asfaltenos a bajas temperaturas, mientras que para crudos estables el comportamiento es el opuesto. Esto puede deberse a una mezcla de efectos como, por ejemplo: la variación de la composición con la temperatura (eliminación de ligeros que inestabilizan a los asfaltenos del crudo), o efectos termodinámicos en la precipitación de asfaltenos, que llevan a que, para mezclas estables, ésta esté favorecida a elevadas temperaturas. En apartados posteriores se han realizado con este crudo estudios cinéticos, que facilitan la interpretación y discusión de los resultados obtenidos. Por lo tanto, si se quiere evitar la precipitación de asfaltenos, la temperatura a la que se debe mantener el crudo depende de la estabilidad de los sólidos que se pueden formar en su seno.

Se puede comentar que los resultados del porcentaje de asfaltenos obtenidos en todos los ensayos se encuentran dentro del error máximo permitido por la norma IP-143/04, ya que en prácticamente ningún caso superan el 10 % del porcentaje de asfaltenos final obtenido, valor máximo éste para la desviación estándar entre las réplicas del análisis. Es importante destacar este dato, dado que la norma estipula este error trabajando sólo con n-heptano y en condiciones fijas de temperatura y R, variables experimentales que han sido aquí puestas a prueba. Sin embargo, los errores en el caso de la medida de las resinas suelen ser mucho mayores. A pesar de ello se han ido optimizando y se ha determinado que la principal fuente de error proviene de la etapa de lavado de los sólidos precipitados ya que, si este no es el apropiado, la cuantificación se ve muy afectada. Los problemas en el lavado pueden venir: o bien de que su final es muy subjetivo (la norma dice al menos una hora o hasta que caiga la primera gota del filtro clara), o bien de trabajar con n-parafinas de alta temperatura de ebullición como precipitantes, con las que es complicado realizar la operación de evaporación – condensación del lavado.

2.2.1. Resultados para la muestra D03.

Una vez discutidos en detalle los resultados para el corte del crudo D03, se pasa a analizar el comportamiento del resto de muestra. En este caso, el número de ensayos realizado ha sido menor, seleccionando tan sólo los necesarios para verificar las tendencias y conclusiones obtenidos con la muestra D03-190.

Así, por ejemplo, el criterio de selección para las variables temperatura y longitud del agente precipitante ha respondido a obtener resultados en los extremos de los intervalos estudiados en el punto anterior (Figuras III.6. y III.7.). Por ello, como n-alcános, se han seleccionado: uno de la zona anterior a la asíntota como representante de la misma (n-pentano) y otro del comienzo de la zona asíntótica (n-heptano, por ser el usado en el procedimiento estándar, así como por su relativamente bajo punto de ebullición y fácil manejo). Como temperaturas se usan 2 temperaturas extremas (30 °C y la de ebullición de los disolventes seleccionados). La Figura III.8. muestra las curvas de precipitación.

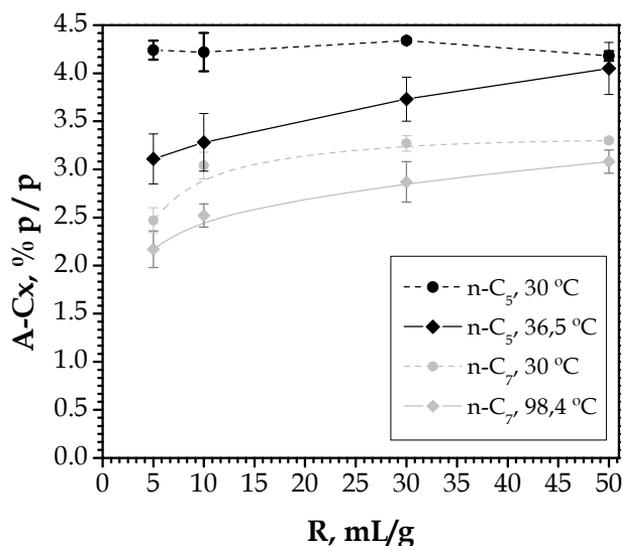


Figura III.8. Isotermas de precipitación de asfaltenos para el crudo D-03 para diferentes precipitantes (n-heptano y n-pentano) a 30 °C y a la temperatura de ebullición del n-alcáno.

La cantidad de asfaltenos precipitados es superior que para el caso del residuo de destilación a 190 °C del mismo crudo (Figura III.4.). Esto se debe a que el lote de muestra es diferente al empleado en el punto anterior. Sin embargo, las tendencias observadas son las mismas.

Como era de esperar de acuerdo con los resultados del corte D03-190, se puede determinar que la cantidad de asfaltenos precipitados aumenta al hacerlo la relación de agente precipitante a crudo, alcanzándose una relación límite por encima de la que no se pueden formar más sólidos en torno a 30 mL/g (IP, 2004; Centeno, 2004). Este valor de la R es el que marca la norma IP-143/04 para la obtención de los sólidos insolubles en n- heptano y que, además, se define en varias referencias (Centeno, 2004; IP-143, 2004; Delgado, 2006) como valor para la determinación de la cantidad máxima precipitable. Otra tendencia destacable es que la cantidad de sólidos formados disminuye con la temperatura debido a efectos termodinámicos de redisolución de sólidos, estando esto relacionado con crudos inestables desde el punto de vista de precipitación de los asfaltenos. Es muy significativo el hecho de que, para el caso del n-pentano, pequeñas variaciones de la temperatura conducen a una variación muy significativa de la cantidad de A-C5, siendo mayor este efecto que para el n-heptano, aun cuando en este caso el intervalo de variación de temperaturas es mucho mayor. Esto sirve de ejemplo para mostrar como el utilizar un n-alcano u otro puede modificar mucho el comportamiento en la precipitación de asfaltenos.

La Figura III.9. muestra las curvas de precipitación de asfaltenos utilizando n-heptano para todas las temperaturas ensayadas. Las conclusiones a las que se llegan son similares a las expuestas al comparar tan sólo las dos temperaturas extremas, variando las distancias entre las curvas de precipitación en función de la separación de las temperaturas del experimento.

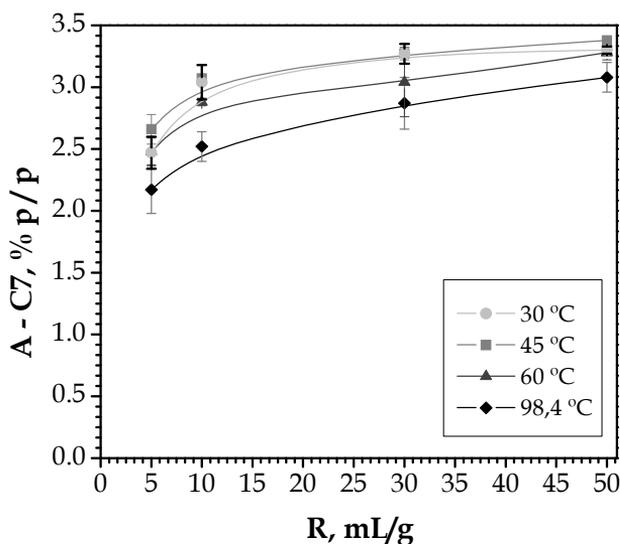


Figura III.9. Curvas de precipitación de asfaltenos para el crudo D03 para n-heptano a diferentes temperaturas.

En las Figuras III.10. y III.11 se muestra la cantidad de R-C7 y de A-C7+R-C7, respectivamente, de los experimentos de la Figura III.9. Se puede observar una disminución de la cantidad de resinas formadas para todas las temperaturas, debido a la redistribución que se produce entre las resinas y los asfaltenos formados al variar la cantidad de n-heptano usado en la precipitación. Dicha redistribución de productos en el balance de materia de la IP-143/04 modificada se debe, tal y como se ha comentado previamente, a la arbitrariedad y convencionalismo empleado en la definición de los cortes de resinas y asfaltenos del crudo. Tal y como ocurre en el caso de las curvas de precipitación de los asfaltenos, se observa una tendencia asintótica a partir de la relación de 30 mL/g, por encima de la cual, el exceso de precipitante es tan elevado que no permite que precipiten más sólidos (R-C7 + A-C7), ya que se ha alcanzado el límite superior de la precipitación. Cualquier adición de precipitante por encima de este valor, puede llevar a efectos de redisolución de sólidos por efecto de la dilución, tal y como se muestra en el Capítulo V. El valor

medio de la cantidad de sólidos formados está dentro de la desviación estándar de la R inmediatamente anterior.

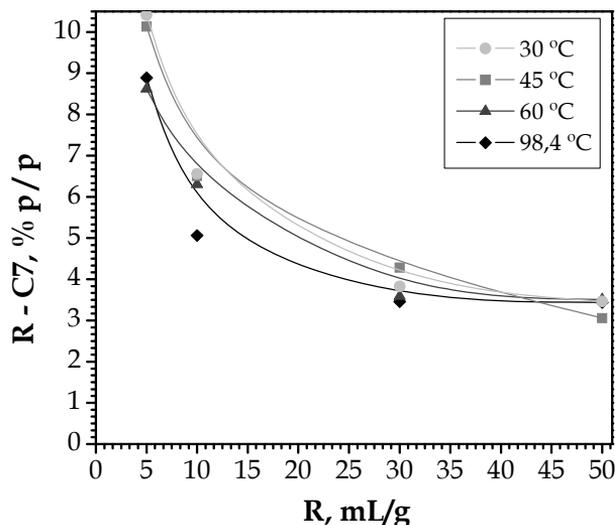


Figura III.10. Curvas de precipitación de resinas para el crudo D-03 para n-heptano a diferentes temperaturas.

En la Figura III.11. se puede observar como la cantidad total de sólidos decrece desde el umbral de precipitación hasta un valor más o menos constante para un valor de $R = 30 \text{ mL/g}$. En esta R se han formado ya todos los sólidos precipitables usando n-C7. La cantidad de resinas cerca del umbral es muy superior a la que se tiene a altos valores de R y, a su vez, varía de forma mucho más clara al aumentar el valor de R que la cantidad de A-C7. Por lo tanto, a bajos valores de R se forman pocos asfaltenos porque se tienen muchas resinas disponibles por cada asfalteno; a medida que aumenta la relación precipitante crudo, disminuye la relación R-C7/A-C7, por lo que se pueden formar más sólidos por efecto de agregación. Esta tendencia es la que tiene el valor límite cuando $R = 30 \text{ mL/g}$, es decir, cuando la relación R-C7/A-C7 es cercana a 1. La Tabla III.6. muestra los valores de esta relación para las muestras obtenidas del ensayo IP-143/04 modificado.

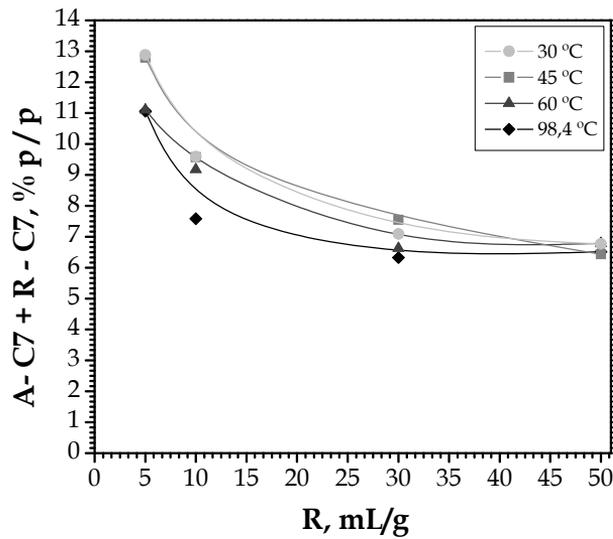


Figura III.11. Curvas de precipitación de A-C7 + R-C7 para el crudo D03 para n-heptano a diferentes temperaturas.

Esta tendencia será analizada para cada muestra de crudo, ya que en función de la relación $R-C7/A-C7$ se puede determinar la estabilidad de los asfaltenos presentes en el crudo de petróleo. De esta forma, se determina que en base a esta relación $R-C7/A-C7$, los asfaltenos del crudo D03 son estables, ya que presentan una relación muy superior a 1. Sólo para elevados valores de R, la relación $R-C7/A-C7$ se acerca a 1, indicando una mayor inestabilidad de los asfaltenos para R elevadas y lejanas del umbral. Esto parece indicar que para el crudo D03 es complicado que se produzca la inestabilización pero, sin embargo, cuándo se sobrepasan las condiciones del umbral, la precipitación de los asfaltenos se ve muy favorecida.

Algunos estudios bibliográficos (Mullins, 2013) indican que los crudos que presentan más problemas debido a la formación de depósitos de asfaltenos son aquellos que tiene un mayor contenido en n-parafinas de cadena corta (volátiles). No obstante, la aparición de una mayor cantidad de resinas en el crudo completo, puede llevar a la estabilización de los asfaltenos, ya que los se asocian con ellos. El

mecanismo de estabilización consiste, tal y como se explicó en la introducción teórica, en que se sitúan en el entorno de los asfaltenos disgregados en el crudo, rodeándolos y evitando la interacción entre ellos y con ello su agregación, precipitación y/o deposición.

Tabla III.6. Relación R-C7/A-C7 del crudo D03 a diversas R y temperaturas.

R, mL/g	T, °C			
	30	45	60	98,4
5	4,10	3,48	3,81	4,22
10	2,01	2,19	2,12	2,16
30	1,20	1,18	1,31	1,17
50	1,12	1,07	0,90	1,05

Las Figuras III.12., (a) y (b), y III.13. muestran los resultados de las curvas de precipitación con n-pentano de los A-C5 y las R-C5 a las dos temperaturas ensayadas para este agente precipitante y la suma de ambos valores.

Los resultados que se observan para la precipitación con n-pentano presentan tendencias similares a las de la precipitación con n-heptano. La diferencia más significativa se observa para el caso de R = 5 mL/g, en la que hay que destacar la elevada dificultad en la filtración de esta muestra debido a la gran cantidad de sólidos formados, que hace que se sature el filtro. Por ello, se cometen muchos errores en la determinación de resinas ya que, para poder retener todos los asfaltenos en el filtro, se lava varias veces el mismo con n-pentano durante el filtrado y las resinas arrastradas no se han contabilizado.

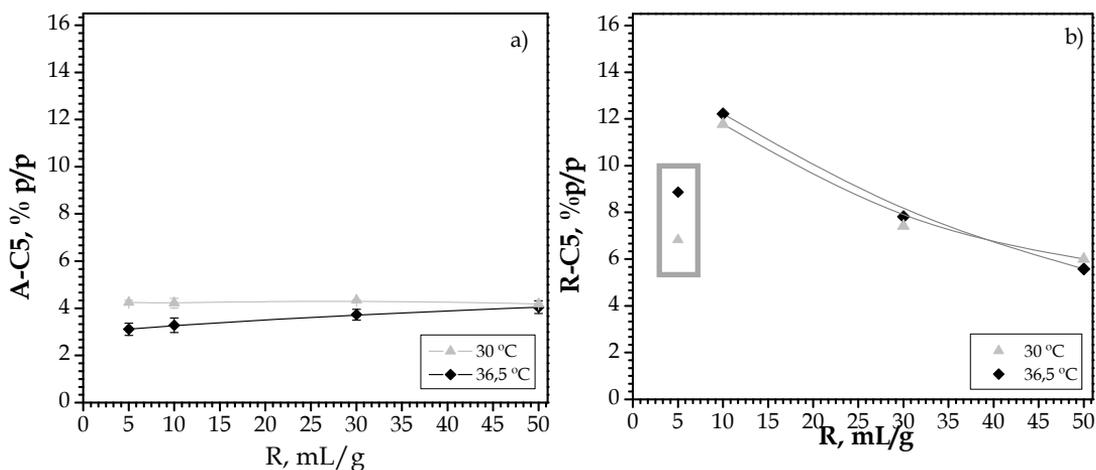


Figura III.12. Curvas de precipitación para: (a) R-C5 y (b) A-C5 del crudo D-03; T = 30 y 36,5 °C).

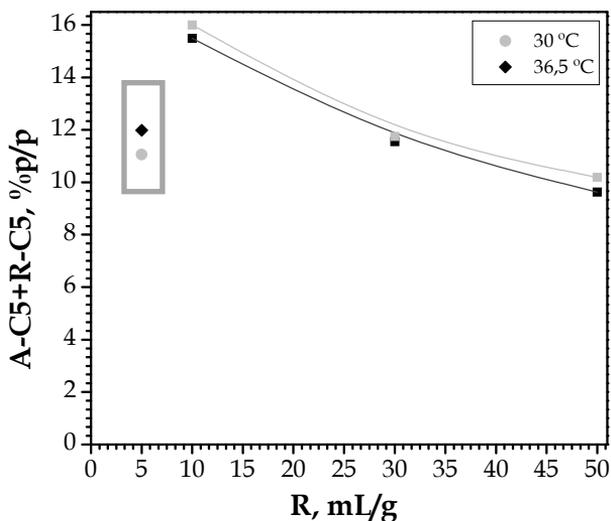


Figura III.13. Curvas de precipitación para la suma A-C5 + R-C5 del crudo D-03; T = 30 y 36,5 °C).

La Tabla III.7. recoge los valores de la relación R-C5/A-C5 para el crudo D-03. Aunque, tal y como se ha comentado previamente, los resultados para esta relación

en los ensayos en los que se usa como precipitante n-heptano y n-pentano no son directamente comparables, si cabe destacar que, obviando los resultados para $R = 5$ mL/g, todos los valores son superiores a 1.

Tabla III.7. Relación R-C5/A-C5 para el crudo D03, diversas R y temperaturas.

R, mL/g	T, °C	
	30	36,5
5	2,853	1,609
10	3,724	2,790
30	2,096	1,708
50	1,377	1,436

2.2.2. Muestras G03, D11, D07, D12 Y CS.

Una vez que se han discutido los resultados para las muestras de crudo D03 y de su corte de destilación D03-190, se pasan a discutir de forma conjunta el resto de resultados para los demás crudos ensayados.

Las muestras D11 y G03 se analizaron para diversas temperaturas. Las muestras D07, D12 y CS son muestras de control que se han analizado en condiciones muy concretas para verificar las tendencias. Dichas condiciones son: $R = 10$ mL/g y $R = 30$ mL/g con n-heptano a temperatura de ebullición, y $R = 30$ mL/g con n-pentano a su temperatura de ebullición.

Los resultados para las muestras D11 y G03 se recogen en las Figuras III.14. y III.15., respectivamente. En ellas se muestran las curvas de precipitación en diferentes condiciones de temperatura y agente precipitante.

Para el crudo D11, la cantidad de A-C7 precipitados aumenta al hacerlo la relación precipitante a crudo, igual que ocurría para el crudo D03. Además, el mayor contenido en precipitados se obtiene a menor temperatura. A partir de un valor de R de entre 20 y 30 mL/g, se llega a la zona en la que la formación de sólidos se detiene en una tendencia asintótica, en la que por mucho agente precipitante que se

añada ya no puede precipitar ningún sólido más. Esta tendencia es más clara para la curva de precipitación correspondiente a la temperatura de ebullición del n-heptano.

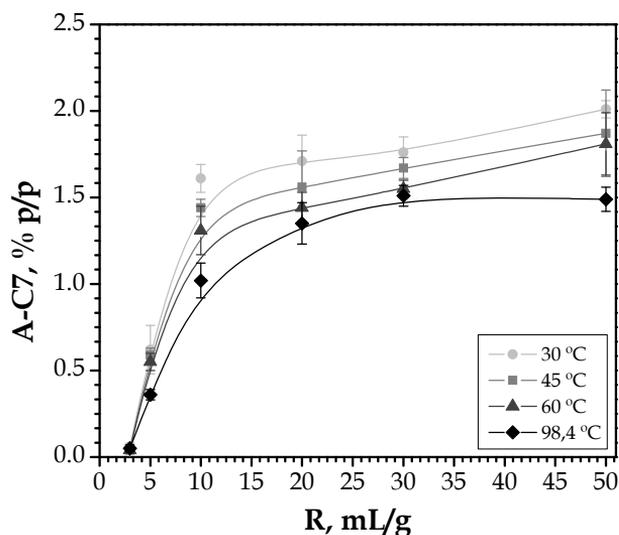


Figura III.14. Curvas de precipitación de A-C7 para el crudo D11 a diferentes temperaturas.

Para el crudo G03, la cantidad de sólidos formados aumenta de forma muy poco significativa con la relación de agente precipitante a crudo para la temperatura de ebullición. La tendencia asintótica en el contenido de A-C7 no parece que llegue a alcanzarse para la curva de precipitación de 30 °C parece aumentar indefinidamente en el intervalo de R estudiado. Esto puede deberse a que, a la temperatura de ebullición de la mezcla, ya se ha logrado inestabilizar totalmente a los asfaltenos por eliminación de las resinas que los rodean y estabilizan; sin embargo, a baja temperatura el proceso de eliminación de resinas de la superficie de los asfaltenos está más impedido y se necesitan valores más altos de R para lograr alcanzar el valor asintótico. Esta tendencia se observa también en las Figuras correspondientes a los crudos D11, D03 y D03-190.

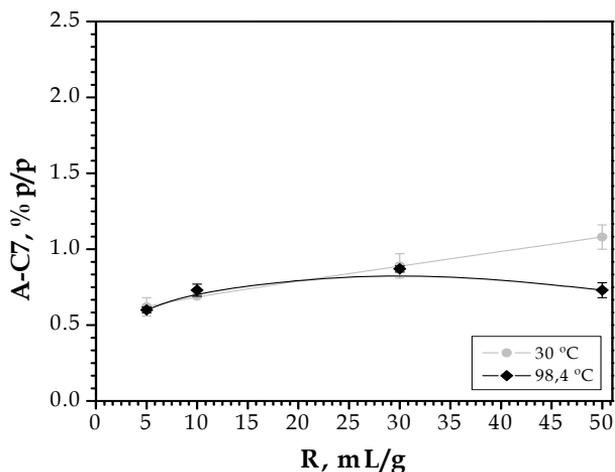


Figura III.15. Curvas de precipitación de A-C7 para el crudo G-03 a diferentes temperaturas.

Por lo tanto, ambas muestras de crudos se comportan de forma muy diferente. El comportamiento de la muestra D11 es más parecido al de la muestra de estudio previa, D-03, mientras que el de la muestra G03 es bastante diferente.

Es por ello por lo que se representan las Figuras III.16. (a) y III.16. (b). En ellas se recogen los datos de las curvas de precipitación de R-C7 para los crudos D11 y G03, respectivamente. Se puede observar que el contenido en resinas para ambas muestras es similar, a pesar de ser muy diferente el contenido en asfaltenos. Además, para el crudo G03 el contenido en resinas parece que disminuye a lo largo de la curva de precipitación, mientras que para la muestra D11 el comportamiento es más errático, siendo la tendencia general a aumentar al aumentar R, aunque siempre para los valores de R superiores a 30 mL/g la tendencia se invierte. Así pues, el comportamiento de las R-C7 de la muestra G03 es aparentemente más parecido al de la D03, siguiendo las tendencias opuestas la muestra D11. Lo que sí que se observa en ambos casos es una reducción en el contenido de R-C7 al aumentar la temperatura del ensayo.

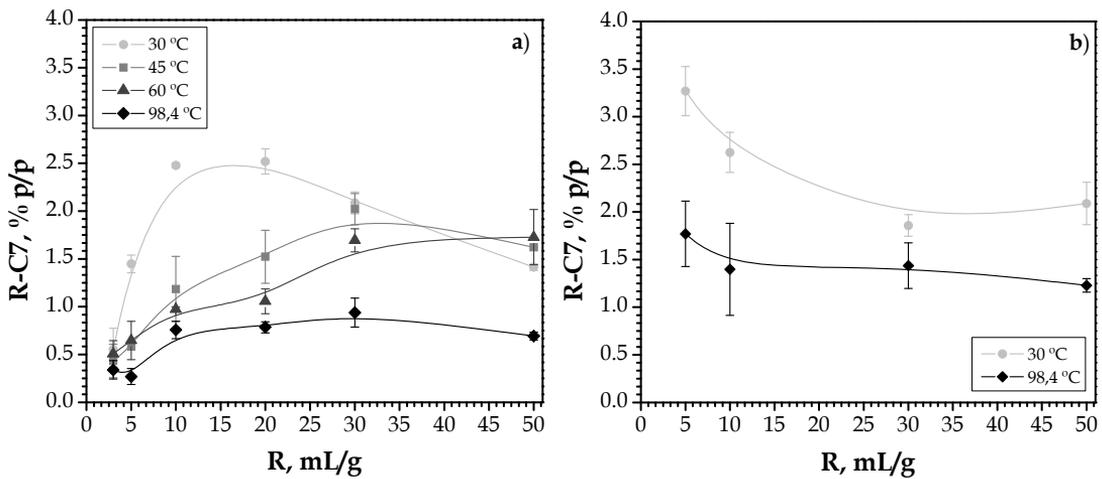


Figura III.18. Curvas de precipitación de R-C7 para los crudos: (a) D11 y (b) G03 a diferentes temperaturas.

La cantidad de resinas a baja temperatura y alta relación es baja, por lo que hay resinas que se quedan adosadas a los asfaltenos. Esto se relaciona con que en la Figura III.14. no se alcanzan los valores asintóticos finales de contenido de asfaltenos en las condiciones experimentales estudiadas.

Mediante la representación de las curvas suma y cociente de las magnitudes representadas hasta ahora, es decir, las curvas de $A-C7+R-C7$ y $R-C7/A-C7$ para ambos crudos, se obtienen las Figuras III.17 (a), (b), (c) y (d).

Se puede observar que para las Figuras que representan la suma de las dos fracciones, ocurre como para el crudo D11 y las tendencias las marca el contenido de R-C7. Es decir, para la muestra G03 la curva es similar a la del crudo D03 y para el crudo D11 la tendencia es la contraria.

En el caso de las Figuras que representan la relación $R-C7/A-C7$, se observa que en ambos casos la relación disminuye desde los valores iniciales hasta alcanzar unos valores asintóticos que difieren en cada una de las muestras.

Por un lado, para la muestra D11, se parte de un valor muy alto que cae bruscamente desde valores superiores a 7 en $R = 3$ mL/g para cualquier

temperatura, hasta valores cercanos e incluso inferiores a 1. Esto quiere decir, que los A-C7 que contiene el crudo D11 son inestables más allá de $R = 3$ mL/g. En lo que se refiere a la influencia de la temperatura para este crudo, parece que valores mayores están relacionados con asfaltenos más inestables, ya que la tasa de crecimiento en la curva de precipitación de las R-C7 es inferior a la de los A-C7. De esta forma, se muestra como dos muestras con comportamientos aparentemente muy diferentes en lo que a sus curvas de precipitación de R-C7 se refiere tienen comportamientos de estabilidad de A-C7 muy parecidos.

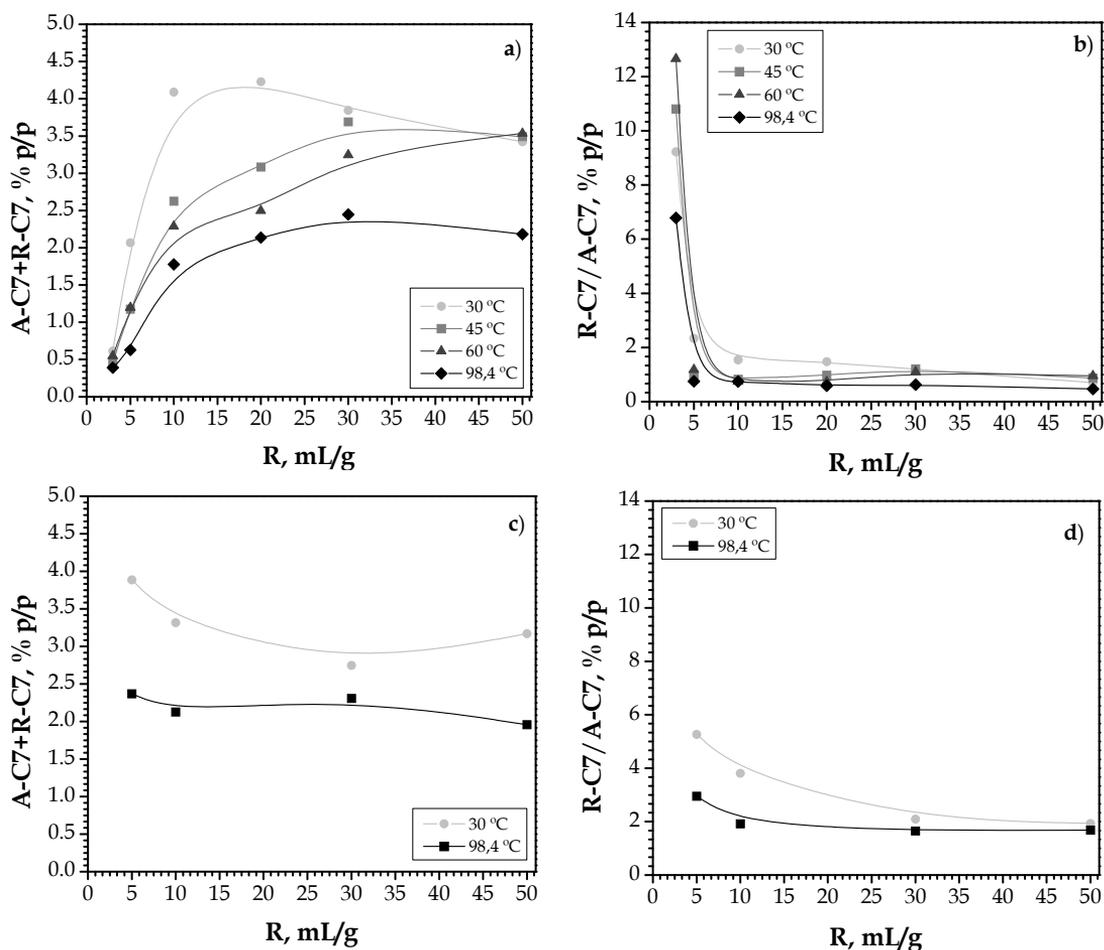


Figura III.17. Curvas de precipitación: (a) A-C7+R-C7 para el crudo D11; (b) R-C7/A-C7 para el crudo D11; (c) A-C7+R-C7 para el crudo G03; y (d) R-C7/A-C7 para el crudo G03, a diferentes temperaturas.

Para la muestra G03, el descenso en la relación R-C7/A-C7 es menos brusco, partiendo de valores inferiores a 6 y llegando, progresivamente, a valores de 2 cuando se alcanza la tendencia asintótica. La tendencia es la misma que para D03, pero con diferente valor absoluto. Esta variación más lenta está relacionada con la estabilidad de estos asfaltenos, ya que sus valores de la relación R-C7/A-C7 son muy elevados en todos los casos, denotando una gran estabilidad de los asfaltenos precipitados. Además, al igual que para el resto de muestras, la estabilidad es mayor a bajas temperaturas, ya que la solubilidad de las resinas en el agente precipitante parece ir aumentando al hacerle la temperatura. Este efecto es más notable a bajos valores de R, porque a valores elevados este efecto se suaviza al entrar en juego el aumento de la dilución.

Las Tablas III.8. y III.9. recogen los contenidos en R-Cx y A-Cx para las muestras de control analizadas, así como sus desviaciones estándar.

Tabla III.8. Porcentaje de A-Cx para los crudos de control a la temperatura de ebullición.

R, mL/g	D07				
	T, °C				
	36,5		98,4		
	A-C5, %p/p	desviación	A-C7, %p/p	desviación	
10	-	-	4,1	0,3	
30	6,3	0,5	4,3	0,2	
R, mL/g	D-12				
	10	-	-	1,8	0,2
	30	5,5	0,3	2,9	0,1
R, mL/g	CS				
	10	-	-	1,3	0,1
	30	1,8	0,1	1,3	0,1

El contenido en asfaltenos sigue la siguiente tendencia: D07 > D12 > CS. Además, en todos los casos la cantidad de A-C5 siempre es superior a la de A-C7, y siempre es superior a valores de R mayores, igual que lo observado previamente.

En los que se refiere al contenido de las resinas, siempre es mayor en el caso de las R-C5 frente a las R-C7, pero la suma R-C5+A-C5 no tiene por qué ser igual a la suma R-C7+A-C7, ya que los A-C5 engloban a los A-C7+R-C7. También lo es para las temperaturas más bajas, ya que como se ha ido desarrollando, su solubilidad en el agente precipitante aumenta con la temperatura. La tendencia con el valor de R es a disminuir según aumente éste, pero esta variación es mucho mayor para la muestra de crudo CS que para el resto, siendo especialmente poco significativa en el caso del crudo D07.

Tabla III.9. Porcentaje de R-Cx para los crudos de control a t de ebullición.

R, mL/g		D07			
		T, °C			
		36,5		98,4	
	R-C5, %p/p	desviación	R-C7, %p/p	desviación	
10	-	-	3,8	0,3	
30	4,4	0,3	3,3	0,2	
R, mL/g		D-12			
10	-	-	2,0	0,3	
30	4,4	0,3	1,4	0,3	
R, mL/g		CS			
10	-	-	3,1	0,2	
30	2,5	0,2	1,0	0,2	

Al igual que en las muestras anteriores, se determinan las relaciones A-Cx+R-Cx y R-Cx/A-Cx para todos los ensayos (Tabla III.10.).

Como era de esperar, la suma de ambas fracciones de crudo es superior para las fracciones obtenidas de la precipitación con n-pentano. En lo que se refiere al valor de la relación R-Cx/A-Cx, es inferior cuando se usa n-heptano como precipitante. La estabilidad de las muestras en las que se usa n-heptano como agente de precipitación es menor al aumentar el valor de R, lo cual es muy significativo en las muestras D-12 y CS, que pasan de contener asfaltenos más estables si la relación es 10 mL/g a mucho más inestables cuando aumenta a 30 mL/g.

Tabla III.10. Relaciones A-Cx+R-Cx y R-Cx/A-Cx. Crudos de control a T de ebullición.

		D-07			
		T, °C			
		36,5		98,4	
R, mL/g		A-C5+R-C5, %p/p	R-C5/A-C5	A-C7+R-C7, %p/p	R-C7/A-C7
10		-	-	7,9	0,9
30		10,7	0,7	7,6	0,8
		D-12			
R, mL/g		A-C5+R-C5, %p/p	R-C5/A-C5	A-C7+R-C7, %p/p	R-C7/A-C7
10		-	-	3,8	1,1
30		9,9	0,8	4,3	0,5
		CS			
R, mL/g		A-C5+R-C5, %p/p	R-C5/A-C5	A-C7+R-C7, %p/p	R-C7/A-C7
10		-	-	4,4	2,4
30		4,3	1,4	2,3	0,8

2.3. Equilibrio de precipitación de asfaltenos. Influencia del tiempo de contacto.

Siguiendo el procedimiento descrito para la precipitación de asfaltenos en equilibrio, se llevó a cabo la precipitación de asfaltenos del corte D03-190. Las curvas de equilibrio para diferentes valores de R se muestran en la Figura III.18.

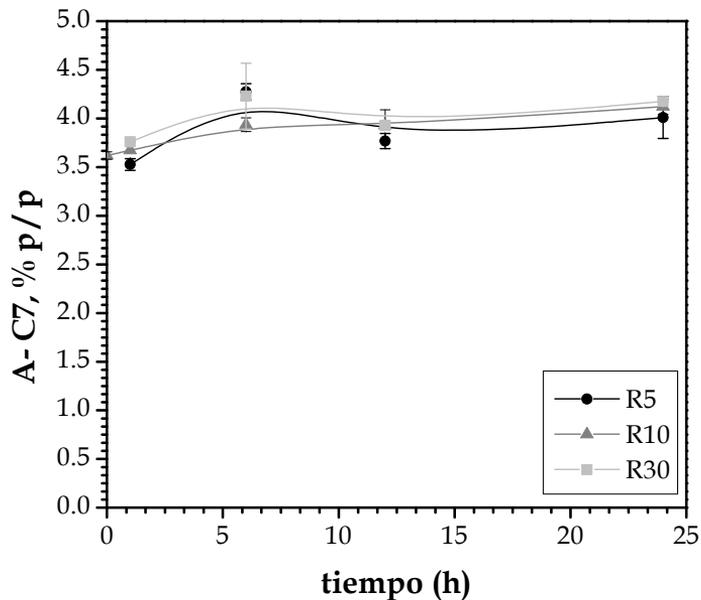


Figura III.18. Curvas de equilibrio en función de R para el corte D03-190.

Se puede concluir que con la metodología desarrollada y para esta muestra en concreto, no parece haber mucha influencia del tiempo de contacto en la cantidad de A-C7 precipitados. Esto es así ya que todos los valores representados son parecidos y dentro de la desviación estándar calculada a partir de las 4 réplicas del experimento. De todas formas, observando el primer y último punto de las series, parece que hay una ligera tendencia a aumentar la cantidad de sólidos con el tiempo, con lo que, experimentos a mayores tiempos debieran conducir a mayores cantidades de sólidos. Para esta muestra no se estimó necesario hacer experimentos más largos, ya que se llegó a la conclusión de que el aumento en la cantidad de A-C7 sería poco significativo por la baja pendiente de la cinética de precipitación.

No obstante, para verificar esta conclusión, en la Figura III.19. se representa el cálculo de la desviación permitida en la cantidad de asfaltenos de acuerdo con la repetitividad establecida en la norma IP-143/04. Para ello, se tomaron como base los experimentos realizados con $R = 10 \text{ mL/g}$ y el valor promedio de A-C7 se multiplicó por 0,10 (ya que la norma permite una desviación de los resultados del 10% sobre el valor promedio de asfaltenos obtenido). Una vez realizado este cálculo, se representaron las líneas discontinuas de la Figura III.19., que acotan el intervalo de error permitido.

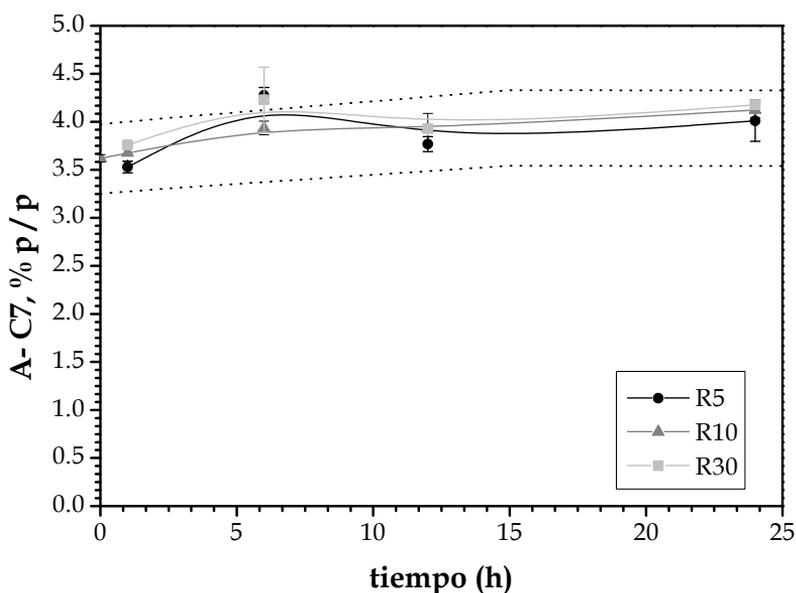


Figura III.19 Curvas de equilibrio en función de R para el crudo D03-190, acotando el error máximo para $R = 10\text{mL/g}$.

Los resultados mostrados en la Figura III.19. permiten confirmar que no se tiene influencia del valor de R en la cantidad de asfaltenos precipitados según esta metodología. Los únicos datos que se salen de las tendencias son los de tiempo 6 horas, que justo coincide que son aquellos ensayos de mayor error experimental, a lo que se asocia la desviación de la tendencia. Sin embargo, trazando una línea horizontal desde los puntos de intersección de las curvas de error y el eje que representa los datos de A-C7, se puede determinar una influencia del tiempo en la cantidad de A-C7 formados, aunque ésta es ligera.

En la Figura III.20. se representan las curvas de precipitación en función del valor de tiempo para todos los experimentos realizados para esta muestra. Se observa como para todos los tiempos de análisis, salvo para 6 h, que no se considera representativo por su alto error asociado, el porcentaje de A-C7 aumenta, alcanzando el estado estacionario a partir de $R = 10\text{mL/g}$.

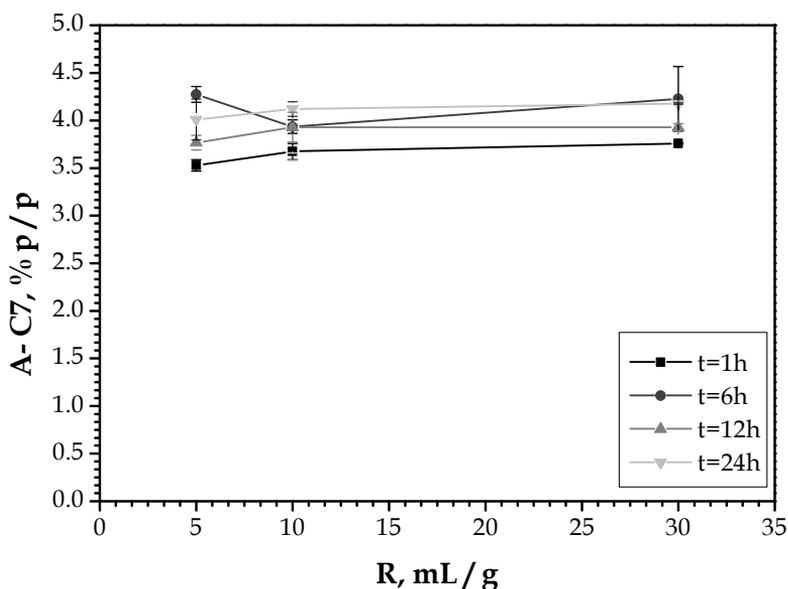


Figura III.20. Curvas de precipitación en función del tiempo para el crudo D-03-190.

Comparando estos resultados con los obtenidos en los epígrafes precedentes, se puede observar que la cantidad de A-C7 precipitados es muy superior cuando se utiliza el procedimiento que emplea la centrifuga. Esto puede deberse a que, en el método descrito anteriormente, se usaba un filtro para aislar a los asfaltenos del resto de componentes del crudo, por lo que puede haber pérdidas asociadas al tamaño de los sólidos formados, si estos son menores de $0,2 \mu\text{m}$.

Además de este efecto, se tiene otro debido al lavado de los sólidos formados en la primera etapa de la precipitación tipo IP-143/04. En esta técnica el lavado de los sólidos se realiza con n-heptano a su temperatura de ebullición ($98,4 \text{ }^\circ\text{C}$) y, en la metodología actual, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Por ello, el lavado de los sólidos se ve dificultado en este procedimiento, obteniéndose asfaltenos que contienen la parte más insoluble de sus resinas asociadas.

Una vez discutidos los principales resultados para el corte a $190 \text{ }^\circ\text{C}$ del crudo D03, se pasan a discutir los resultados para el crudo D03. La experimentación se ha

realizado de la misma forma que para el corte y las curvas de equilibrio para diferentes valores de R a 25 °C se muestran en la Figura III.21.

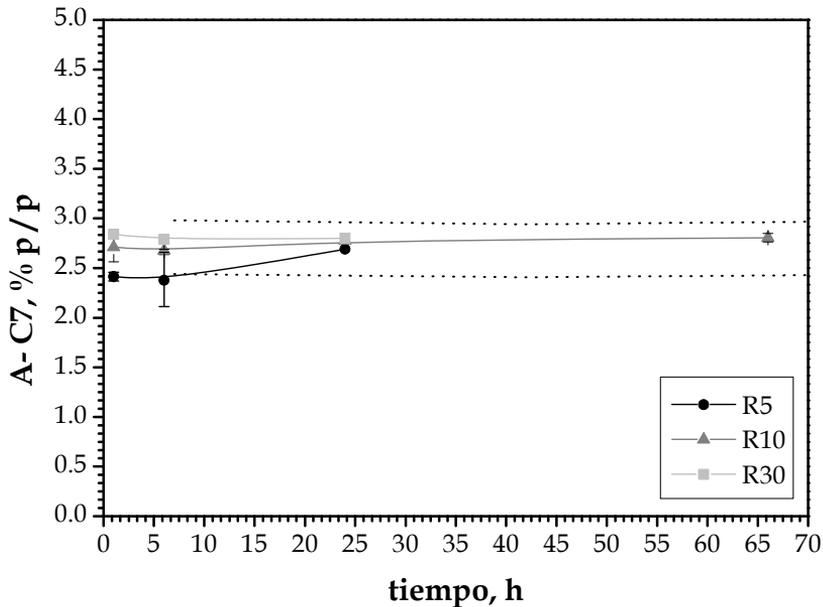


Figura III.21. Curvas de equilibrio para R 5, 10 y 30 mL/g para el crudo D-03.

La cantidad de A-C7 formados en los tiempos iniciales es diferente, pero se encuentra dentro del error. En este caso, los tiempos ensayados han sido 1, 6 y 24h. Sin embargo, se realizó un ensayo a 66 h, para determinar si la cantidad de sólidos formados a una R fijada aumentaba significativamente. Se concluyó que no hay una influencia del tiempo que permita afirmar que se debe aumentar el tiempo de contacto, ya que la precipitación a valores de $R > 5$ mL/g es muy rápida para este crudo.

Analizando los errores de forma análoga a como se había hecho para la muestra del corte 190, se puede determinar que las curvas de equilibrio no difieren significativamente en la cantidad de asfaltenos. Todos los valores están dentro de la desviación máxima permitida por la norma IP-143/04, que se ha tomado de referencia para el desarrollo de este método.

La Figura III.22. muestra las curvas de precipitación a diferentes tiempos.

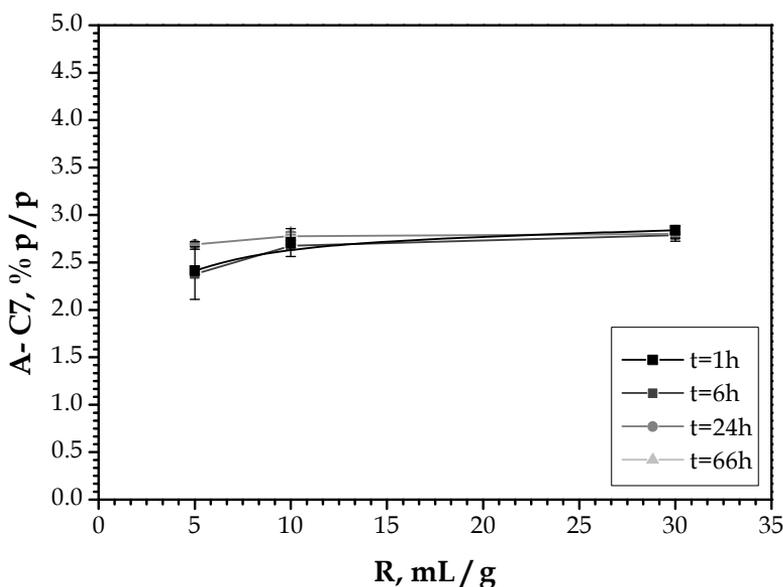


Figura III.22. Curvas de precipitación para tiempos de 1, 6 y 12h para el crudo D03.

A valores de R muy bajos, en torno a 5 mL/g, es decir, cuando el exceso de agente precipitante es inferior, hay alguna influencia del tiempo de contacto, ya que la cantidad de A-C7 formados aumenta desde la hora de ensayo al ensayo realizado durante 66h. Sin embargo, para valores superiores de R, la cantidad de sólido formado no varía con el tiempo.

Se pasa ahora a analizar los resultados del método de equilibrio puesto a punto a lo largo de la presente Tesis Doctoral mediante los ensayos realizados para una nueva muestra de crudo de control, la D07, que como se ha visto previamente tiene características diferentes en el equilibrio resinas/asfaltenos a la D03. Los resultados obtenidos se recogen en la Figura III.23. para los experimentos hechos a temperatura ambiente y una $R = 30$ mL/g. Se determina que no hay una influencia clara en la cantidad de asfaltenos formados en los ensayos realizados hasta un día de duración. La ligera tendencia a la disminución en la cantidad de sólidos formados no es suficiente como para ser mayor que el error que se permite a la técnica, que es de un 10% de la cantidad de sólidos medidos.

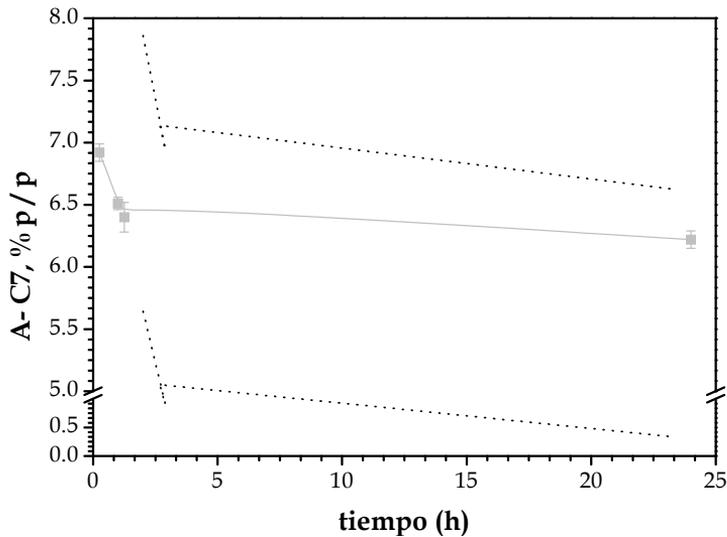


Figura III.23. Curvas de precipitación a $R = 30 \text{ mL/g}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$ para el crudo D07.

Después de analizar todas las etapas descritas y recogidas en la Figura III.24., se detectaron múltiples problemas surgidos en la experimentación y ajuste de parámetros, como fueron:

- La eliminación de los sobrenadantes de los tubos de centrifuga es compleja por la coloración de la muestra que puede hacer que se pierdan sólidos. Si se elimina de forma poco cuidadosa, hay un arrastre de fracción malténica a lo largo de todo el análisis.
- La redisolución de la muestra una vez se eliminan los disolventes es compleja y lleva al uso de ultrasonidos, que puede alterar la forma en la que se agregan los asfaltenos.
- Los lavados no son todo lo exhaustivos que se debiera por riesgo de arrastre de fase sólida.
- Las cinéticas de precipitación pueden ser muy lentas cerca del umbral de precipitación de los asfaltenos, pero muy rápidas cuando este se sobrepasa ampliamente con un exceso de agente precipitante.

Todo esto, llevó a decidir el abandono de esta metodología de determinación de la precipitación de asfaltenos en equilibrio.

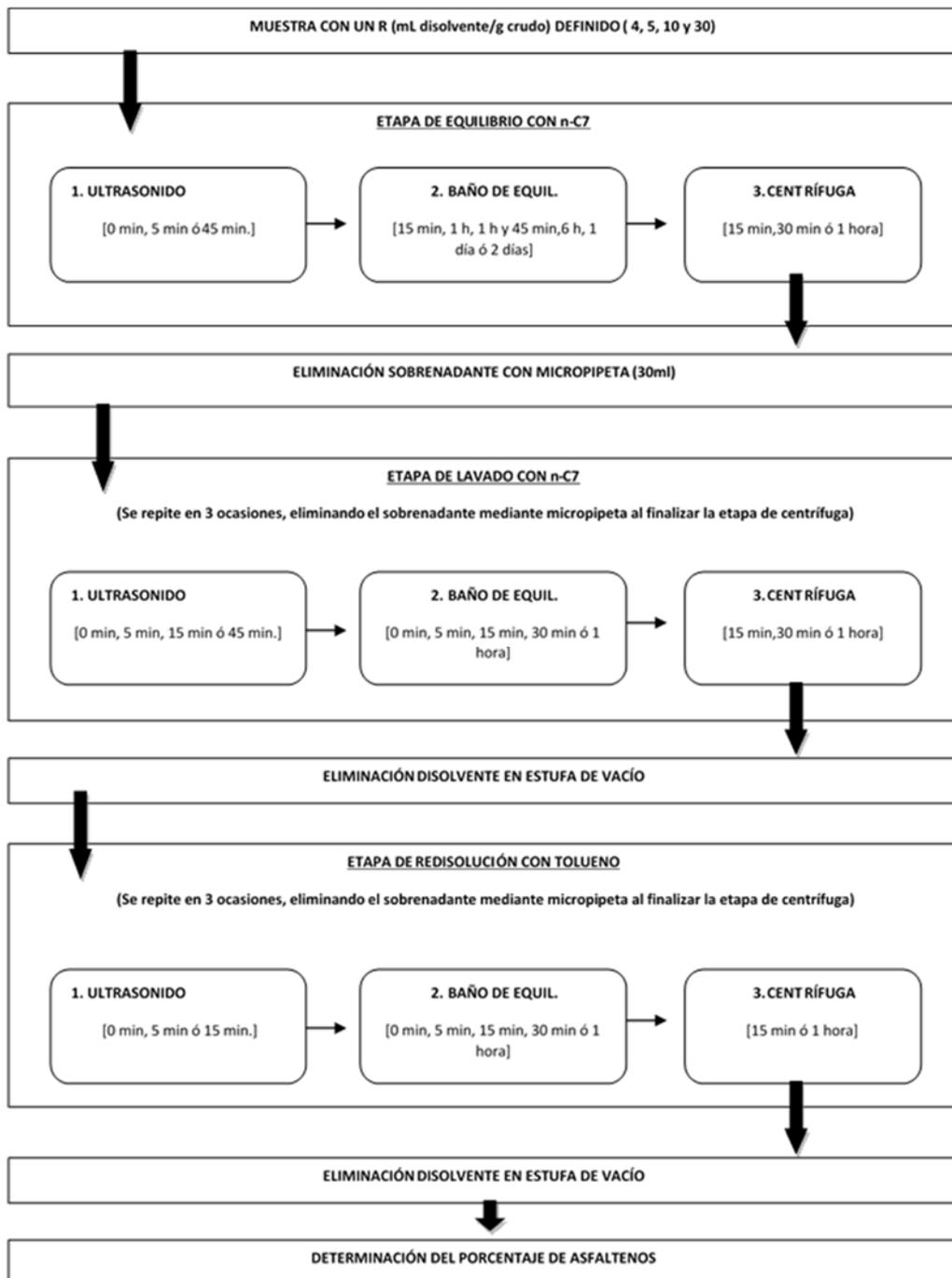


Figura III.24. Esquema de la puesta a punto de la metodología para obtener asfaltenos en equilibrio mediante una técnica de separación de fases por centrifugación.

2.4. Comparación de los procedimientos de precipitación.

Como se ha visto, el uso de diferentes métodos de precipitación de asfaltenos conduce a diferentes resultados en el porcentaje obtenido de los mismos. Por ejemplo, el método de centrifugación para obtener datos de equilibrio conduce de forma general a mayores contenidos de asfaltenos, al menos para el crudo D03. Este efecto, que puede deberse a la disminución de las pérdidas durante la etapa de filtrado, puede tener como efecto negativo el que se origine pues una mala eliminación de la fracción malténica del crudo. La Tabla III.11. recoge los datos del porcentaje de A-C7 precipitados para una R = 30 mL/g y a temperatura de ebullición en diferentes condiciones para el crudo D03 y su corte D03-190.

Tabla III.11. Comparación A-C7 por diferentes técnicas.

Método	Muestra	A-C7, % p/p
IP-143/04	D03	2,2
IP-143/04	D03-190	2,9
Equilibrio	D03	2,8
Equilibrio	D03-190	3,5

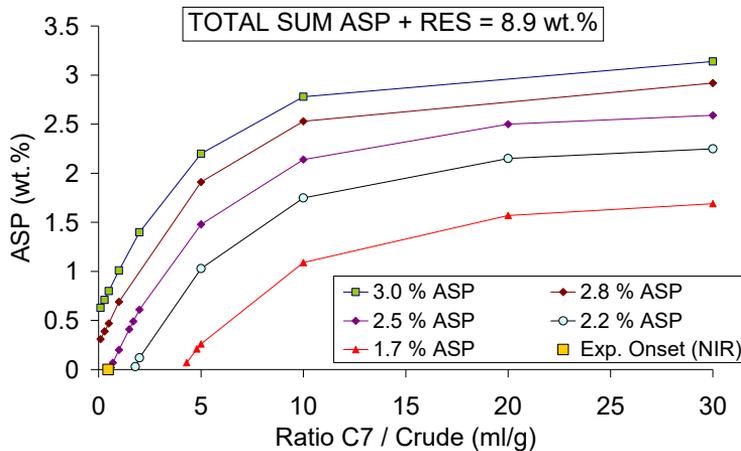


Figura III.25. Curvas de precipitación Repsol S. A.

La empresa suministradora de los crudos de petróleo, Repsol, S. A., nos proporcionó un valor de umbral de precipitación de asfaltenos determinado por una técnica de infrarrojo cercano (IRC) disponible en sus laboratorios. Dicho valor fue de 0,47 mL/g. Por encima de este valor comenzaría la precipitación de asfaltenos para el crudo D03.

Si en la Figura III.25. se determina a qué curva de precipitación corresponde el umbral de 0,47 mL/g, se puede ver que la curva que mejor se ajusta es la predicha a partir del valor de 2,5 %p/p de A-C7. Este valor es muy cercano al obtenido experimentalmente a través del método IP-143/04 normalizado, es decir, recalculando respecto a los volátiles. Con estos resultados, se ve, también en la Figura III.25, que el método de equilibrio sobreestima la cantidad de A-C7 presentes en el crudo de petróleo.

IV. Fraccionamiento de asfaltenos

IV. Fraccionamiento de asfaltenos

En este capítulo se aborda el fraccionamiento de los asfaltenos precipitados según el procedimiento descrito en el anterior capítulo. Dicho fraccionamiento se basó en el método descrito por Fogler y col. en el artículo: “*Studies on asphaltenes through analysis of polar fraction*” de 1999. Consiste en la separación de los diferentes compuestos contenidos en los asfaltenos en función de su afinidad por mezclas de distinta polaridad al mezclarse diferentes proporciones de disolventes orgánicos polares y apolares.

1. METODOLOGÍA

Para llevar a cabo la experimentación correspondiente, se han empleado los siguientes materiales y reactivos:

a) Reactivos:

- a.1.- n-Pentano, grado reactivo.
- a.2.- Cloroformo, grado reactivo ACS ISO estabilizado con etanol.
- a.3.- Diclorometano, grado reactivo.
- a.4.- Tolueno, grado reactivo.
- a.5.- Acetona, grado síntesis.

b) Material de vidrio y equipos:

- b.1.- Tubos de centrífuga con capacidad para 40 y 80 mL.
- b.2.- Micropipetas de volumen variable desde 0,1 a 10 mL.
- b.3.- Baño de ultrasonidos con control de tiempo.
- b.4.- Centrífuga con rotor oscilante con capacidad para 6 muestras RT-154 (máximo 9.000 r.p.m.) y temperatura controladas (4 – 40 °C).

b.5.- Balanza analítica de precisión 0,1 mg.

b.6.- Vasos de precipitados de 250 mL.

b.7.- Desecador de vidrio.

b.8.- Estufa de vacío con temperatura (intervalo desde ambiente a 200 °C) y presión (desde atmosférica a 40 mbar) controladas.

c) Procedimiento:

A la hora de fraccionar los asfaltenos, se plantearon dos posibilidades: en paralelo o secuencial. Para ello, se desarrollaron 2 procedimientos diferentes.

En el procedimiento en paralelo (a partir de ahora *método A*), el fraccionamiento parte de cinco muestras de asfaltenos a las que se añaden diferentes relaciones entre los disolventes polar y apolar de forma que se recoge una muestra líquida y una sólida para cada proporción. Cada etapa es independiente de las anteriores y posteriores y cada fracción obtenida debería ser la suma de las fracciones anteriores.

En el procedimiento secuencial (a partir de este punto *método B*), el fraccionamiento parte de una única muestra de sólidos de asfaltenos que es sometida a un proceso continuo de disolución, precipitación y separación obteniéndose muestras de diferente polaridad al ir variando la relación precipitante apolar a disolvente polar. Es un procedimiento en el que cada una de las etapas va en serie con las anteriores y siguientes. La suma de la masa de todas las fracciones más el residuo final debe ser el sólido de partida.

Ha de notarse, que los experimentos de fraccionamiento siempre se realizan por cuadruplicado, ya que de esta forma se puede determinar el error experimental.

- Fraccionamiento en paralelo (Método A):

En la Figura IV.1. se muestra un esquema del procedimiento experimental.

c.1.- En este caso, se pesa una masa de asfaltenos de 0,1 g en un tubo de centrifuga tarado. A continuación, se añade el disolvente polar (bien cloroformo, bien diclorometano) en una relación másica 1:20 (el disolvente se ha tomado en volumen con una micropipeta de volumen variable, usando el valor de la densidad a 20 °C: 1,47 g / cm³ para el CHCl₃ o 1,33 g / cm³ para el CH₂Cl₂).

c.2.- Para favorecer la disolución del polvo de asfalto, la mezcla se deja en ultrasonidos durante 1 hora.

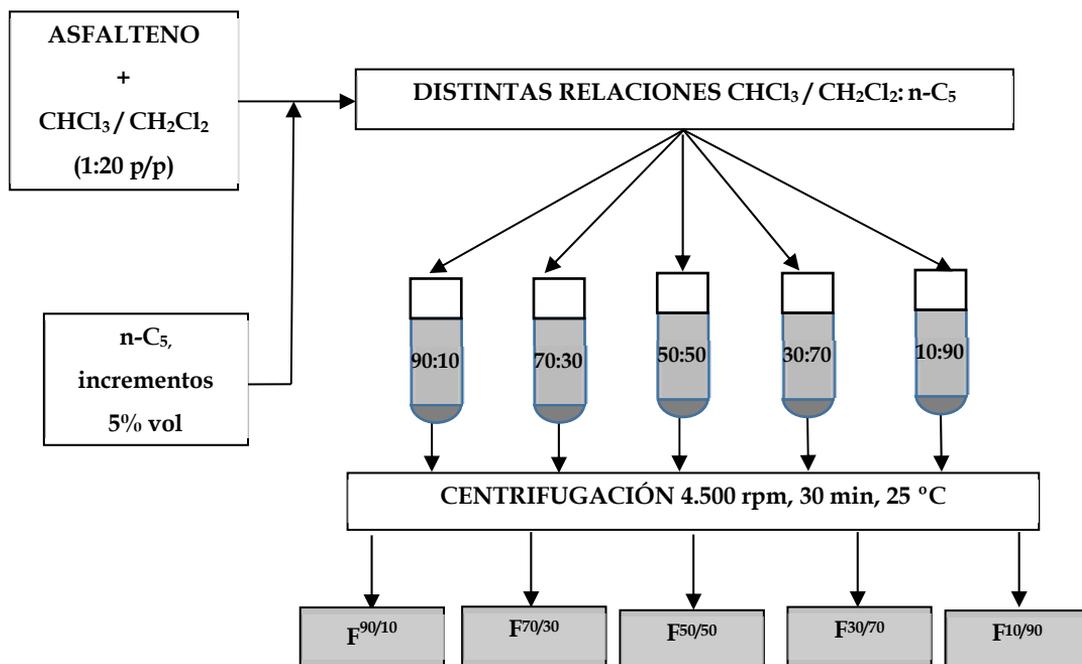


Figura IV.1. Esquema del procedimiento de fraccionamiento en paralelo.

c.3.- Una vez disuelto totalmente el asfalto y homogeneizada la muestra en el baño de ultrasonidos, se añade lentamente el n-pentano en incrementos discretos del 5 % respecto a la cantidad de sólido inicial (con la micropipeta correspondiente) hasta la obtención de la primera fracción precipitada con un 10 % en volumen de n-pentano y un 90 % en volumen de cloroformo. La adición se realiza lentamente para que se formen sólo los sólidos insolubles en la mezcla, evitando efectos de concentración local que lleven a falsear la cantidad de sólidos separados. Además, la mezcla se deja 15 minutos en el baño de ultrasonidos para mejorar el contacto y asegurar la homogeneización.

c.4.- El precipitado obtenido se separa por centrifugación a 4.500 r.p.m., durante 30 minutos, a 25 °C y con velocidad de frenado libre. El líquido sobrenadante se

elimina con la micropipeta procurando no arrastrar el sólido (es preferible dejar algo de líquido que arrastrar sólido) y se trasvasa a nuevos tubos de centrifuga.

c.5.- El sólido obtenido se seca y se pesa para calcular el rendimiento de la fracción de asfaleno correspondiente (F90/10, F70/30, F50/50, F30/70 ó F10/90). El secado se realiza en la estufa de vacío (750 mbar) a temperatura 35 °C durante 6 h, para eliminar completamente los disolventes. Posteriormente, se realiza un secado más exhaustivo a 40 °C y 70 mbar durante 15 minutos, para eliminar los posibles restos de humedad superficial presentes.

c.6.- Los epígrafes c.1 a c.5 se repiten para obtener las restantes fracciones de asfaltenos: F70/30, F50/50, F30/70 y F10/90. La única variación consiste en usar diferentes relaciones de disolvente a precipitante (polar/apolar), incrementado la cantidad de precipitante.

- Fraccionamiento secuencial (Método B):

En el método de fraccionamiento secuencial, los pasos c.1. a c.4. son equivalentes a los del *método A*. A partir de este punto, los pasos ya difieren y son los que se muestran a continuación:

c.5.- El sobrenadante obtenido se seca y se pesa hasta eliminar los disolventes para poder calcular el rendimiento de la fracción F10/90 de asfaleno. Las condiciones de secado empleadas en la estufa de vacío fueron 750 mbar a 35 °C, 6 horas (punto de ebullición de cloroformo y el diclorometano < 40 °C y del n-pentano 36,5 °C). Para verificar el correcto secado, se varían las condiciones de secado 70 mbar, 40 °C y 15 minutos cuando ya no hay disolvente. De esta forma, se eliminan las trazas de humedad.

c.6.- A la fracción sólida separada por centrifugación, se le añaden el disolvente polar y el n-pentano en adiciones discretas del 5 % hasta obtener una segunda fracción correspondiente a un 30 % en volumen de cloroformo y un 70 % de n-pentano (F30/70). Esta adición se realiza en el tubo de centrifuga anterior. La muestra permanece durante 15 minutos en el baño de ultrasonidos con el disolvente y, tras las adiciones de n-pentano, otros 15 minutos.

La Tabla IV.1. muestra, para el caso del cloroformo o del diclorometano, las cantidades a tomar de disolvente en función de la fracción a la que se pretenda llegar. Dichas cantidades han de ser siempre recalculadas para la masa exacta de asfalteno pesada, si ésta no es exactamente 0,1 g.

Tabla IV.1. Tabla de masas y volúmenes empleados en los procedimientos de fraccionamiento.

Disolv.	m ASFALTENOS, g	m disolvente, g	V disolvente, mL	F90/10	F70/30	F50/50	F30/70	F10/90
				V n-C5, mL				
CHCl ₃	0,1	2	1,36	0,15	0,58	1,36	3,17	12,2
CH ₂ Cl ₂	0,1	2	1,50	0,17	0,64	1,50	3,51	13,5

NOTA: densidades a 20 °C: CHCl₃ = 1,47 g/cm³; CH₂Cl₂ = 1,33 g/cm³

c.7.- Los puntos c.5. y c.6. se repiten para obtener las fracciones F50/50, F70/30 y F90/10. Es posible que las dos últimas fracciones no puedan ser recogidas, dado que el fraccionamiento depende de la cantidad de cada una de las familias polares de asfaltenos que contengan. Al final siempre se tendrá una fracción más en el tubo de centrífuga en el que inicialmente se depositaban los asfaltenos, que será denominada residuo (FR).

c.8.- Todas las fracciones sólidas y los sobrenadantes obtenidos en las diferentes etapas de este procedimiento se secan y se pesan para poder calcular el rendimiento hacia cada una de las fracciones de asfalteno.

En la Figura IV.2. se muestra un esquema del procedimiento experimental descrito para el fraccionamiento secuencial.

Se puede observar como cada una de las fracciones obtenidas proviene del sólido separado por centrifugación en la etapa anterior, ya que se parte de la mezcla de disolvente + precipitante apolar con menor contenido en disolvente y se va avanzando hacia mezclas que cada vez presentan un mayor contenido de disolvente. La distribución de los sólidos en cada una de las fracciones será diferente y característica de cada asfalteno, en función de la naturaleza de cada crudo.

La caracterización estructural de las fracciones de asfaltenos se presenta para ayudar a la discusión de los resultados. Se ha basado en la determinación de la relación H, S y N/C, el análisis de grupos funcionales por IR-TF y la determinación de la aromaticidad y ramificación mediante RMN ¹H.

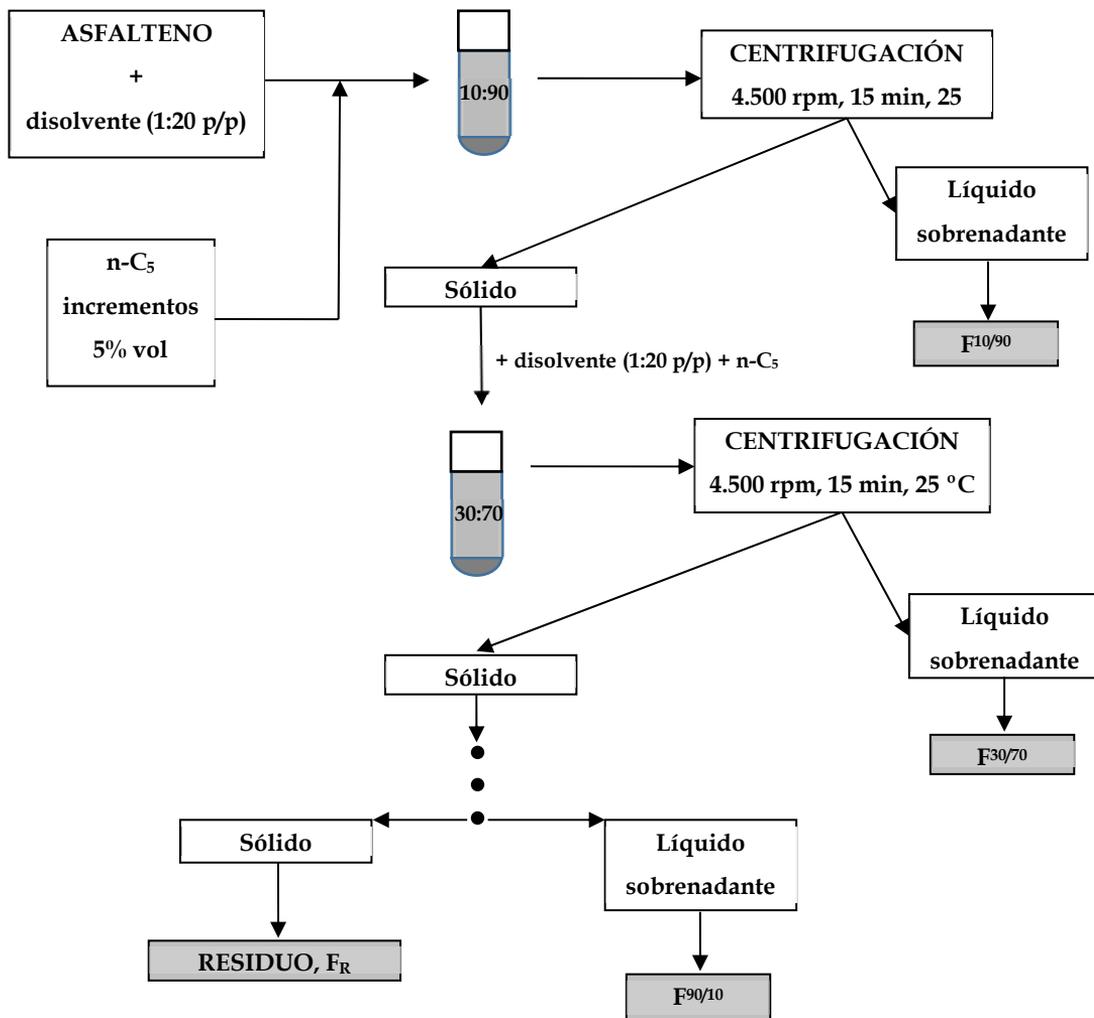


Figura IV.2. Esquema del procedimiento de fraccionamiento secuencial.

2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2.1. Fraccionamiento en paralelo.

La Figura IV.3. muestra la distribución de productos de fraccionamiento en paralelo. En ella se representan, para cada una de las fracciones obtenidas, el porcentaje de sólidos que esto supone sobre el total de A-C7. Se puede determinar que cada una de las fracciones obtenidas contiene a la anterior, más el porcentaje diferencial adicional de productos que son los que conforman la fracción i,j . De esta forma, la caracterización de las fracciones obtenidas mediante este método pierde interés.

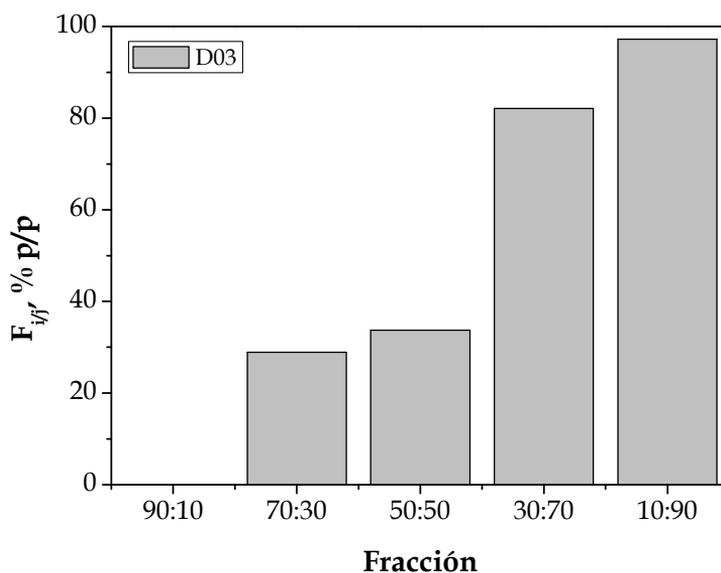


Figura IV.3. Distribución de productos del fraccionamiento en paralelo del crudo D03.

La Figura IV.4. muestra la distribución de resultados para el crudo D03-190⁺.

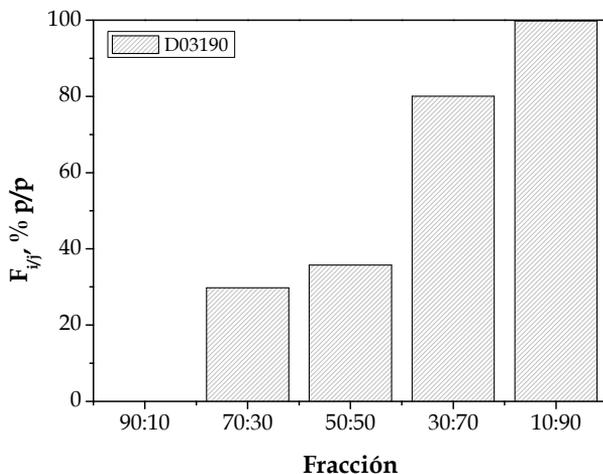


Figura IV.4. Distribución de productos del método A del crudo D03-190+.

El uso de un crudo descabezado no ha llevado a observar diferencias significativas entre la distribución de productos.

La Figura IV.5 muestra las distribuciones de los productos de fraccionamiento en paralelo para el resto de los crudos, siendo muy parecidas en todos los casos.

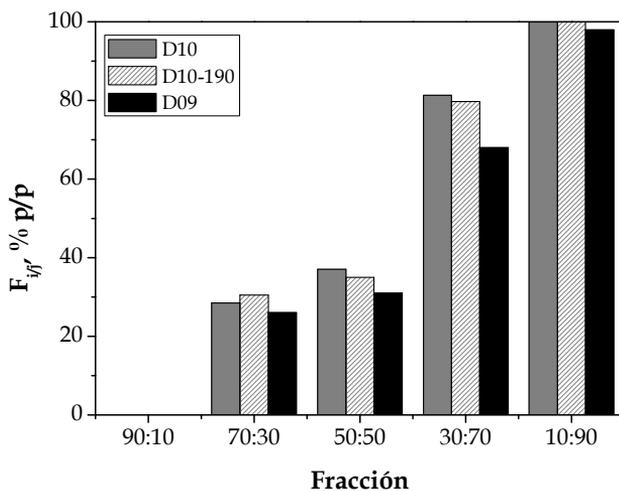


Figura IV.5. Distribución de productos del fraccionamiento en paralelo de las muestras: D10, D10-190 y D09.

2.2. Fraccionamiento secuencial.

En vista de los resultados mostrados en las figuras anteriores, se descartó continuar trabajando con el método de fraccionamiento en paralelo, desarrollándose el método descrito en las páginas anteriores como fraccionamiento secuencial o en serie (*método B*). En las Figuras IV.6. y IV.7. se presentan los resultados para este fraccionamiento secuencial de A-C7 para el crudo D03 y su corte 190⁺. Se representan de tal forma que se da el porcentaje sobre el total de A-C7 para cada una de las fracciones. Ha de notarse que se han realizado experimentos con 4 réplicas para determinar el error experimental y para obtener muestra suficiente de cada una de las fracciones obtenidas, para su caracterización estructural. Además, algunos de los ensayos se han repetido en más de una ocasión con el mismo propósito.

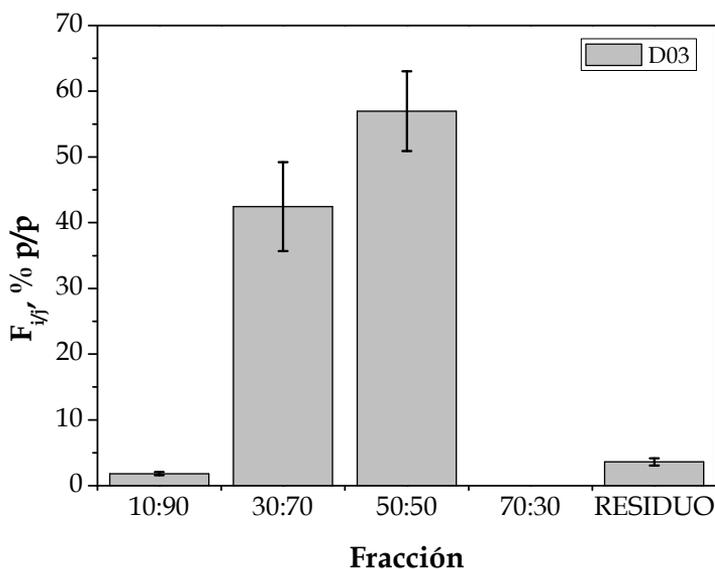


Figura IV.6. Distribuciones de fracciones provenientes del fraccionamiento secuencial de A-C7 para el crudo D03.

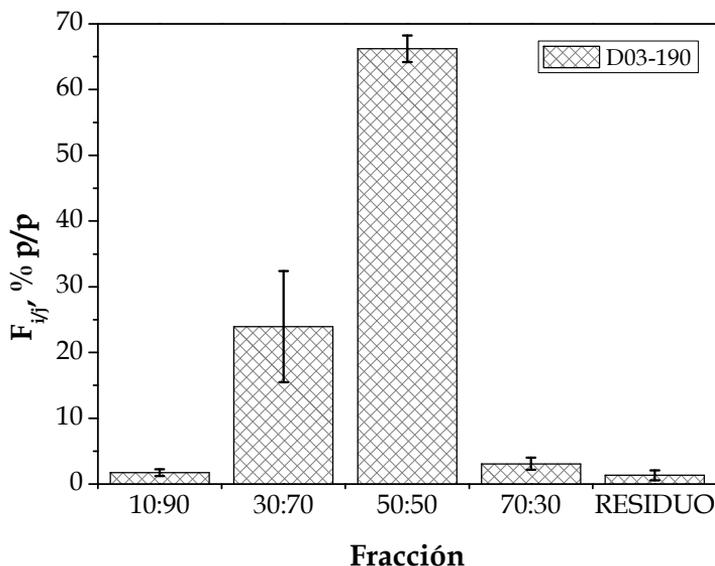


Figura IV.7. Distribuciones de fracciones provenientes del fraccionamiento secuencial de A-C7 para la muestra D03-190.

Como puede observarse, se obtienen 4 familias. La mayoritaria es la correspondiente a la fracción 50:50, seguida por la 30:70. Los extremos de la campana de distribución de fracciones a partir de los asfaltenos son muy minoritarios. El aspecto del residuo es de tipo blanquecino, debido, probablemente, a la presencia de ceras pesadas que acompañan a los asfaltenos precipitados bajo la norma IP-143/04 y que no se pueden eliminar totalmente en los procesos de lavado de la muestra con los disolventes empleados.

En lo que se refiere a los datos obtenidos para el crudo y su corte, puede observarse que para el corte se obtiene una fracción adicional que no se puede aislar para el crudo, la F70/30.

2.2.1. Caracterización por RMN ¹H.

Los resultados de caracterización de la muestra mediante resonancia magnética nuclear de protón se muestran en la Figura IV.8. Para realizar la interpretación de

estos espectros, se han realizado los cálculos que recogen en las siguientes ecuaciones, relacionando las regiones de integración de la Tabla I.2. con el porcentaje molar en C de los diferentes tipos presentes habitualmente en una muestra de asfaltenos. De esta forma se definen las siguientes ecuaciones:

$$C_{AROM} = 1,4 \cdot (H_{PAR}) + H_{MAR} + (H_{\alpha}/2,5) \quad [IV.I.]$$

$$C_{\alpha} = (H_{\alpha}/2,5) \quad [IV.II.]$$

$$C_{\beta} = (H_{\beta}/2) \quad [IV.III.]$$

$$C_{\gamma} = (H_{\gamma}/3) \quad [IV.IV.]$$

Dónde: C_{AROM} : es el porcentaje de C aromático obtenido a partir de los porcentajes de protones en posición poliaromática (H_{PAR} , desplazamiento químico de 9 a 7,05 ppm) y monoaromática (H_{MAR} , desplazamiento químico de 7,05 a 6,5 ppm). El C_{α} se relaciona con la cantidad de protones en posición alfa respecto al aromático; el C_{β} se relaciona con aquellos protones en posición relativa β o posteriores; y el C_{γ} con los grupos- CH_3 terminales.

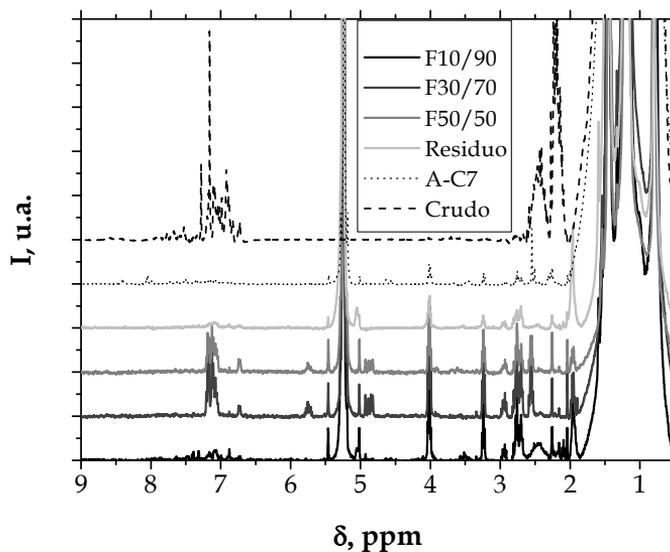


Figura IV.8. Espectros de RMN 1H para las fracciones del método B del crudo D03.

De esta forma, se definen los siguientes parámetros:

$$\text{Ramificación del anillo} = \frac{C_{\alpha}}{C_{AROM}} \quad [IV. V.]$$

$$\text{Ramificación de la cadena} = \frac{C_{\gamma}}{C_{\beta}} \quad [IV. V.]$$

Los resultados para la muestra D03 (Figura IV.9.) indican que ambos tipos de ramificación decrecen desde la fracción 10:90, indicando que las fracciones de asfaltenos se van haciendo menos ramificadas, es decir, más aromáticas. La fracción de residuo resultante del fraccionamiento está compuesto por una familia de compuestos de muy alta ramificación de anillo, pero con pocas ramificaciones en las cadenas.

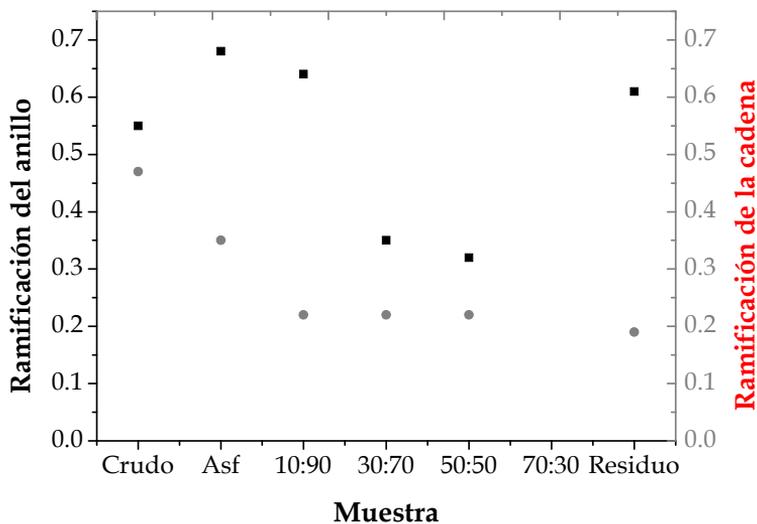


Figura IV.9. Ramificaciones de las fracciones del método B del crudo D03.

Los resultados para el corte 190+ del crudo D03 se muestran en la Figuras IV.10. y IV.11. Son muy similares, siendo las fracciones menos ramificadas a medida que se desplazan hacia el residuo. El residuo vuelve a mostrar una ramificación de los anillos presentes muy elevada.

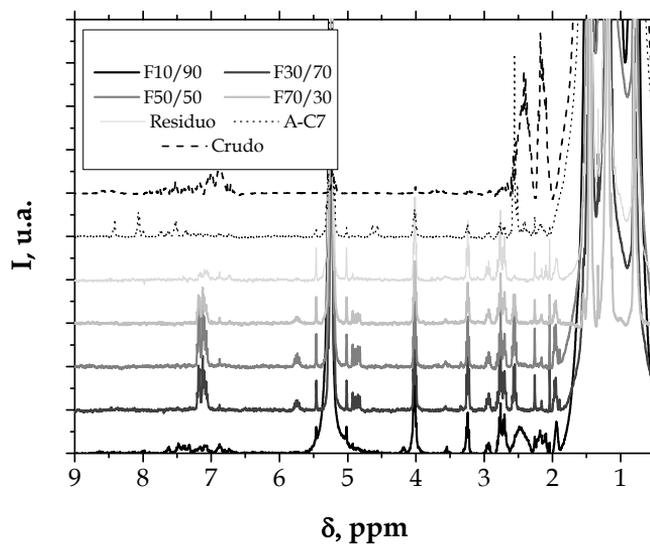


Figura IV.10. Espectros de RMN ^1H para las fracciones del método B del crudo D03-190.

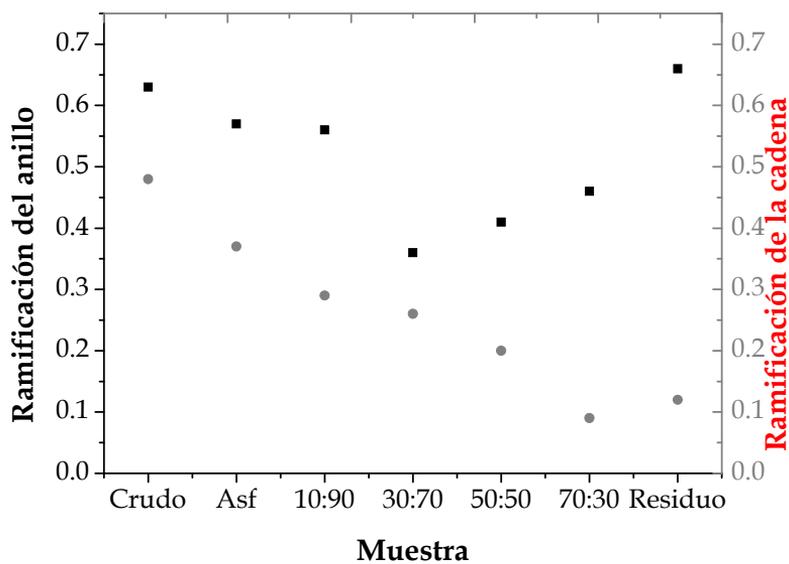


Figura IV.11. Ramificaciones de las fracciones del método B del crudo D03-190.

Analizando el porcentaje de C_{AROM} para cada una de las fracciones estudiadas se obtienen los resultados que se muestran en la Figura IV.12. Las tendencias para el crudo y su corte son similares. Se observa que las relaciones con mayores porcentajes de pentano llevan a la obtención de sólidos con menor porcentaje de C en posición aromática. La fracción 70:30 (o la 50:50 en el caso de ser una muestra que no proporcione la fracción 70:30) es aquella que presenta una cantidad más elevada de grupos funcionales de este tipo.

Por último, puede determinarse la relación de C en posición poliaromática frente a aquellos que se encuentran en posición monoaromática. De este cálculo se desprenden los valores que se recogen en la Tabla IV.2., que muestra que las fracciones mayoritarias son las que son más aromáticas, siendo en este caso superior la aromaticidad de la fracción 30:70 frente a la de la 50:50. El residuo es, en todos los casos, el que presenta una menor aromaticidad ya que va ligado a la precipitación conjunta de ceras de muy alto peso molecular en el procedimiento de aislamiento de los asfaltenos, puesto que estas ceras de alto peso molecular no son solubles en las n-parafinas empleadas.

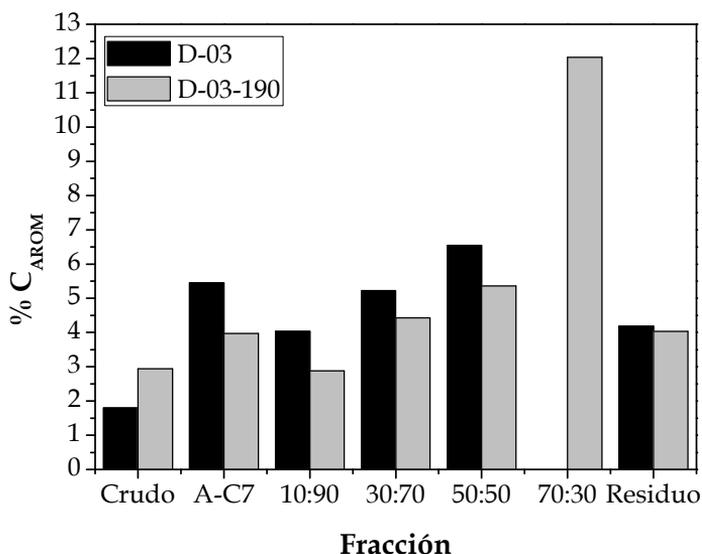


Figura IV.12. Porcentaje C aromático para las fracciones del crudo D03 y su corte 190⁺.

Tabla IV.2. Relación de C poliaromáticos para las fracciones del crudo D03 y su corte 190+.

	C_{POLI}/C_{MONO} , %	
	D03	D03-190
Crudo	14,75	13,96
A-C7	27,55	40,75
F_{10/90}	26,40	31,92
F_{30/70}	56,72	58,41
F_{50/50}	52,58	52,43
F_{70/30}	n/a	41,67
Residuo	25,76	9,34

2.2.2. Caracterización por IR-FT.

Mediante la caracterización de grupos funcionales llevada a cabo por IR-FT se han obtenido los resultados que se muestran en la Figura IV.13. para el corte 190+ del crudo D03. Se incluye, además, el espectro de los A-C7 para la muestra D03-190. Cabe destacar que, debido al poco porcentaje de muestra que se aísla en cada experimento de fraccionamiento según el método B, tan solo se han podido analizar las fracciones mayoritarias centrales (30:70 y 50:50).

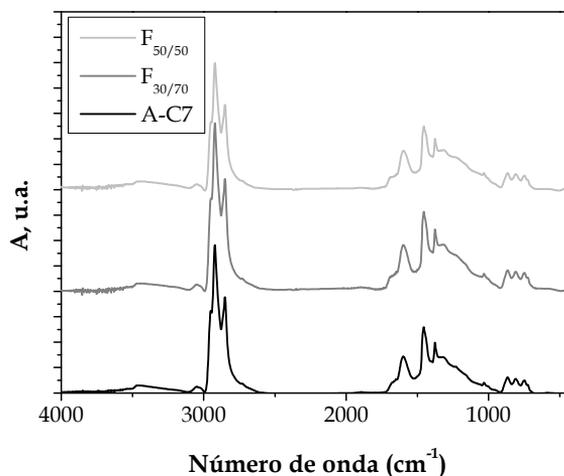


Figura IV.13. Espectros para las fracciones y A-C7 del corte 190+ del crudo D03-190.

Los grupos funcionales que aparecen mayoritariamente en los asfaltenos y fracciones analizadas son aquellas correspondientes a grupos $-\text{CH}_2-$ y $-\text{CH}_3$ en cadenas alifáticas (2.850, 2.922 cm^{-1} y 2.862, 2.950 cm^{-1} , respectivamente), $-\text{C}=\text{C}$ -aromáticos (1.450, 1.595, 3.050 cm^{-1}), $=\text{N}-\text{O}$ -aromáticos o alifáticos (1.375 cm^{-1}), $-\text{S}=\text{O}$ - (1.033 cm^{-1}), región de *huella dactilar* correspondiente a enlaces C-N, C-S o C-H fuera de plano en grupos polinucleares (720, 746, 810, 866 cm^{-1}). A partir de las intensidades de las señales en estas zonas de integración, se pueden determinar una serie de índices que relacionan la cantidad de grupos funcionales de diferentes tipos dentro de una misma muestra. De esta forma, se calculan las relaciones recogidas en las siguientes ecuaciones:

$$I_{\text{Ramif}} = \frac{\text{Int}_{2.922\text{cm}^{-1}}}{\text{Int}_{2.950\text{cm}^{-1}}} \quad [\text{IV. VI.}]$$

$$I_{\text{Arom}} = \frac{\text{Int}_{1.595\text{cm}^{-1}}}{\text{Int}_{2.922\text{cm}^{-1}} + \text{Int}_{2.950\text{cm}^{-1}}} \quad [\text{IV. VII.}]$$

$$I_{\text{N}} = \frac{\text{Int}_{1.375\text{cm}^{-1}}}{\text{Int}_{2.922\text{cm}^{-1}} + \text{Int}_{2.950\text{cm}^{-1}} + \text{Int}_{1.595\text{cm}^{-1}}} \quad [\text{IV. VIII.}]$$

$$I_{\text{S}} = \frac{\text{Int}_{1.033\text{cm}^{-1}}}{\text{Int}_{2.922\text{cm}^{-1}} + \text{Int}_{2.950\text{cm}^{-1}} + \text{Int}_{1.595\text{cm}^{-1}}} \quad [\text{IV. IX.}]$$

Dónde: I_{RAMIF} : es el índice de ramificación de las cadenas alifáticas de la muestra; I_{AROM} : es el índice de aromaticidad, que representa la cantidad de grupos aromáticos presentes en la fracción frente a los alifáticos; I_{N} : es el índice de nitrógeno; e I_{S} : es el índice de azufre.

Los resultados de la Tabla IV.3. muestran claramente como las fracciones analizadas tienen una mayor proporción de ramificaciones y una menor de aromaticidad cuando la cantidad de n-pentano usado en su aislamiento es inferior. Por ello, al igual que indican los resultados de RMN ^1H , las fracciones finales del método B son las más aromáticas.

En lo que respecta a la presencia de grupos funcionales relacionados con el contenido en heteroátomos, se determina que la fracción con un mayor contenido de N y S es la F50/50. Esto parece indicar que la fracción 50:50 es la más polar, pues presenta un mayor contenido de heteroátomos y de grupos funcionales aromáticos.

Tabla IV.3. Índices de IR-TF para las muestras fraccionadas de los A-C7 de la muestra D03-190.

	I_{RAMIF}	I_{AROM}	I_N	I_S
A-C7	0,452	0,112	0,181	0,033
30:70	0,434	0,120	0,191	0,048
50:50	0,421	0,130	0,203	0,059

Las conclusiones para el resto de las muestras analizadas (D03) son análogas en cada una de las fracciones analizadas, por lo que no se muestran sus resultados.

2.2.3. Caracterización por ICP-OES.

Si atendemos a la caracterización de los metales contenidos en las muestras de la Tabla IV.4., se puede determinar que las fracciones que concentran los compuestos aromáticos de la muestra lo hacen también con los metales ya que, tal y como se expone en la introducción teórica, estos elementos metálicos van ligados a la presencia de anillos aromáticos en forma de porfirinas.

Tabla IV.4. Contenido en Ni y V de las muestras fraccionadas de los A-C7 (D03-190).

	Ni	V
	ppm	
Crudo	10	43
A-C7	52	220
30:70	69	283
50:50	120	480

2.2.4. Caracterización por HCNS.

El análisis elemental de las muestras lleva a los resultados que se recogen en la Tabla IV.5. Se puede determinar que las fracciones obtenidas con una menor cantidad de n-pentano son aquellas que presentan menores relaciones molares H/C, es decir una mayor aromaticidad y una mayor cantidad de heteroátomos de S y de N.

Tabla IV.5. Datos de análisis elemental para las fracciones del método B de las muestras D03 y D03-190.

	H/C		%S		%N	
	D03	D03-190	D03	D03-190	D03	D03-190
Crudo	1,57	1,59	-	-	-	-
A-C7	1,50	1,51	1,93	2,41	1,57	1,96
F_{10/90}	1,32	1,43	1,37	1,37	1,11	1,11
F_{30/70}	1,32	1,37	3,81	3,85	3,10	3,13
F_{50/50}	1,31	1,29	4,42	4,18	3,59	3,40
F_{70/30}	n/a	1,10	n/a	5,50	n/a	4,07
Residuo	1,70	1,68	1,39	0,56	1,13	0,46

En la Figura IV.14. se muestran los resultados para el resto de muestras. El comportamiento de los crudos D03, CS y AMO es similar entre sí, siendo en todos ellos la fracción mayoritaria la 50:50. En los crudos D09, D10 y D11, la fracción mayoritaria es la 30:70. Esto puede deberse a la diferente estructura y composición de los asfaltenos, dependiendo de la diferente naturaleza de los crudos de petróleo estudiados. De hecho, los crudos D03, CS y AMO presentan problemas de deposición de asfaltenos en las etapas de extracción y transformación del crudo de petróleo, mientras que los otros tres crudos no los tienen.

Ha de notarse, además, que tanto las muestras de A-C7 provenientes del fraccionamiento secuencial para los crudos D03, como las D11 y CS, no presentan fracción 70:30, siendo su fracción residuo de las más elevadas analizadas. Los A-C7 del crudo D09 no llevan a una fracción de residuo, ya que tienen un muy bajo

contenido en n-parafinas pesadas, responsables en su mayoría de la aparición de esta fracción.

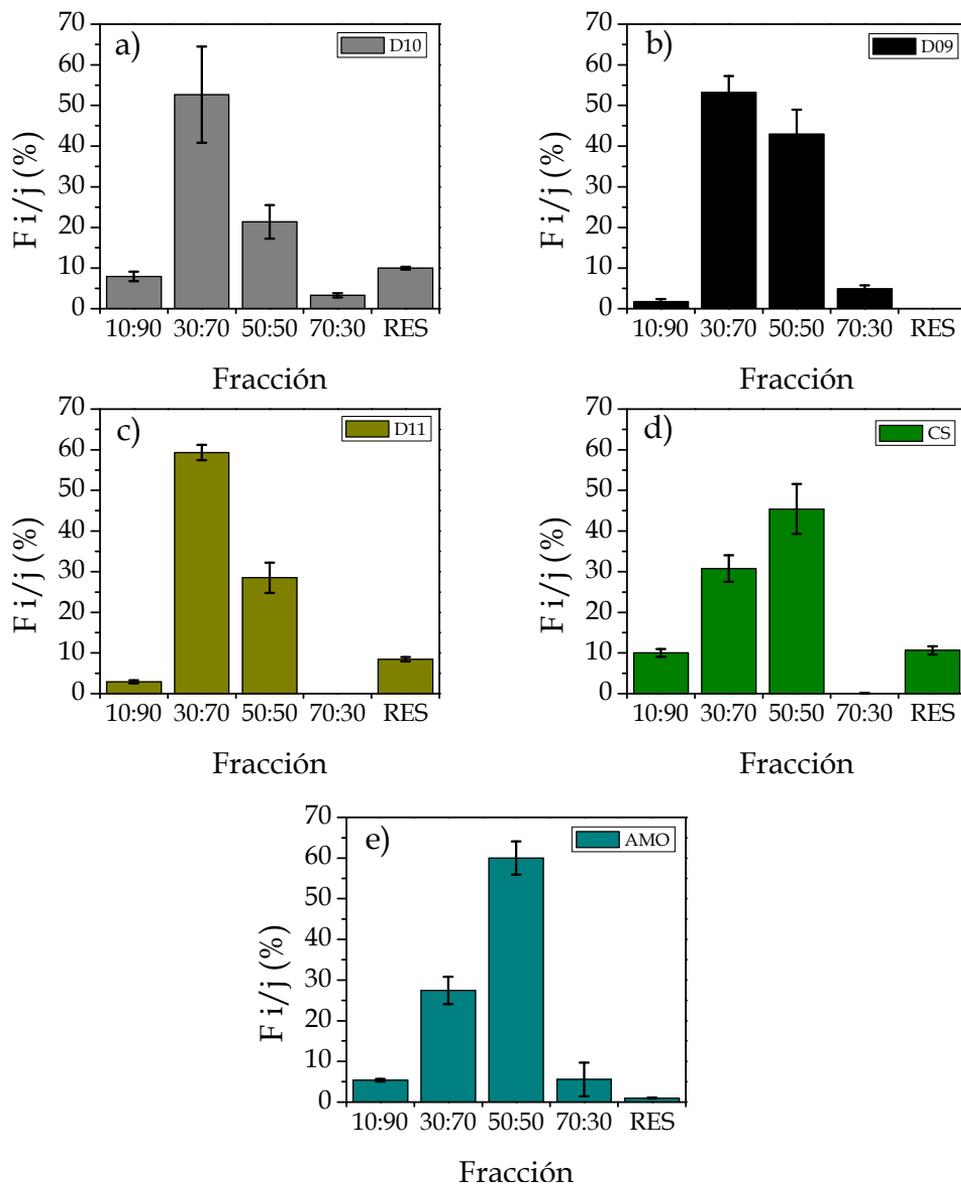


Figura IV.14. Distribuciones de fracciones provenientes del fraccionamiento secuencial para crudos: a) D10; b) D09; c) D11; d) CS; e) AMO.

Atendiendo a la caracterización de las muestras mediante RMN ^1H , IR-TF y análisis elemental, se han obtenido las mismas conclusiones expuestas en las muestras D03 y D03-190, las técnicas analíticas empleadas no han permitido distinguir entre tipos de muestras con diferente naturaleza. Se ha de profundizar en la caracterización de estas muestras mediante modificaciones de las técnicas empleadas o el uso de otras no disponibles en la actualidad para mejorar su caracterización. La mejora en el proceso de separación de familias también puede ayudar en este propósito.

Por último, se muestran los resultados para los residuos destilados a 190 °C de los crudos D03 y D11 (Figuras IV.15.). Se han seleccionado estas dos muestras como ejemplos de crudos con los diferentes comportamientos en la distribución de fracciones observados en las Figuras IV.6. y IV.7.

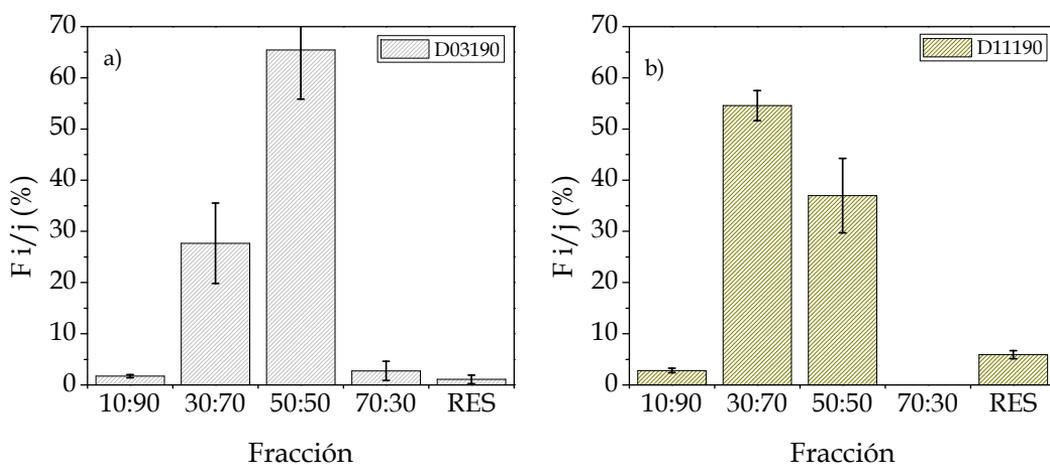


Figura IV.15. Distribuciones de fracciones provenientes del fraccionamiento secuencial de los A-C7 para los crudos: a) D03-190; b) D11-190.

Las tendencias que siguen estos residuos son muy similares a las de los A-C7 obtenidos a partir de los crudos sin descabezar. Sin embargo, las diferencias entre las fracciones mayoritarias se acentúan en el crudo D03-190 y disminuye en el crudo D11-190. No obstante, estas diferencias se encuentran dentro de los intervalos fijados

por las barras de error, por lo que pueden no tener ningún significado. En el caso de la muestra D03-190, aparece una fracción 70:30 que previamente no estaba presente, lo que puede indicar una redistribución de productos entre esta fracción y la de residuo.

2.2.5. Caracterización de las resinas.

Para un crudo de control A se realizó un experimento adicional, consistente en aislar los sólidos precipitables del crudo que son insolubles en n-pentano, pero solubles en n-heptano, y que se denominarán S-C5C7. De esta forma se aíslan las resinas para poder conocer su naturaleza. Para ello, se realiza un experimento que en sus pasos iniciales es igual a una IP-143/04, pero en la que la fracción málténica obtenida no se rechazaba, sino que se elimina de ella todo el n-heptano que contiene y se procede a realizar, a partir de ese punto, una precipitación de los sólidos precipitables con n-C5 usando los maltenos como si fuesen crudo y haciendo un nuevo experimento equivalente a una IP-143/04. El esquema del experimento realizado se recoge en la Figura IV.16. Se muestra tanto el esquema simplificado de obtención de los A-C7 bajo la IP-143/04 y sus modificaciones, como el procedimiento desarrollado para la obtención de los S-C5C7.

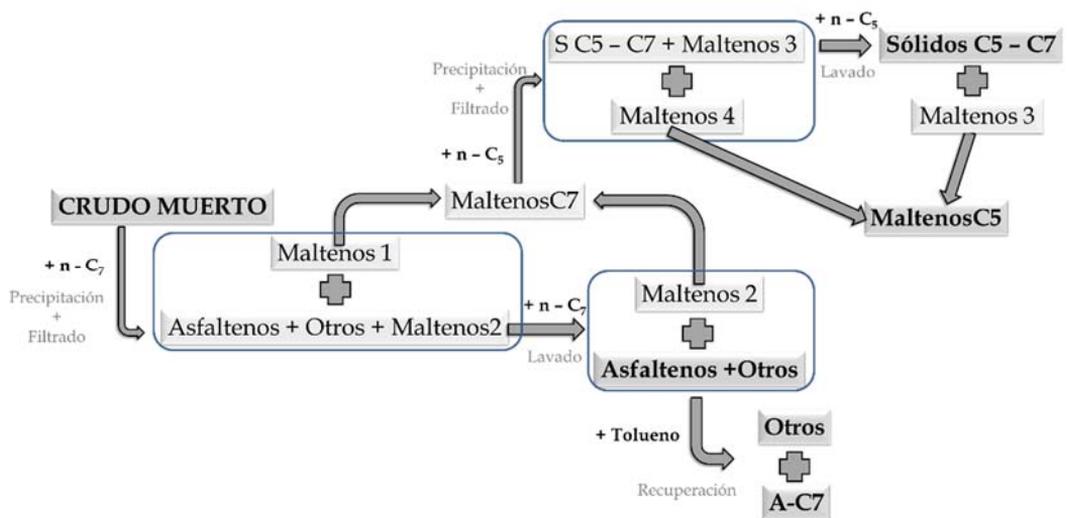


Figura IV.16. Esquema del procedimiento de obtención de los S-C5C7.

En la Figura IV.17. se muestran los resultados obtenidos. El contenido en fracciones minoritarias entre los A-C7 y los S-C5C7 se invierten, de tal forma que la familia mayoritaria de los A-C7 era la 50:50 sin embargo, para los S-C5C7 lo es la 30:70, seguida de la 10:90 y desapareciendo casi totalmente la 50:50 y superiores.

Este comportamiento puede estar relacionado con la estabilidad de las muestras, tal y como veíamos en los A-C7 de los crudos representados en la Figura VI.8., de forma que es el contenido en la fracción 30:70 la responsable de la estabilización de los asfaltenos en el seno del crudo, ya que es la que está constituyente fundamental de las resinas que forman la fracción S-C5C7, responsables de la actuación como estabilizadoras de los A-C7 presentes en el crudo de petróleo.

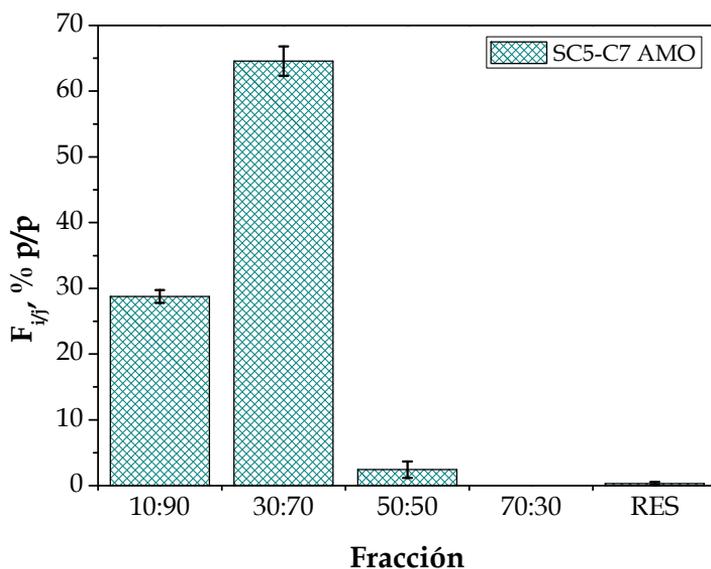


Figura VI.17. Distribuciones de fracciones provenientes del fraccionamiento secuencial de los S-C5C7 del crudo AMO.

Por último, se ha analizado siguiendo el método B la muestra D-12 de la que se sabe que su comportamiento es inestable desde el punto de vista de precipitación de asfaltenos. A esta muestra se le ha realizado la determinación de A-C7 (Capítulo III).

Los resultados que arroja son de un contenido en asfaltenos precipitados con n-C7 de $2,91 \pm 0,07$ % A-C7, siendo el contenido en R-C7 de $2,73 \pm 0,17$ %, es decir, con una relación R-C7/A-C7 inferior a 1, demostrando la inestabilidad de los A-C7 contenidos en la muestra.

Los resultados de la distribución de fracciones para los A-C7 de este crudo se muestran en la Figura IV.18. La fracción mayoritaria es la 50:50, seguida de la 30:70, siendo casi inexistentes el resto de las fracciones. Dada la naturaleza inestable de este crudo, los resultados parecen confirmar que la fracción 30:70 es la responsable de dicha inestabilidad.

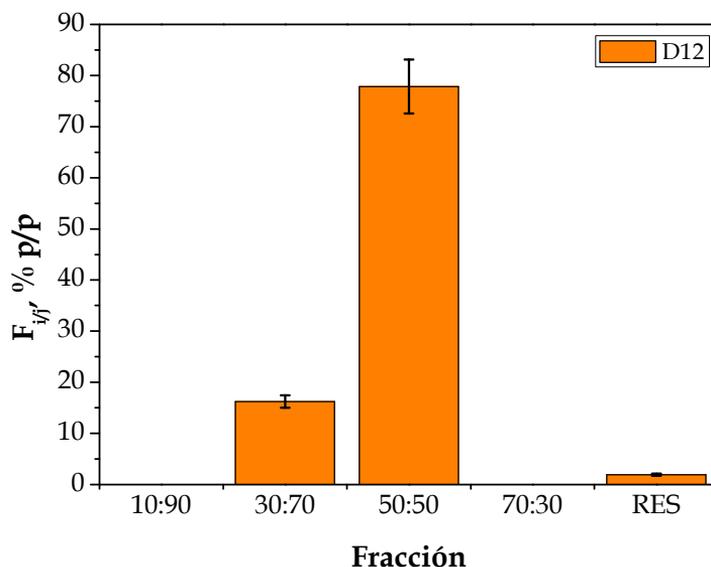


Figura IV.18. Distribuciones de fracciones provenientes del fraccionamiento secuencial de los A-C7 del crudo D12.

Asimismo, se ha realizado el procedimiento de fraccionamiento sobre los A-C5 del crudo D12, obtenidos mediante el procedimiento descrito en capítulos anteriores. En este caso, los resultados de la precipitación son: contenido en A-C5 de $5,32 \pm 0,17$ % y en R-C5 de $5,47 \pm 0,15$ %. Calculando la relación R-C5/A-C5, su valor

es ligeramente superior a 1, lo que indicaría en este caso que los asfaltenos son más estables que los precipitados con n-C7.

Sobre estos A-C5 se ha realizado el fraccionamiento de la misma forma que se ha descrito hasta ahora, recogiendo los resultados obtenidos en la Figura VI.19. La fracción mayoritaria vuelve a ser la 30:70, seguida de la 10:90, siendo minoritaria la 70:30, lo que indica que esta distribución, que parece estar relacionada con la estabilidad de los asfaltenos, se relaciona con la mayor estabilidad de los A-C5 del crudo D12 frente a los A-C7.

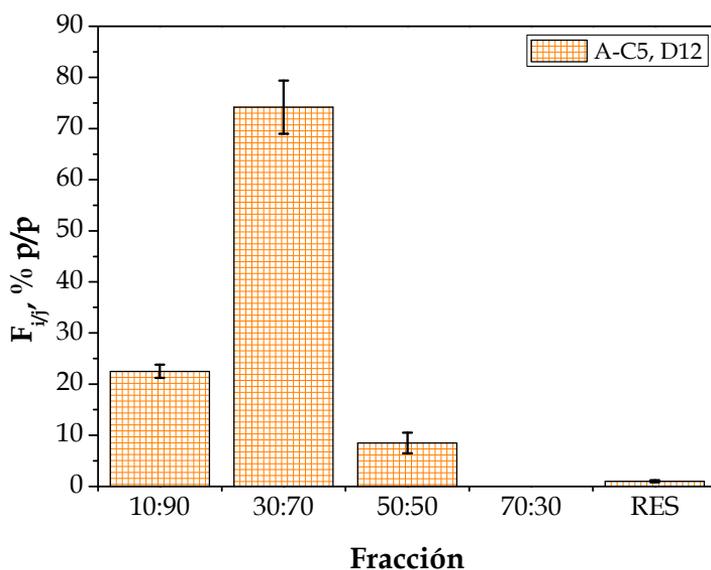


Figura IV.19. Distribuciones de fracciones provenientes del fraccionamiento secuencial de los A-C5 del crudo D12.

En todos los resultados mostrados en este capítulo ha de tenerse en cuenta que la técnica de centrifugación y separación secuencial de fracciones lleva asociada elevados errores experimentales, debidos fundamentalmente al difícil manejo de la muestra y a la pequeña cantidad utilizada debida a la dificultad de su obtención a partir de la separación de A-C7 mediante la técnica estándar IP-143/04. Por ello, se determinaron los errores experimentales asociados a la desviación estándar entre

experimentos. En algunos casos, la suma de todos los porcentajes de las fracciones es algo superior al 100 %, estando siempre la diferencia dentro de la desviación estándar total de todas las fracciones obtenidas.

V. Estabilidad térmica de asfaltenos

V. Estabilidad térmica de asfaltenos

En este capítulo se lleva a cabo el desarrollo de una nueva metodología de análisis para la determinación de la estabilidad de los asfaltenos en el seno del crudo de petróleo mediante una técnica termogravimétrica.

1. METODOLOGÍA.

1.1. Termogravimetría.

La termogravimetría es una técnica de caracterización de materiales usada desde hace mucho tiempo. Está basada en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando se la somete a un programa de temperatura en una atmósfera controlada. Esta variación puede ser una pérdida o una ganancia de masa. El registro de estos cambios da información sobre si la muestra se descompone o reacciona con otros componentes (Douglas, 2001, Faraldos, 2001).

En una balanza termogravimétrica, los crisoles de referencia y de muestra suelen ir unidos a través de un sistema de control, que determina la variación de peso de la muestra mediante una lectura eléctrica proporcionada por una célula fotoeléctrica a través de una ventana transparente.

Se usaron 2 equipos, cuyos resultados se confirmó que eran comparables:

- Un equipo DSC-TGA modelo *SDT simultaneous 2960* de *TA Instrument*. Este equipo, además de proporcionar una curva termogravimétrica, que representa la pérdida de masa de la muestra de asfalto en función de la temperatura, también puede generar la gráfica de la derivada del peso respecto al tiempo, que varía también en función de la temperatura.

- Un equipo TGA modelo *TG 1000* de *Mettler - Toledo*. Este equipo proporciona los mismos datos que el equipo anterior, pero con la facilidad de que está equipado con un carrusel automático para la pesada y el análisis de muestras.

En el caso de estudio de los asfaltenos, se pueden llevar a cabo dos tipos de análisis fundamentales:

- Análisis de combustión de asfaltenos en atmósfera de aire o de oxígeno.
- Análisis de la pirolisis de asfaltenos en atmósfera de nitrógeno, con la que se obtiene información de la descomposición que sufren y de su mecanismo.

Para este tipo de análisis no fue necesaria una preparación especial de las muestras. Simplemente se pesa una pequeña cantidad en el crisol de platino, previamente tarado, y se introduce en el horno junto con un crisol de referencia vacío del mismo material y capacidad. Los crisoles empleados tenían un volumen máximo de muestra de 70 μL y la masa añadida de muestra nunca excedió los 6 mg, intentando en todos los casos tener 3 mg de la misma. La masa se fijó a partir de experimentos previos para ver la relación señal / ruido del termograma, en función de la mínima que proporcionaba una señal apropiada. El valor máximo se determinó por el aumento de volumen que sufren los asfaltenos al ser sometidos a temperatura en atmósfera de nitrógeno.

El programa de temperaturas empleado en el equipo fue:

- 1) Incremento de temperatura desde 40 °C a 150 °C con una rampa de 10 °C/min.
- 2) Mantenimiento de la temperatura a 150 °C durante 5 minutos.
- 3) Incremento de temperatura desde 150 °C a 750 °C con una rampa de 10 °C/min.
- 4) Mantenimiento de la temperatura a 750 °C durante 5 minutos.
- 5) Incremento de temperatura desde 750 °C a 950 °C con una rampa de 10 °C/min.

Las dos primeras etapas descritas tenían por objetivo el eliminar la humedad y restos de disolvente que pudiera contener la muestra tras su obtención siguiendo el método descrito en el Capítulo III. La tercera etapa pretendía pirolizar los asfaltenos, llevando a cabo un proceso de craqueo. La cuarta etapa está relacionada con la determinación del final del proceso de craqueo. Estas 4 etapas tienen lugar en atmósfera controlada de nitrógeno, con un caudal de 80 mL/min. La última etapa conlleva un cambio de gases, pasándose de nitrógeno a aire en el mismo caudal. De esta forma, se realiza un cambio de atmósfera de inerte a comburente. Con ello se comprueba que el experimento ha sido correcto ya que se debe producir la combustión total del residuo de pirólisis.

Las rampas de temperaturas han sido elegidas de acuerdo con experimentos previos en los que se probaron diferentes velocidades de calefacción. El resultado de estos experimentos fue que rampas más lentas (1,5 °C/min, 3 °C/min y 5 °C/min) aumentaban mucho el ruido y no daban información adicional. Rampas más rápidas (20 °C/min), introducían una menor repetitividad en los ensayos y podían desplazar de forma significativa las temperaturas a las que la muestra sufría cambios significativos en su termograma. Esto es debido a efectos cinéticos y a la variación de la masa que se produce por la diferente velocidad de transferencia de calor en el interior de la muestra y en punto de detección de la temperatura en el horno del equipo (problemas difusionales asociados a la cantidad de materia y su naturaleza como aislante térmico).

La Figura V.1. recoge los resultados típicos para una gravimetría analizada según el procedimiento descrito, donde, además, se muestra la derivada de la curva termogravimétrica, que permite visualizar de forma muy rápida la localización del punto de mayor variación de la masa. Los datos recogidos en la Figura han de ser normalizados a la masa inicial pesada para que las muestras sean comparables entre sí. Además, los valores del análisis por debajo de 150 °C no se reportan porque, como ya se ha comentado, corresponden únicamente a la pérdida de humedad y disolvente ocluido en la muestra.

Para cada una de las muestras analizadas, también puede obtenerse un diagrama de energía en el que se muestra el flujo de calor que aporta el horno a la muestra para mantener la rampa de temperatura prefijada frente a la propia temperatura. La Figura V.2., recoge resultados de este diagrama de energía para la misma muestra de la Figura V.1. Ha de notarse, que los resultados también deben ser normalizados a la masa con el objetivo de que sean comparables entre muestras.

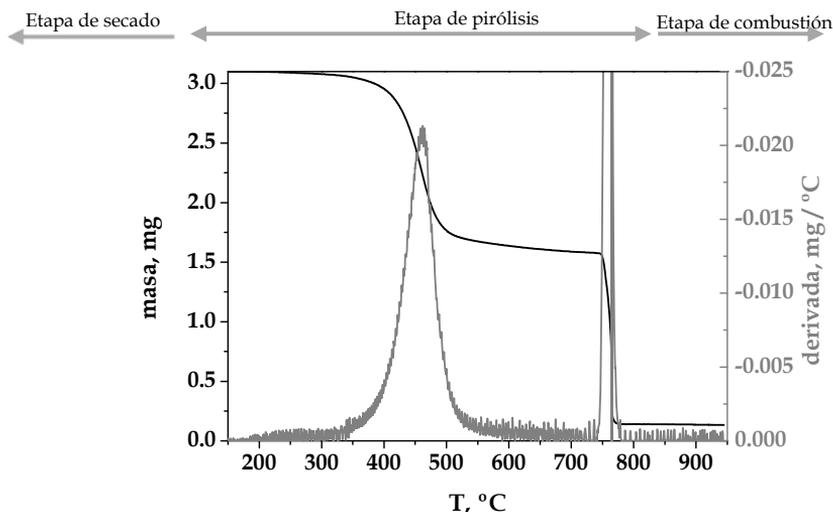


Figura V. 1. Aspecto típico de una termogravimetría de asfaltenos.

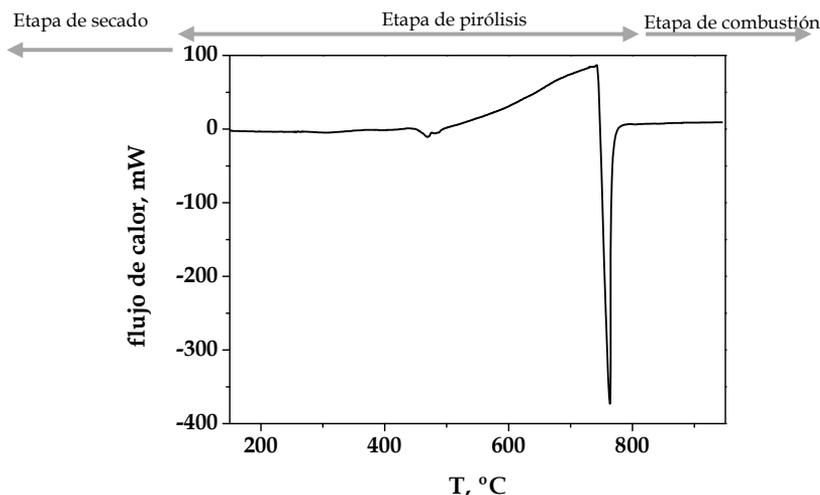


Figura V. 2. Aspecto típico de un diagrama de energía en una termogravimetría de asfaltenos.

1.2. Mufla tubular.

De acuerdo con los resultados obtenidos a partir de los análisis realizados en la termobalanza, y ante la imposibilidad de obtener muestra de este análisis en puntos de temperatura discretos para su caracterización, se ha desarrollado un procedimiento para la descomposición térmica (pirolisis) de las muestras de asfaltenos.

Este procedimiento se ha llevado a cabo en una mufla tubular en la que se pueden controlar: temperatura, tiempo, tipo y caudal de gas. De esta forma, se ha emulado el procedimiento llevado a cabo en la termobalanza, pero obteniendo puntos discretos de la pirolisis de los asfaltenos.

El procedimiento experimental comienza depositando 0,1 g de la muestra en el interior de crisoles cerámicos tarados que se introducen en la mufla en posición central. El tubo de la misma se llena de nitrógeno y se programa la mufla con parámetros consistentes con los del análisis termogravimétrico. Una vez ha finalizado el ciclo de análisis, se deja que la muestra vuelva a temperatura ambiente, se pesa y se determina la masa remanente en el crisol. De esta forma, se puede comparar este porcentaje remanente a la temperatura final del ensayo en mufla, validando de esta forma el ensayo.

Los programas de temperaturas empleados, teniendo en cuenta los resultados de las termogravimetrías, son los que se recogen en la Tabla V.1.

Tabla V.1. Programas de temperatura básicos de la mufla tubular.

Etapa	Programa 1	Programa 2	Programa 3
1	Rampa de 10 °C/min hasta T = 150 °C	Rampa de 10 °C/min hasta T = 150 °C	Rampa de 10 °C/min hasta T = 150 °C
2	5 minutos de reposo	5 minutos de reposo	5 minutos de reposo
3	Rampa de 10 °C/min hasta T = 350 °C	Rampa de 10 °C/min hasta T = 450 °C	Rampa de 10 °C/min hasta T = 550 °C
4	Mantener temperatura durante 720 minutos	Mantener temperatura durante 720 minutos	Mantener temperatura durante 720 minutos

Para el caso de algunas muestras, se han usado otras temperaturas en la etapa 3, bien por la forma de la señal del termograma, bien para verificar con más puntos que se cumplen la correspondencia entre la masa remanente de muestra en ambos análisis. La etapa 4 de la pirólisis se mantiene ese tiempo para asegurar que se ha alcanzado el estado estacionario final a la temperatura de análisis propuesta.

2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

2.1. Termogravimetrías.

A continuación, se muestran los resultados de las termogravimetrías normalizadas para los asfaltenos aislados de los crudos. La Figura V.3. recoge los datos para las curvas de masas de muestra remanente, mientras que la Figura V.4 muestra los resultados del diagrama de energía para las mismas muestras.

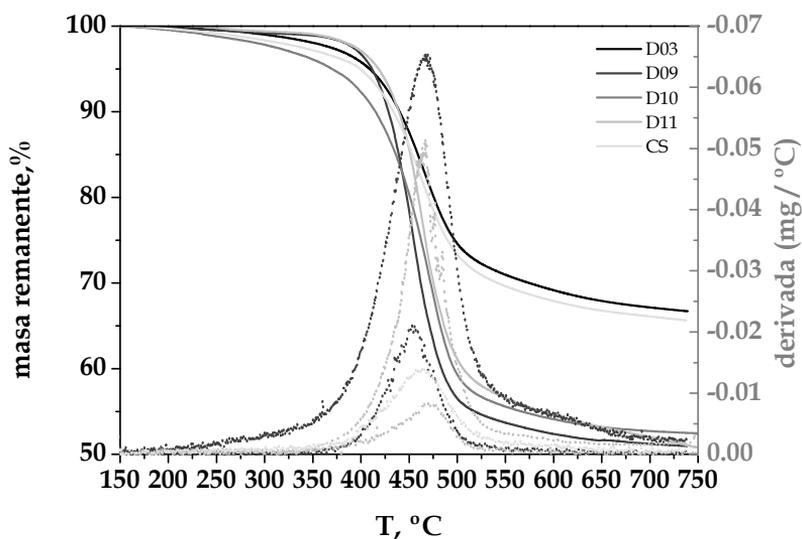


Figura V. 3. Termogravimetrías de los asfaltenos IP-143/04 de las muestras D03, D09, D10, D11 y CS.

La estabilidad de los crudos en los yacimientos reales fue suministrada por Repsol, S. A. Los crudos D03 y CS eran inestables en yacimiento y los crudos D09, D10 y D11 no presentaban problemas. Por lo tanto, el criterio para fijar el límite de estabilidad se fijó en que la masa remanente de producto pirolizado para los crudos estables debe ser inferior al 60%. Este valor se obtuvo no sólo de los resultados mostrados en la Figura V.3., sino del análisis de un número mucho más elevado de muestras.

Se observa claramente que la pérdida de masa tiene una cinética mucho más lenta para los crudos inestables que para los estables, siendo para estos últimos un proceso de pirólisis muy centrado en torno al máximo de pérdida de masa, y un proceso más “continuo” para los crudos más inestables.

En lo que se refiere a los valores de la derivada de la masa frente a la temperatura, parece observarse que un aumento en la inestabilidad de las muestras está relacionado con el desplazamiento a valores superiores de la temperatura a la que se produce el máximo valor de la pérdida de masa, aunque bien es cierto que este aumento es muy ligero y la tendencia no es totalmente clara.

Por lo tanto, de los datos de la Figura V.3., se puede concluir que hay un límite de masa remanente por encima del cual los asfaltenos obtenidos son inestables desde el punto de vista de su agregación y deposición.

De los diagramas de energía es difícil sacar conclusiones de su estudio en conjunto, por lo que es conveniente realizar un análisis particularizado para cada uno de ellos. Las transiciones energéticas que se observan son fundamentalmente de dos tipos. La primera de ellas, a temperaturas por debajo de los 400 °C, se relaciona con los procesos de pérdida de las cadenas parafínicas más largas de la estructura de los asfaltenos. La segunda, a valores de temperatura superiores a 400 °C y normalmente centrada en valores en torno a 475 °C, tiene que ver con los fenómenos que se pueden denominar de “poda” de las cadenas parafínicas más cortas que quedan asociadas a los núcleos poliaromáticos de los asfaltenos. En este proceso, la energía puesta en juego es más importante, ya que el mecanismo de pirólisis suele estar gobernado por la rotura enlace a enlace de los carbonos de las cadenas hasta

dejar aislados a los núcleos aromáticos, que forman el producto pirolizado tipo coque del final del proceso a 750 °C.

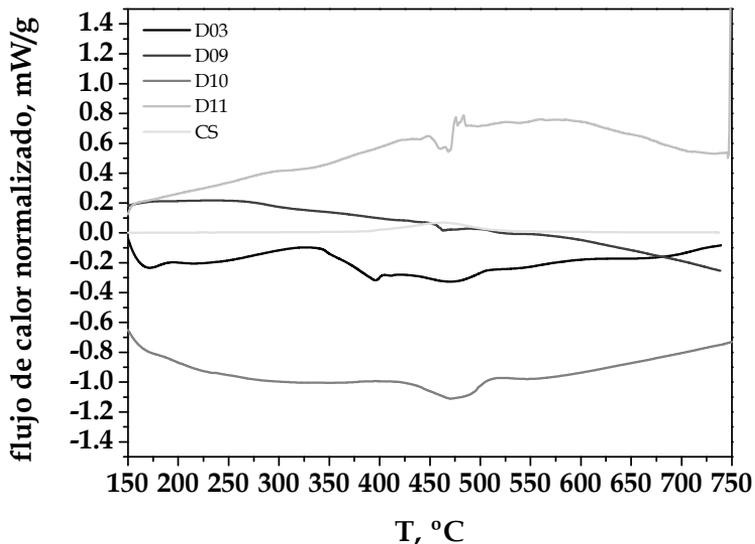


Figura V. 4. Diagrama de energía normalizado de los asfaltenos IP-143/04 de las muestras D03, D09, D10, D11 y CS.

Una vez que se han analizado los termogramas para las muestras de asfaltenos de crudos del Capítulo III, se procedió a realizar la comparación entre los asfaltenos obtenidos a partir de crudo y los de residuo. Para ello, se recurrió a la muestra D03-190, cuyos resultados de termogravimetría se comparan en las Figuras V.5. y V.6. con los de los asfaltenos provenientes del crudo.

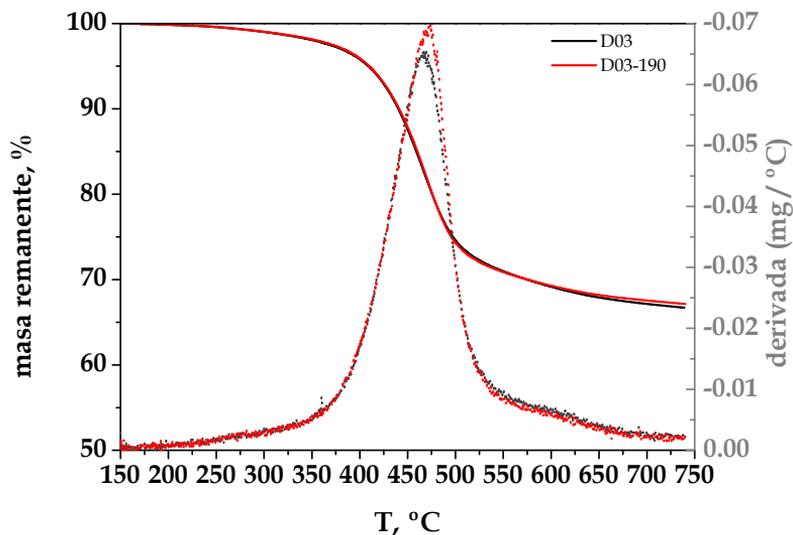


Figura V. 5. Termogravimetrías de los A-C7 de las muestras D03 y su residuo 190+.

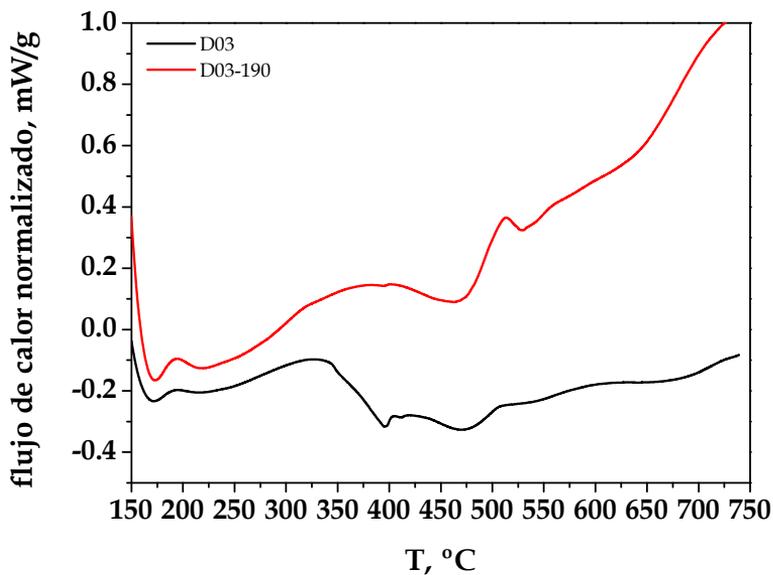


Figura V. 6. Diagrama de energía normalizado de los asfaltenos IP-143/04 de las muestras D03 y su residuo 190+.

De acuerdo con los resultados mostrados por ambas muestras, la curva de masa remanente y su derivada son prácticamente iguales por lo que la estabilidad de los asfaltenos en el crudo original no parece estar influenciada por el hecho de trabajar con el crudo o con el crudo descabezado. En lo que se refiere al diagrama de energía, sí que parecen observarse algunas diferencias, pero no son significativas ya que son sólo función de la cantidad de energía necesaria para cada una de las etapas del proceso de pirolisis.

Por lo tanto, la diferencia en la estabilidad de los asfaltenos está sólo relacionada con la naturaleza del crudo, es decir, con la relación entre los diferentes componentes que se encuentran en el mismo, fundamentalmente entre las resinas y los asfaltenos, dado que la eliminación de la fracción volátil de un mismo crudo no lleva a resultados diferentes. Observando las Tablas II.2. y II.3., se puede determinar que aquellos crudos que tienen una menor densidad y viscosidad, un mayor contenido en fracción destilable a 190 °C y una mayor relación P/A de su análisis S. A. R. A. son los que muestran una mayor inestabilidad térmica en sus asfaltenos.

Se pasa ahora a determinar la influencia del resto de variables estudiadas, como son la cantidad de precipitante añadido al crudo, la temperatura a la que se realiza la inestabilización de los mismos o la longitud de cadena del n-alcano usado. Para ello, se tomaron los sólidos aislados según la metodología descrita en el Capítulo III y se ensayaron siguiendo el proceso desarrollado en este capítulo.

La Figura V.7. muestra los resultados de realizar los análisis termogravimétricos a los sólidos provenientes del crudo D03 precipitados con diferentes relaciones de n-heptano a su temperatura de ebullición.

El resultado de todos los termogramas coincide con la región de inestabilidad. Los asfaltenos precipitados usando una menor relación de precipitante, que se obtienen en condiciones más cercanas al umbral de inestabilización del crudo, tienen una menor estabilidad térmica. Dicha inestabilidad se relaciona con la estructura que presentan los asfaltenos, que debe ser más tendente a la aparición de largas cadenas parafínicas asociadas. De todas formas, para bajos valores de R, la presencia de crudo embebido en los sólidos suele ser un problema habitual que tiene como

consecuencia en los resultados del termograma que la pérdida de masa final sea mayor que la real, ya que se produce una evaporación del mismo en las etapas iniciales del termograma (hasta los 225 °C), lo que conlleva también un adelantamiento en la temperatura de máxima pérdida de masa.

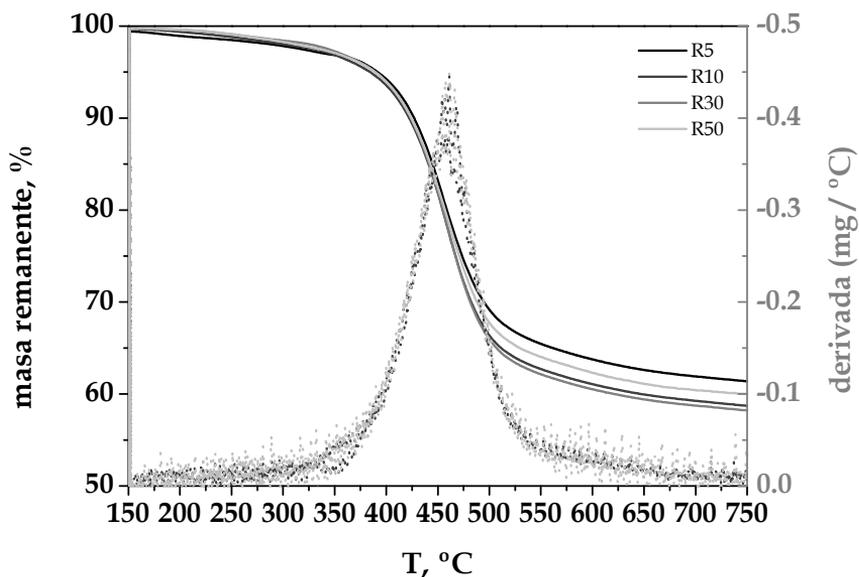


Figura V. 7. Termogravimetrías de los asfaltenos de las muestras D03 a R = 5, 10, 30 y 50 mL/g. Temperatura de ebullición.

Para completar la discusión, se muestra en la Figura V.8., el diagrama de energía para los mismos análisis de la Figura anterior.

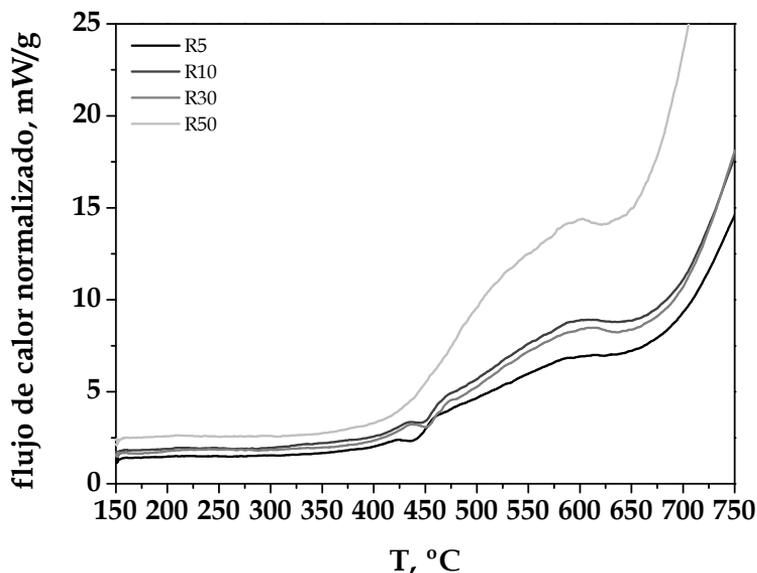


Figura V. 8. Diagramas de energía de los asfaltenos de las muestras D03 a R = 5, 10, 30 y 50 mL/g. Temperatura de ebullición.

De acuerdo con los resultados mostrados, no parece haber apenas variación ni en el valor de temperatura en el que se produce la mayor pérdida de peso, ni en el diagrama de energía. Sin embargo, observando con algo más de detenimiento la variación energética, puede determinarse que, para la relación más baja, hay un cierto adelanto en la temperatura a la que ocurre la primera transición (en torno a 425 °C), mientras en el resto de los casos es a partir de 450 °C. Esto puede deberse a un mayor contenido en cadenas de tipo parafínico largas, que incluso pueden no estar asociadas a los asfaltenos, es decir, a la presencia de crudo embebido que actúa como disolvente parcial de los asfaltenos desplazando la temperatura de sus cambios de estructura. Por otro lado, el craqueo en las unidades estructurales más pequeñas tiene lugar para todas las muestras en torno a 600 °C, siendo aparentemente más intensa para la muestra aislada a partir de una R = 50 mL/g, lo que puede indicar una mayor ramificación o presencia de anillos. Esta teoría se

contrastará más adelante con los resultados obtenidos de la caracterización por RMN ^1H , HCNS e IR-TF.

Ampliando este estudio a un mayor rango de temperaturas de precipitación, se obtienen los resultados recogidos en las Figuras V.9. y V.10. Las variaciones entre las 4 temperaturas ensayadas no son significativas en lo que a la temperatura de pirólisis a la que se produce la máxima variación de peso se refiere, estando siempre este valor en torno a 450 °C. El valor final de la masa es similar en todos los casos con la temperatura y la relación, por lo que la estabilidad de los asfaltenos es similar.

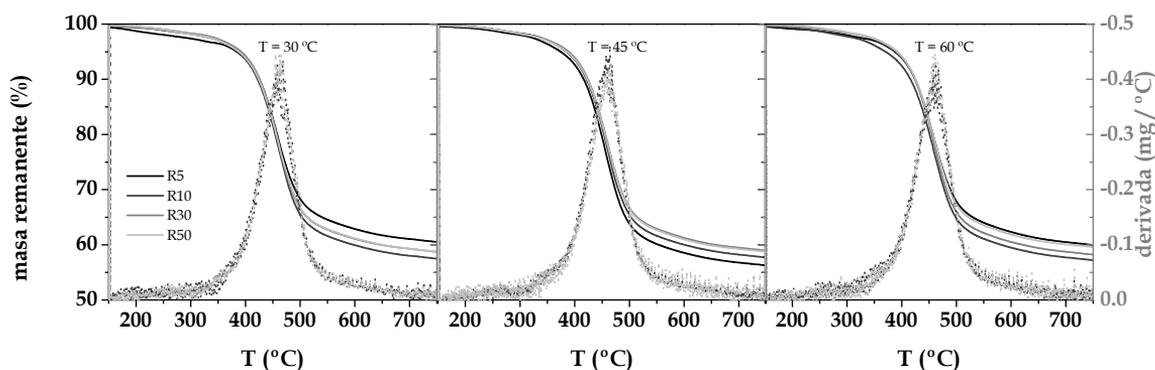


Figura V. 9. Termogravimetrías de los asfaltenos de las muestras D03 a R = 5, 10, 30 y 50 mL/g.

Temperatura: a) 30 °C; b) 45 °C; y c) 60 °C.

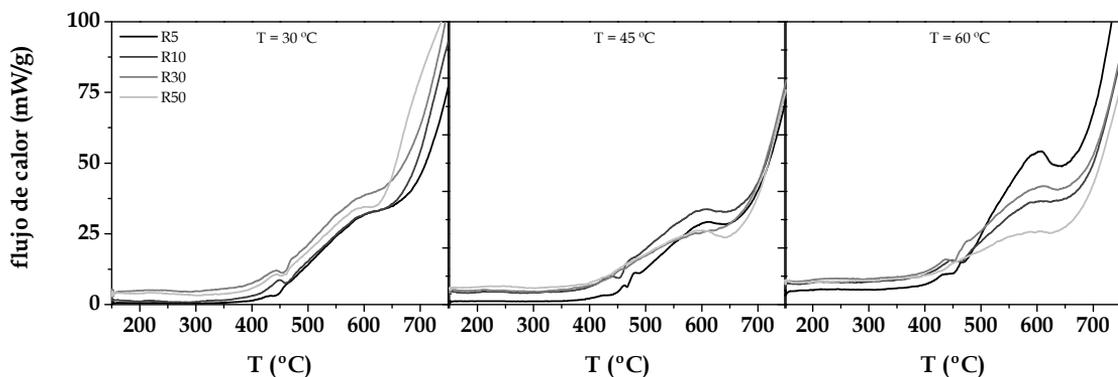


Figura V. 10. Termogravimetrías de los asfaltenos de las muestras D03 a R = 5, 10, 30 y 50 mL/g. Temperatura: a) 30 °C; b) 45 °C; y c) 60 °C.

En lo que respecta a los diagramas de energía, muestran una tendencia al aumentar la temperatura en la que cobra importancia el fenómeno de craqueo de cadenas y anillos alifáticos en sus unidades constituyentes más pequeñas, grupos -CH₃. Esto se puede observar claramente en la señal que se produce en torno a 600 °C.

2.2. Mufla tubular.

Para la realización de la pirólisis en mufla tubular, se toman 0,1 g de muestra a asfaltenos, precipitado según el procedimiento estándar IP-143/04, y se introducen en la mufla tubular en un crisol cerámico y en atmósfera inerte de N₂. Las rampas de temperatura empleadas son las mismas descritas para el ensayo en termobalanza, pero el tiempo a la temperatura final del ensayo es de 4 horas, para asegurar que se ha alcanzado el estado estacionario en la muestra. El aspecto de las muestras al final del ensayo se recoge en la Figura V.11. en la que se observa un aumento significativo en el volumen y porosidad de la muestra debido al proceso de pirólisis que experimenta y a la eliminación de compuestos de bajo peso molecular de la estructura promedio de los asfaltenos.



Figura V.11. Aspecto del asfalteno pirolizado a 550 °C.

Los resultados de la pérdida de masa de la muestra en este experimento se recogen en la Tabla V.2. para el crudo D03 y su corte 190⁺.

Tabla V.2. Datos de masa remanente sobre la muestra original para los A-C7 de las muestras D03 y D03-190.

T, °C	Pérdida peso, %p/p	
	D03	D03-190
350	4,21	7,47
450	18,21	22,56
550	38,66	36,99

Tal y como era de esperar, la pérdida de masa es inferior a temperaturas de pirolisis más bajas que a más altas. El contenido en componentes volátiles no afecta a la pérdida de masa medida.

Con el objetivo de comparar estos datos con los obtenidos de los ensayos mediante la termobalanza, se representan de forma conjunta los datos de la Figura V. 5. y los de la Tabla V.2. en la Figura V.12. Si se comparan los resultados de pérdida de masa mediante el tratamiento en mufla con los obtenidos en el análisis de termogravimetría puede verse como se mantiene la misma tendencia para las distintas muestras de asfaltenos y cada una de las temperaturas. Las diferencias en los valores siempre son debidas a que la termobalanza lleva a una menor pérdida de masa para la misma temperatura, ya que en la mufla se detectó una pequeña, aunque posible, entrada de oxígeno durante el tratamiento. Además, el mayor tiempo a que se sometió la muestra para garantizar la estabilidad en la masa final puede llevar a pérdidas algo mayores. El peor control de la temperatura en este sistema experimental también justifica estos resultados dado que, para alcanzar el punto de consigna final, se pasa la temperatura en unos 5-10 °C y se vuelve a la consigna de forma oscilatoria. Por estos factores, se observó una baja reproducibilidad de los experimentos, sobretodo en el punto tomado a 450 °C en el que la pérdida de masa depende de forma más contundente de un control riguroso de la temperatura del proceso de pirolisis.

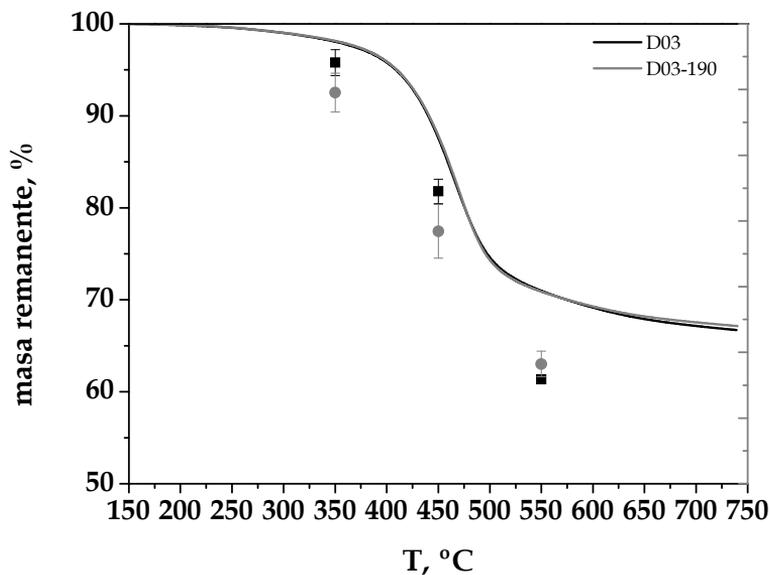


Figura V.12. Comparación de los datos de termobalanza (continuos) y pirolisis en mufla (discontinuos).

A este tratamiento se sometió también a las muestras de A-C7 de los crudos D09, CS y 2 crudos de control D12 y D14. Los resultados de pérdida de masa se muestran en la Tabla V.3. Los porcentajes de sólidos obtenidos según los procedimientos descritos en el Capítulo III, se recogen en el Anexo V, junto con una caracterización básica de estos crudos de control.

Tabla V.3. Datos de masa remanente sobre la muestra original para los A-C7 de los crudos D09, CS, D12 y D14.

T, °C	Pérdida peso, %p/p			
	D09	CS	D12	D14
350	6,77	5,02	3,38	5,56
450	44,13	32,78	35,04	29,85
550	48,50	36,84	52,45	48,84
650	-	-	50,93	54,09
750	-	-	59,51	62,99

Se observa como la pérdida de masa aumenta con la temperatura de pirólisis, como era de esperar. Entre los sólidos procedentes de la pirólisis no se observan grandes diferencias en los valores, pero, aun así, parece que se pueden agrupar dos a dos. Por un lado, los experimentos con las muestras provenientes de los crudos D09 y D14, y, por otro lado, las provenientes de los crudos CS y D14. Para las muestras de control se han hecho 2 temperaturas adicionales (650 y 750 °C), que no proporcionan mucha información relevante, pero completan la curva de pérdida de masa.

En la Figura V.13. se muestran los resultados combinados de las termogravimetrías (en rampa de temperatura) y los ensayos realizados en mufla tubular (discontinuos, una temperatura final equivale a un ensayo) para los asfaltenos siguiendo en método IP-143/04 de los crudos D09, CS, D12 y D14. Se puede observar cómo los datos de los experimentos en mufla siempre conducen a valores de masas remanentes algo inferiores a los datos de las termogravimetrías. Como ya se había comentado esto es debido a la influencia de diferentes factores, como son el que el cierre de la mufla puede no ser perfectamente estanco o el mayor tiempo de estabilización a la temperatura final. Además, el control de la temperatura en la mufla no es tan fino como el que se tiene en la termobalanza, superándose en un intervalo de entre 5 y 10 °C el punto de consigna fijado durante breves intervalos de tiempo.

Adicionalmente, de la información proporcionada por los termogramas, puede determinarse que los A-C7 del crudo CS muestran un comportamiento coincidente con el de los crudos inestables desde el punto de vista de precipitación de los asfaltenos.

Para algunas de estas muestras se han verificado también las tendencias observadas si los sólidos de partida no son A-C7, sino A-C5. Así se puede observar de forma más clara la influencia de las resinas en la estabilidad.

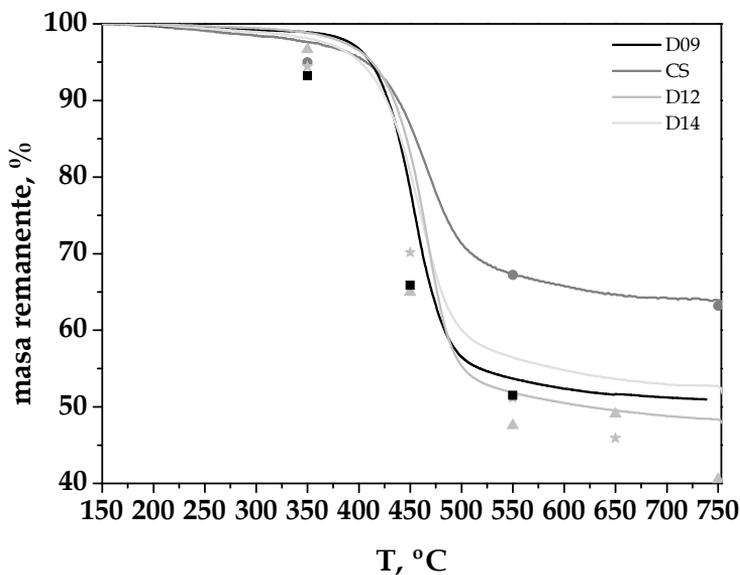


Figura V.13. Comparación de los datos de pirólisis en termobalanza y mufla para los A-C7 de los crudos D09, CS, D12 y D14.

De forma adicional, se han verificado los resultados cuándo las relaciones de precipitante a crudo no son las que marca la IP-143/04, sino inferiores: $R = 5 \text{ mL/g}$ o $R = 10 \text{ mL/g}$. Los resultados de estos experimentos se muestran en las Figuras V.14. a V.17.

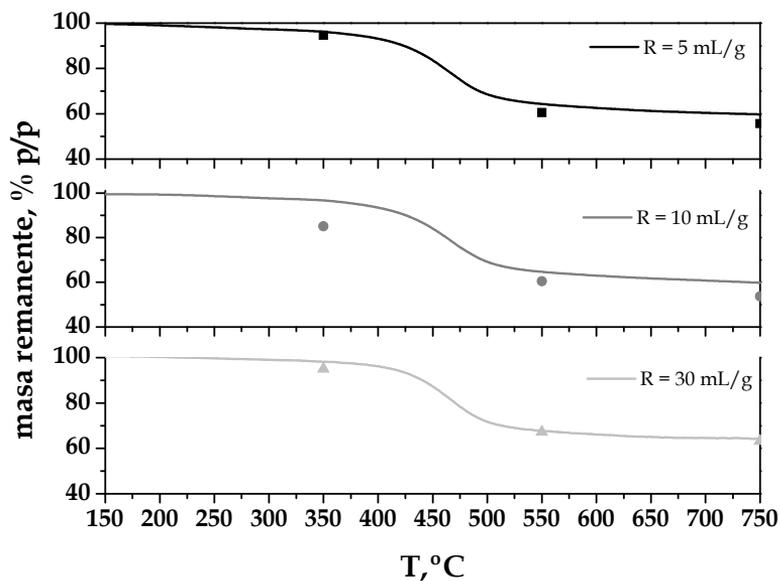


Figura V.14. Termogramas de los A-C7 a T ebullición del crudo CS en diferentes R.

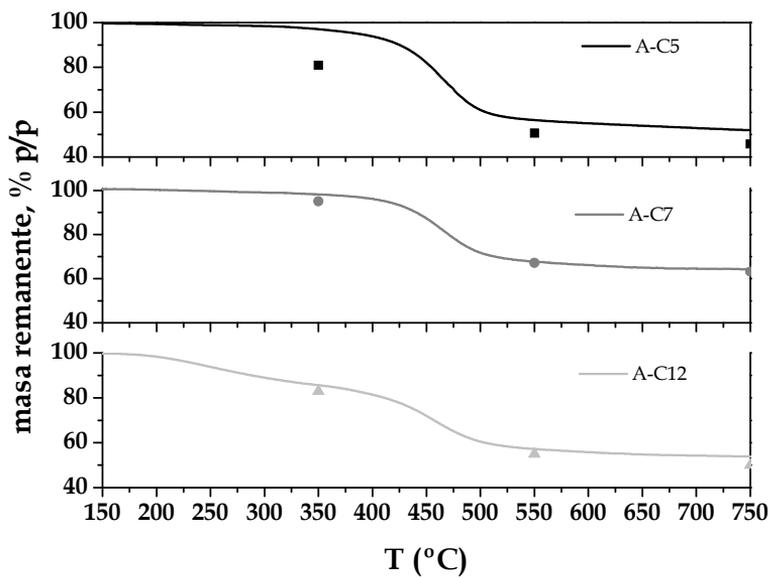


Figura V.15. Termogramas de los A-C5 y A-C7 del crudo CS, R=30 mL/g, T ebullición.

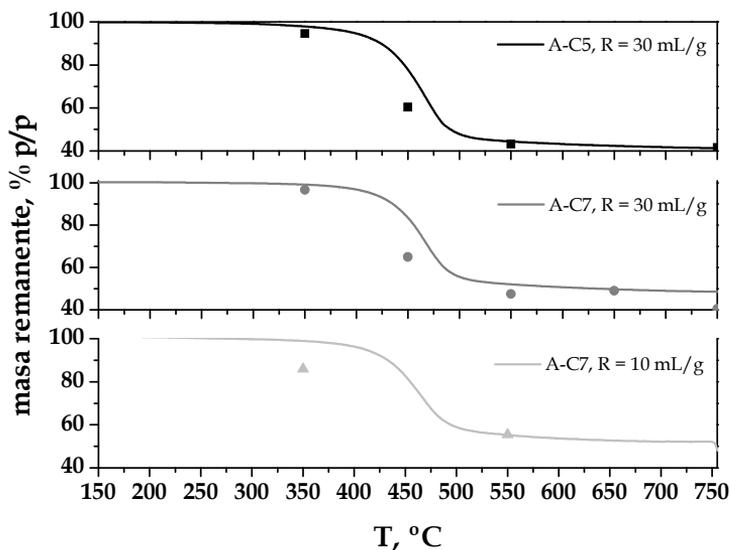


Figura V.16. Termogramas de los sólidos del crudo D12 en diferentes condiciones.

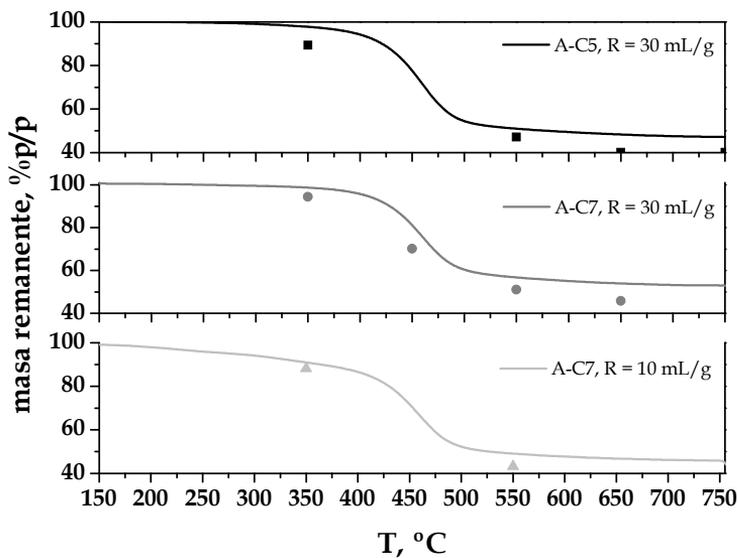


Figura V.17. Termogramas de los sólidos del crudo D14 en diferentes condiciones.

Como se veía previamente, en todos los casos, el porcentaje de sólido volátil en el caso de los experimentos con mufla tubular siempre es inferior al obtenido del

ensayo en termobalanza. Aun así, los resultados de mufla tienen la misma tendencia que los del análisis termogravimétrico, por lo que esta técnica es una buena solución para poder obtener muestra suficiente a una temperatura de pirolisis que permita caracterizar los sólidos remanentes y, de esta forma, aclarar más cuáles son los cambios estructurales de los asfaltenos que ocurren durante el proceso de pirolisis y cuál es la propia estructura de estos compuestos en función de su estabilidad térmica, masa remanente y caracterización de la misma.

Como resumen se puede decir que el uso de diferentes valores de R lleva a asfaltenos con una estabilidad térmica muy parecida entre sí. Atendiendo a la influencia de la longitud de cadena del precipitante empleado, se puede decir que un aumento en la longitud de la cadena conduce a sólidos más inestables, es decir, con menores pérdidas de masa. En la Figura V.15. parece indicarse lo contrario para los sólidos A-C12 precipitados del crudo CS; sin embargo, este valor tiene su explicación en la imposibilidad de evaporar totalmente el disolvente empleado sin oxidar la muestra de sólido en la estufa de vacío empleada, lo que hace que toda la primera parte del termograma, en la que se observa en torno a un 15% de pérdida de masa, esté influenciada en gran parte por los fenómenos de evaporación ligados a la eliminación del disolvente ocluido. La temperatura de ebullición del disolvente es de 216 °C. Si se representa la derivada de la pérdida de masa obtenida de los datos de la termobalanza para este experimento (Figura V.18.), se puede observar un máximo en la velocidad de pérdida de masa en torno a este valor y que dura hasta los 325 °C, por lo que la curva de pérdida de masa debe recalcularse al valor de la masa en este punto (se ha perdido un 15,6 %), en el que ya ha empezado la pirolisis de los sólidos. De esta forma se obtiene la Figura V.19., en la que se observa claramente la mayor inestabilidad de los sólidos A-C12 frente a los A-C7 y A-C5. Esto también justifica los resultados obtenidos en el Capítulo III para los sólidos obtenidos con precipitantes de alto peso molecular, que quedan en gran medida ocluidos, debiéndose corregir el balance de masa a través del porcentaje evaporado a 300 °C, para los sólidos precipitados con n-C12, y con el porcentaje evaporado a

350 °C, para los sólidos precipitados con n-C16, cuya temperatura de ebullición es de 286,8 °C.

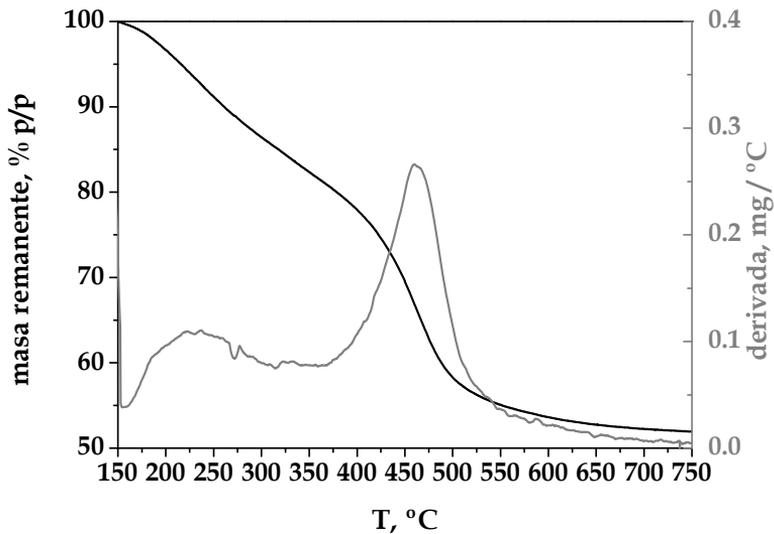


Figura V.18. Curva de velocidad de pérdida de masa para los sólidos A-C12 del crudo CS (R = 30 mL/g y T ebullición).

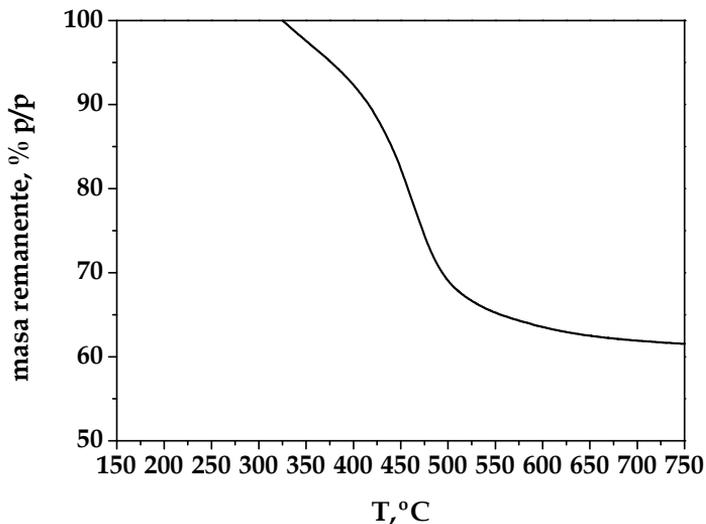


Figura V.19. Termograma corregido para los sólidos A-C12 del crudo CS (R = 30 mL/g y T ebullición).

Comparando ahora el valor final del termograma con el nuevo, se ve claramente que el valor final sigue el orden masa remanente: A-C5 < A-C7 < A-C12 (51,9 < 64,3 < 65,5 %), tendiendo a la estabilización para precipitantes de más de 7 átomos de carbono de longitud. Esto se relaciona con el contenido en resinas de las muestras, que es mayor en el caso de los A-C5, disminuyendo al aumentar el peso molecular del precipitante.

2.3. Caracterización.

2.3.1. RMN ^1H .

La Figura V.20. muestra los resultados de la caracterización por RMN ^1H para los A-C7 precipitados con una R de 30 mL/g y a la temperatura de ebullición de la mezcla para los crudos D03, D03-190, CS, D12 y D14. Si se realizan los cálculos para determinar el porcentaje de C en posición aromática de estas muestras se llega a los resultados expuestos en la Figura V.21. Además, también se calculan los valores de ramificación de anillo y ramificación de cadena de acuerdo con las ecuaciones [IV.V] y [IV.VI], recogiéndose sus valores en la Figura V.22. La Tabla V.4. muestra los resultados de la relación de C en posición poliaromática frente a aquellos que se encuentran en posición monoaromática.

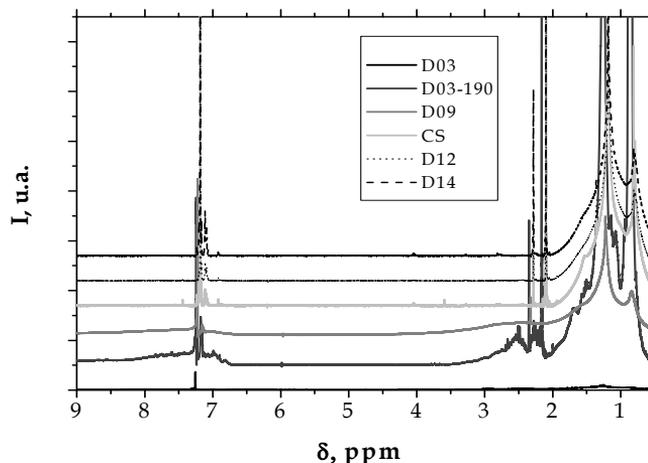


Figura V.20. RMN ^1H de los A-C7 de las muestras D03, D03-190, D09, CS, D12 y D14.

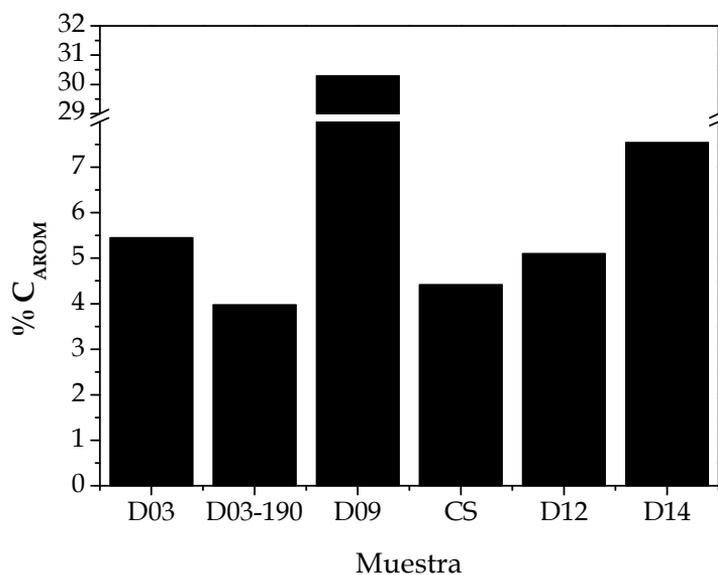


Figura V.21. % de C_{Arom} de los A-C7 según IP-143/04 de las muestras D03, D03-190, D09, CS, D12 y D14.

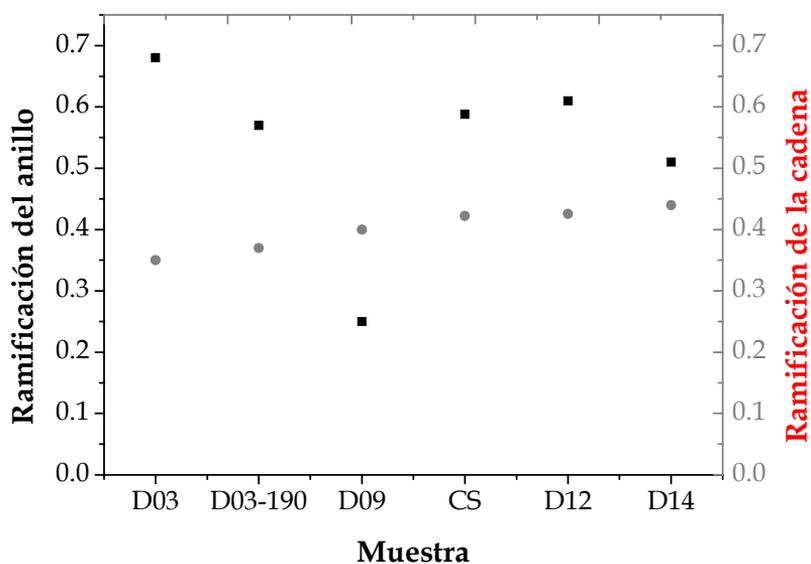


Figura V.22. Ramificaciones de los A-C7 según IP-143/04 de las muestras D03, D03-190, D09, CS, D12 y D14.

Tabla V.4. Razón de poliromaticidad de los A-C7 según IP-143/04 de las muestras CS, D12 y D14.

$C_{POLI}/C_{MONO}, \%$					
D03	D03-190	D09	CS	D12	D14
27,55	40,75	10,36	11,65	14,83	55,98

Los A-C7 de la muestra D09 presentan una aromaticidad excesivamente alta, debido en gran parte a su elevado contenido en monoaromáticos. A continuación, los que presentan una mayor aromaticidad son aquellos que provienen del crudo D14, que a su vez son los más poliaromáticos. Las altas relaciones C_{POLI}/C_{MONO} se han relacionado con bajas relaciones R-C7/A-C7, es decir, con la inestabilidad de los asfaltenos contenidos en el crudo. El resto de los sólidos tienen una aromaticidad total comprendida entre el 4 y el 5 %, pero presentan una relación de poliaromáticos a monoaromáticos muy diferente en función de que se trate de las muestras del crudo D03 o el resto. Las muestras del crudo D03 son más poliaromáticas que las del resto. Esto llama la atención para los A-C7 del crudo CS, ya que por su alta inestabilidad real todo hacía indicar que su poliaromaticidad sería mayor, indicando menores relaciones R-C7/A-C7. En este caso, es posible que el tipo y porcentaje de saturados del crudo juegue un papel importante en la inestabilidad de los sólidos.

En los que se refiere a las ramificaciones de anillos y cadenas, en todos los casos, salvo en la muestra del crudo D09, las ramificaciones de los anillos aromáticos son superiores a las de las cadenas, lo que indica que las cadenas unidas a los anillos son altamente lineales. Para el crudo D09, las cadenas laterales parecen tener una baja linealidad, es decir, un alto contenido en estructuras isoparafínicas.

En las Figuras V.23. a V.25. se recogen estos mismos datos para los sólidos resultantes de las pirolisis controladas en mufla a las diferentes temperaturas. La Tabla V.5. muestra los datos equivalentes para estas muestras en lo que se refiere al cálculo de su poliaromaticidad. Las muestras de los crudos D12 y D14 no se han analizado aquí debido a que no se disponía de suficiente cantidad de la misma.

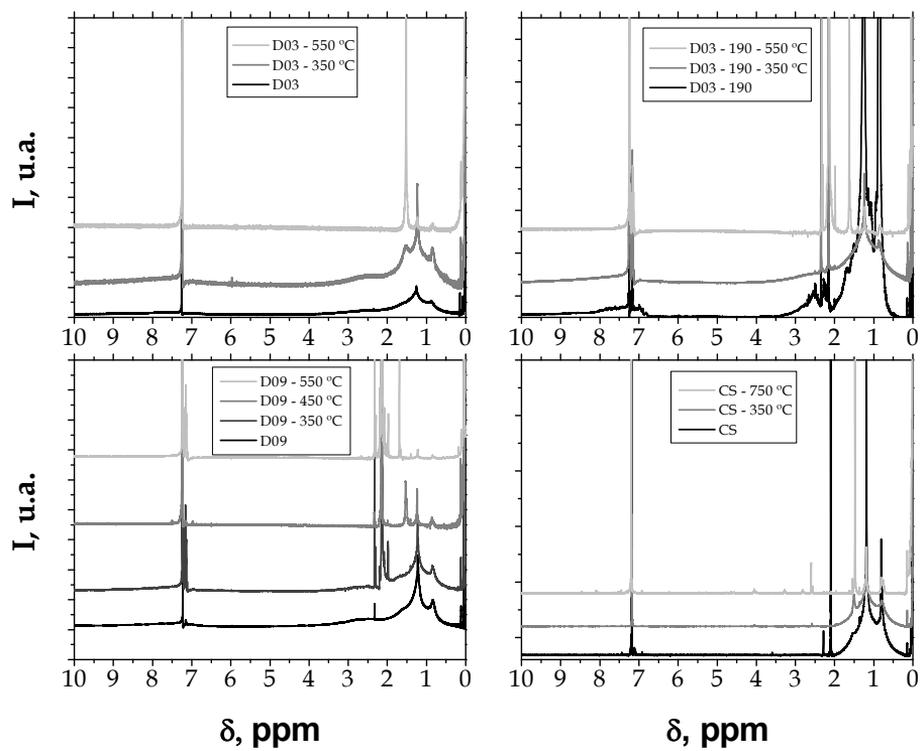


Figura V.23. RMN ^1H de los A-C7 pirolizados de las muestras D03, D03-190, D09 y CS.

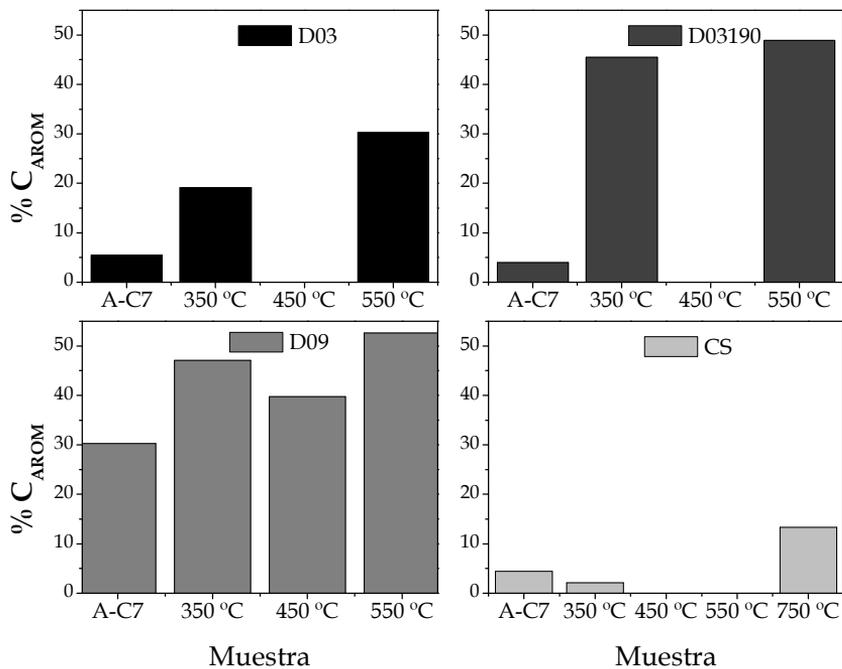


Figura V.24. % de C_{Arom} de los A-C7 pirolizados de las muestras D03, D03-190, D09 y CS.

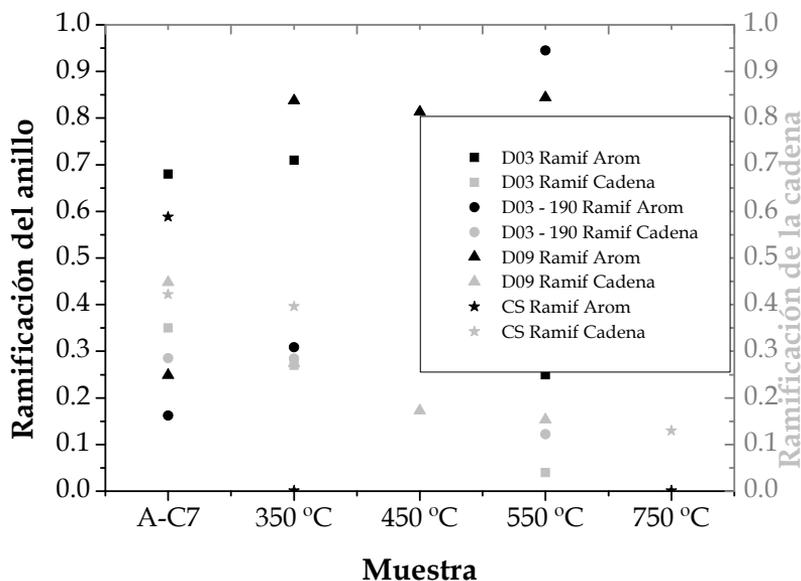


Figura V.25. Ramificaciones de los A-C7 pirolizados. Muestras D03, D03-190, D09 y CS.

Tabla V.5. Tipo de aromaticidad de los A-C7 según IP-143/04 de las muestras D03, D03-190, D09 y CS.

	$C_{POLI}/C_{MONO}, \%$			
	D03	D03-190	D09	CS
A-C7	5,56	7,72	10,36	11,65
350 °C	12,32	17,36	20,30	100,00
450 °C	-	-	100,00	-
550 °C	10,36	100,00	100,00	-
750 °C	-	-	-	100,00

De forma general se puede decir que la aromaticidad tiende a aumentar en los asfaltenos conforme aumenta la temperatura de pirolisis de los mismos. Las pequeñas variaciones en esta tendencia pueden deberse a factores experimentales incontrolables. Asimismo, es de destacar que el contenido en C en posición aromática es superior para el crudo D09, siendo también muy alta para la muestra

pirolizada del residuo 190+ del crudo D03, lo que indica que los residuos de pirólisis de ambas muestras parecen tener una estructura muy parecida, incluso más parecida que los del corte de destilación y su crudo original. Esto puede deberse a los cambios en la composición y estabilidad de los asfaltenos ocurridos durante el proceso de destilación, que lleva a asfaltenos más estables tras la destilación por eliminación de n-parafinas de bajo peso molecular. Para los residuos de pirólisis del crudo D03, la aromaticidad no aumenta de forma muy significativa, al igual que ocurre con los del crudo CS, las dos muestras con asfaltenos más inestables en este estudio.

Además, si se atiende a la poliaromaticidad de las muestras, cabe destacar que las muestras de asfaltenos más inestables tienen comportamientos muy diferentes. Para el caso de la muestra CS la temperatura a la que se alcanza la poliaromaticidad es muy baja y viene acompañada de una drástica disminución de la ramificación de los anillos, lo que constituye una estructura de los compuestos pirolizados más allá de 350 °C similar a la de un coque. A 750 °C también disminuye la ramificación en las cadenas alifáticas. La debilidad de los enlaces entre las cadenas y los anillos poliaromáticos es la clave pues de la inestabilidad de estos asfaltenos. Sin embargo, para los sólidos del crudo D03, no se produce una gran condensación de anillos aromáticos en el proceso de pirólisis, sino una pérdida tan drástica en las ramificaciones, por lo que su estructura, aun siendo inestable, es más estable que en el caso anterior. Para las otras dos muestras estudiadas, la condensación de los aromáticos ocurre durante la pirólisis, pero no lleva a una gran pérdida de las ramificaciones, por lo que el mecanismo de pirólisis es diferente y similar a un mecanismo de poda de las puntas de las cadenas alifáticas, más que de poda profunda de las cadenas en torno a los anillos, lo que indica una mayor estabilidad de los sólidos asfálticos.

Por último, se realizó un estudio comparativo de los resultados de pirólisis cuando se variaba la relación precipitante/crudo o el peso molecular de la n-parafina empleada como precipitante. En las Figuras V.26. a V.28. se recogen los resultados para la muestra CS, dado que resultó ser la más inestable desde el punto

de vista de precipitación de asfaltenos según lo discutido previamente. En la Tabla V.6. se observan los datos de poliaromaticidad de estas muestras.

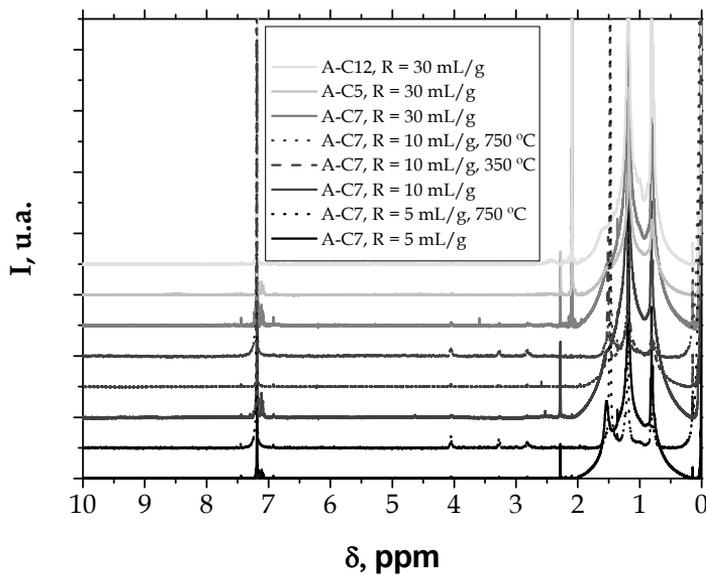


Figura V.26. RMN ¹H de los A-C7 de las muestras de CS a diferentes R y n-C_x.

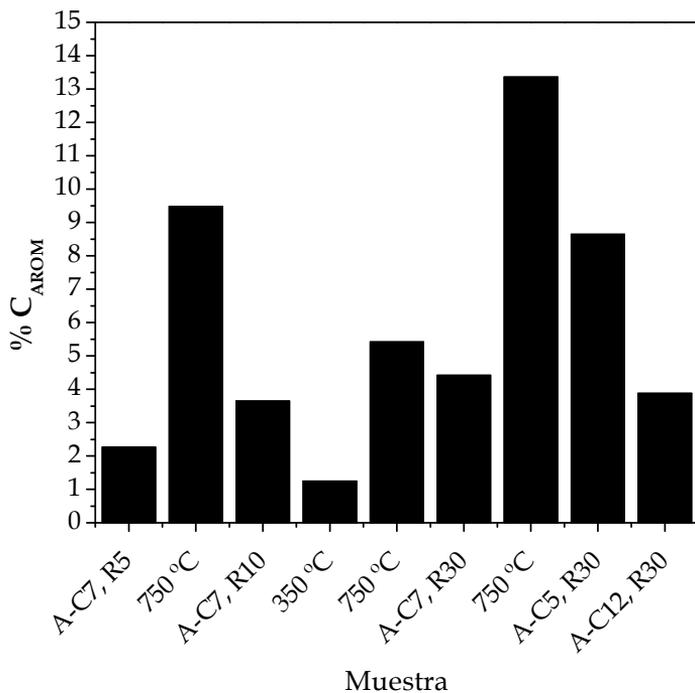


Figura V.27. % de C_{Arom} de los A-C7 de las muestras de CS a diferentes R y n-C_x.

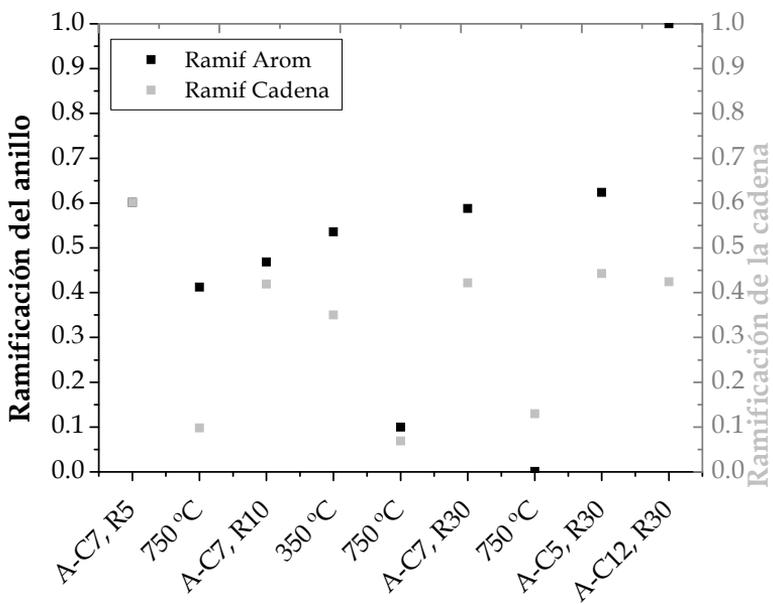


Figura V.28. Ramificaciones de los A-C7 de las muestras de CS a diferentes R y n-C_x.

Tabla V.6. Tipo de aromaticidad de los A-C7 de las muestras de CS a diferentes R y n-
C_x.

	C _{POLI} /C _{MONO} , %		
	R5	R10	R30
A-C5	-	-	5,12
A-C7	88,58	58,46	11,65
A-C7 350 °C		100,00	100,00
A-C7 750 °C	100,00	100,00	100,00
A-C12	-	-	2,55

Se determina que la aromaticidad sigue siendo mayor en las muestras pirolizadas a mayor temperatura, que son aquellas que presentan también un mayor contenido en poliaromáticos por los efectos de condensación, coquización y poda de los anillos originales de los sólidos. También son las que presentan una menor cantidad de ramificaciones.

En los que se refiere al efecto de R, su aumento conduce a mayores valores de contenido de carbono en posición aromática, pero estos tienen una menor contribución de los condensados poliaromáticos. No hay una tendencia clara en lo que a sus ramificaciones se refiere.

El aumento del peso molecular del precipitante empleado lleva a contenidos aromáticos cada vez inferiores, pero más concentrados en poliaromáticos. Se ha destacado el número del contenido poliaromático de los sólidos A-C12, dado que su valor debiera ser superior, pero se encuentra falseado por el efecto del disolvente ocluido en la muestra, tal y como se comentó al discutir el termograma de esta muestra. Lo mismo ocurre con las ramificaciones, en las que los valores para los A-C12 están muy falseados, aunque parece haber una cierta tendencia a una disminución de las ramificaciones de ambos tipos con el aumento de la longitud de cadena del precipitante.

2.3.2. IR-TF.

La caracterización por IR-TF se recoge en la Tabla V.7. De los resultados obtenidos se confirman varias de las hipótesis planteadas al realizar la caracterización mediante RMN ^1H . Por un lado, el índice de ramificación muestra como al aumentar la temperatura de pirólisis, el número de ramificaciones disminuye en la mayoría de los casos. Esto indica que el mecanismo de pirólisis que ocurre en estas muestras está relacionado con la eliminación de las cadenas alifáticas unidas a las estructuras aromáticas mediante mecanismos de “poda”. Las únicas excepciones a este comportamiento son las del crudo D14 y las muestras de CS precipitadas con n-alcanos diferentes a n-heptano o en R diferentes a 30 mL/g. En estos casos, el mecanismo de pirólisis predominante es el de eliminación de pequeños fragmentos de las cadenas alifáticas sin llegar al núcleo aromático de las moléculas de asfalto.

Tabla V.7. Índices de IR-TF para las muestras obtenidas del tratamiento térmico en mufla tubular.

		I_{RAMIF}	I_{AROM}	I_{N}	I_{S}
A-C7, R = 30 mL/g	D03	1,271	0,259	0,212	0,138
	D03 - 350 °C	1,172	0,287	0,226	0,144
	D03 - 450 °C	1,000	0,404	0,279	0,250
	D03 - 550 °C	1,001	0,450	0,307	0,297
	D03-190	1,138	0,271	0,264	0,166
	D03-190 - 350 °C	1,219	0,274	0,221	0,146
	D03-190 - 450 °C	1,044	0,338	0,247	0,181
	D03-190 - 550 °C	1,000	0,442	0,305	0,295
	D09	1,339	0,249	0,221	0,154
	D09 - 350 °C	1,271	0,252	0,219	0,142
	D09 - 450 °C	1,014	0,346	0,254	0,194
	D09 - 550 °C	1,000	0,440	0,306	0,296
	CS	1,843	0,291	0,259	0,087
	CS - 350 °C	1,852	0,232	0,223	0,068
	CS - 550 °C	1,600	0,685	0,504	0,178
	CS - 750 °C	1,589	1,335	0,123	0,392

Tabla V.7. Índices de IR-TF para las muestras obtenidas del tratamiento térmico en mufla tubular.

		I_{RAMIF}	I_{AROM}	I_N	I_S
A-C7, R = 5 mL/g	D12	1,970	0,138	0,176	0,032
	D12 - 350 °C	1,840	0,170	0,212	0,051
	D12 - 450 °C	1,505	1,459	0,763	0,406
	D12 - 550 °C	1,288	1,557	0,904	1,984
	D14	1,731	0,138	0,182	0,053
	D14 - 350 °C	1,920	0,177	0,214	0,061
	D14 - 450 °C	2,276	0,985	0,528	0,515
	D14 - 550 °C	2,389	0,353	0,486	1,175
	CS	1,750	0,267	0,241	0,088
	CS - 350 °C	1,827	0,261	0,235	0,087
	CS - 550 °C	1,880	1,590	0,542	0,278
	CS - 750 °C	2,092	3,784	0,881	1,583
A-C7, R = 10 mL/g	CS	1,522	0,286	0,288	0,092
	CS - 350 °C	1,919	0,387	0,357	0,116
	CS - 550 °C	2,008	3,742	0,693	0,445
	CS - 750 °C	-	-	1,259	6,181
A-C5, R = 30 mL/g	CS	1,760	0,208	0,224	0,071
	CS - 350 °C	1,870	0,239	0,271	0,092
	CS - 550 °C	2,128	1,270	0,470	0,322
	CS - 750 °C	2,274	1,530	0,307	0,343
A-C12, R = 30 mL/g	CS	1,801	0,181	0,196	0,063

Atendiendo a los valores del índice de aromaticidad, para todas las muestras se incrementa al aumentar la temperatura de pirólisis, tal y como se predecía con los resultados de RMN 1H , debido al afecto de coquización. por lo tanto en todos los casos se produce un aumento en la aromaticidad vinculada a dos factores: por un lado la pérdida de componentes “ligeros”, cuyas energías de enlace son fácilmente superables en el proceso de pirólisis, por otro el aumento de la estabilidad térmica de los compuestos aromáticos por condensación de los mismos en poliaromáticos de mayor peso molecular. Tomando como referencia la temperatura de 550 °C, se

observa un mayor aumento de la aromaticidad en las muestras del crudo CS, probablemente ligada a una mayor poliaromaticidad y una menor pérdida de masa durante la pirólisis.

En lo que se refiere a los índices ligados a la presencia de heteroátomos, en la mayoría de los casos aumentan también al hacerlo la temperatura a la que se realiza la pirólisis, dado que su presencia se debe, fundamentalmente, a que se encuentran ligados a los grupos aromáticos. En algún caso, el índice de N disminuye. Esto puede estar ligado a la eliminación de algún grupo funcional de N en las cadenas alifáticas, tipo amina. Los contenidos en S son muy elevados en los A-C7 de los crudos D03, D09, así como en el corte D03-190; sin embargo, a la hora de acumularse en el proceso de pirólisis, su aumento es mucho más significativo en los crudos con menor contenido inicial, probablemente ligado a las mayores pérdidas de masa en los de menor contenido en azufre.

Comparando los datos del crudo D03 y su corte 190⁺, no se observan diferencias significativas entre ellos.

En lo que se refiere a las variaciones de los índices para los asfaltenos precipitados con diferente cantidad de precipitante o diferente longitud de cadena, no se observan cambios o tendencias importantes.

2.3.3. HCNS.

Los datos de caracterización de las muestras mediante el uso de análisis elemental se recogen en las Figuras V.29. y V.30. En ellas se muestran los datos de las relaciones molares H/C y, S/C y N/C, respectivamente.

En todos los casos se confirma el aumento en la aromaticidad de las muestras con el aumento de la temperatura a la que se realiza la pirólisis, ya que la relación H/C disminuye. Sin embargo, las relaciones N/C y S/C aumentan con la temperatura de descomposición térmica, confirmando lo anterior: los heteroátomos por lo tanto en las fracciones más aromáticas y estables térmicamente de los A-C7 de los crudos de petróleo estudiados.

Atendiendo a los valores a 550 °C, el aumento de la aromaticidad (dado que la aromaticidad de partida es similar en todas las muestras) es mayor en las muestras de los crudos CS, D03 y D14. Los dos primeros es algo que se esperaba por las caracterizaciones previas que indican una mayor aromaticidad de las muestras más inestables desde el punto de vista de la precipitación de asfaltenos. La tercera, en cambio, ha sorprendido dado que no tiene esta tendencia aparentemente, lo que puede indicar errores en la caracterización por IR o RMN.

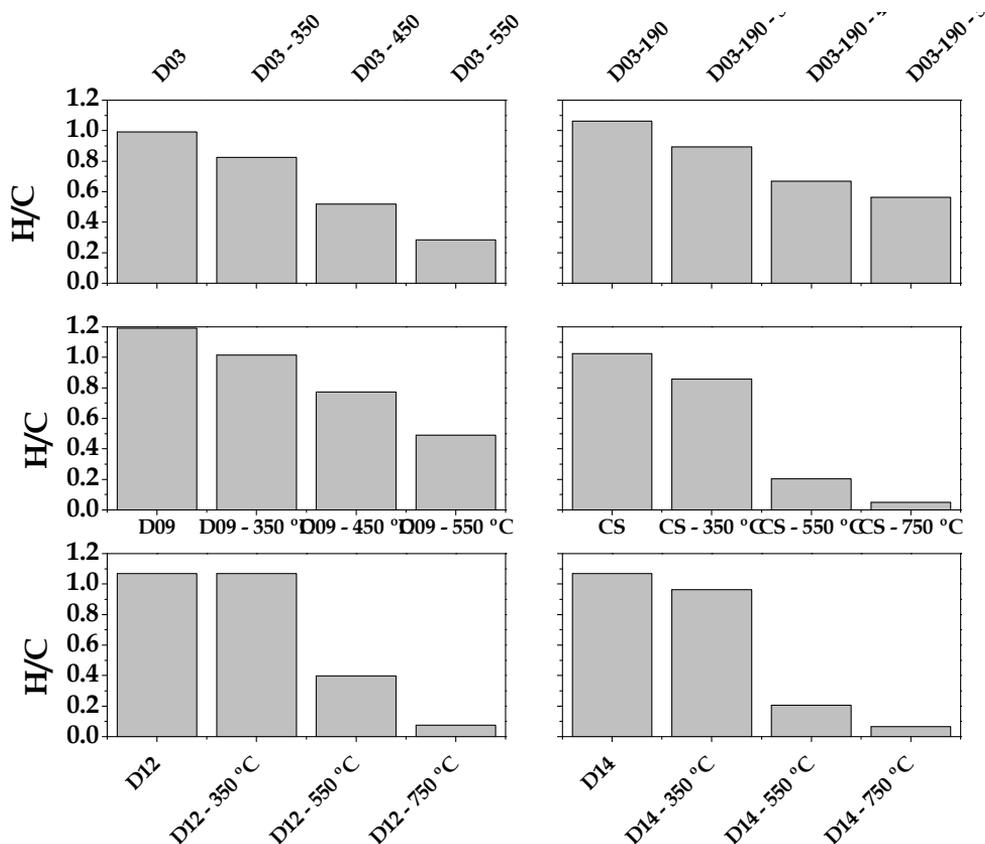


Figura V.29. Relación H/C para algunas de las muestras pirolizadas

De los valores de las relaciones de heteroátomos a C se puede determinar que las tendencias son menos claras que para la relación H/C. De forma general, la

relación N/C aumenta en todos los casos cuando se aumenta la temperatura de pirólisis. En algún caso, como ocurrió para la muestra D12, se da una disminución en los valores a 750 °C ligado a pérdida de grupos funcionales con N (como se veía en los resultados de IR-TF) o al comienzo de la descomposición de algunos poliaromáticos que contienen N (ligados al contenido metálico de las muestras en forma de piridinas). El azufre presenta unas tendencias similares al N, pero siempre en menor cantidad, salvo para el crudo D09. Solo se pueden analizar las tendencias para este crudo, dada la cercanía al límite de cuantificación para el resto. En el crudo D09, la cantidad de S no se altera con la temperatura, encontrándose compensada la pérdida de puentes de S u otros tipos de grupos en las cadenas laterales, con el aumento por concentración en los coques formados.

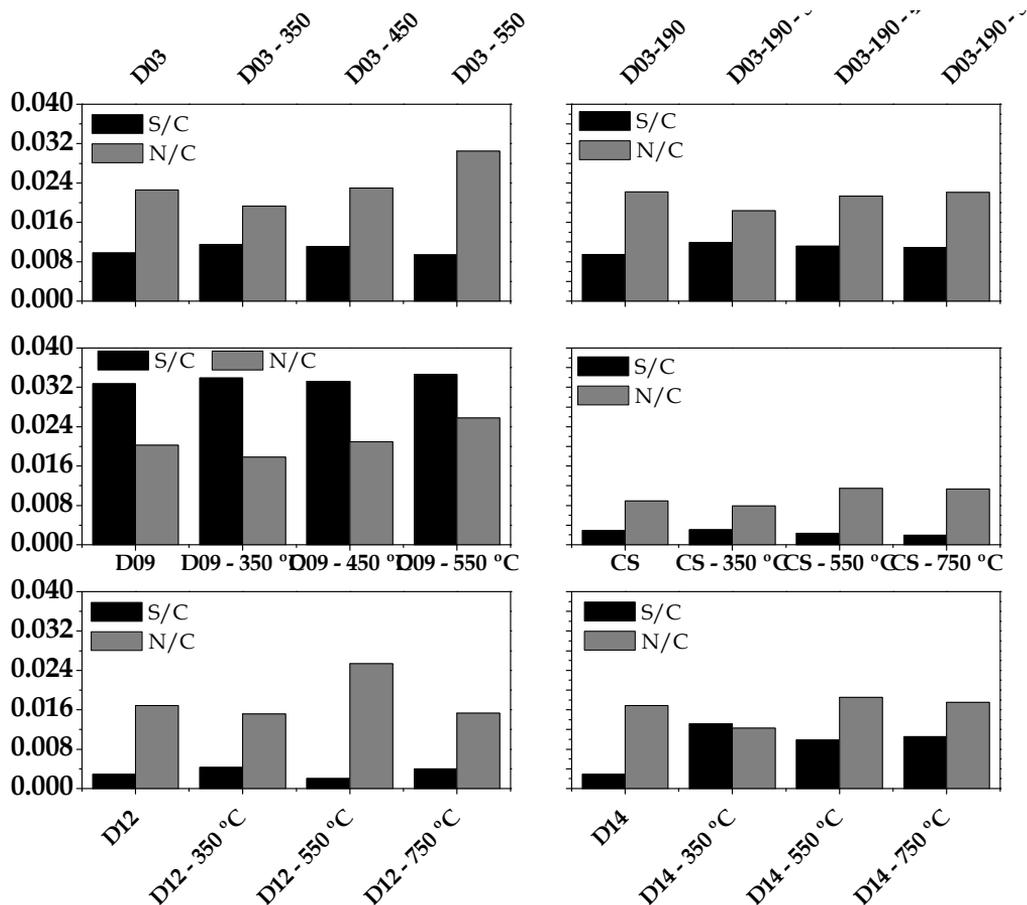


Figura V.30. Relación S/C y N/C para algunas de las muestras pirolizadas.

2.3.4. ICP-OES.

Por último, se muestra la caracterización mediante ICP-OES de algunas de las muestras pirolizadas. Se ha calculado el porcentaje de Ni (231,604 nm) y V (292,401 nm) que deben de tener las muestras en función de las pérdidas de masa que sufren, tanto en el proceso de precipitación de asfaltenos, como en el de pirólisis, suponiendo que los metales se encuentran vinculados a la parte más aromática de los asfaltenos y, por ello, no se pierden. En las Figuras V.31. a V. 33. se puede observar que los contenidos en metales siempre aumentan con la temperatura de

pirólisis, dado que como se ha comentado se encuentran en las estructuras más poliaromáticas que tienen los asfaltenos o que se generan por condensación.

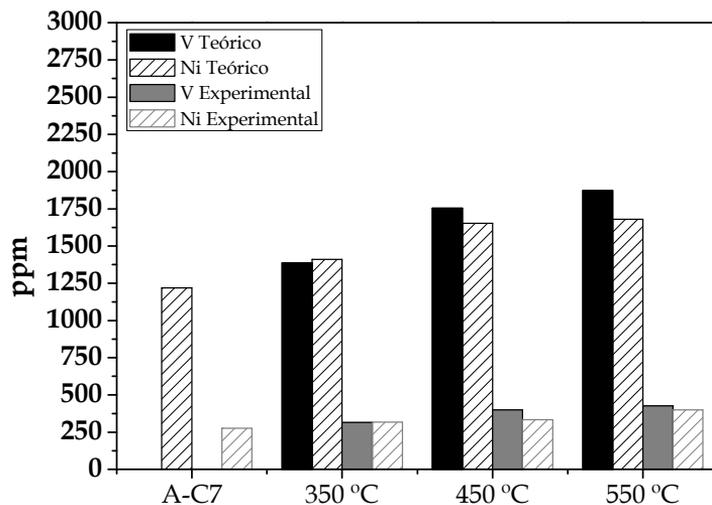


Figura V.31. Contenidos en metales y predicción para las muestras pirolizadas de D03.

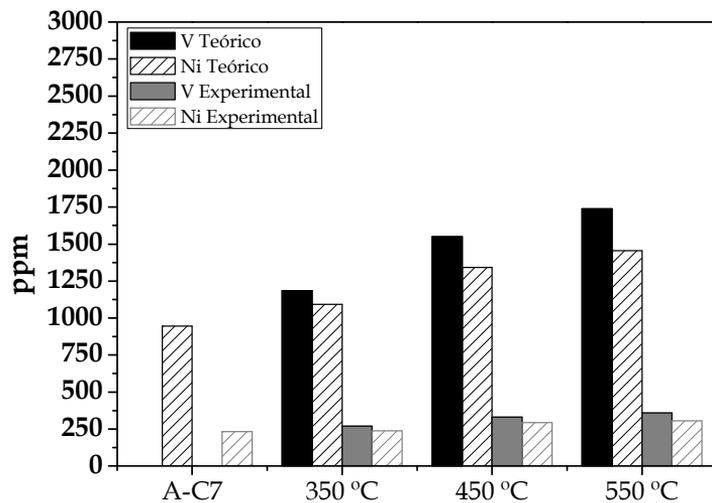


Figura V.32. Contenidos en metales y predicción para D03-190.

Además, los datos predichos y medidos tienen una correspondencia aceptable, con lo que se determina que no hay pérdidas de metales a las temperaturas de pirólisis. El mayor contenido en metales lo presenta el crudo D09. El crudo D03 y su corte 190⁺ apenas muestran diferencias en el contenido en metales.

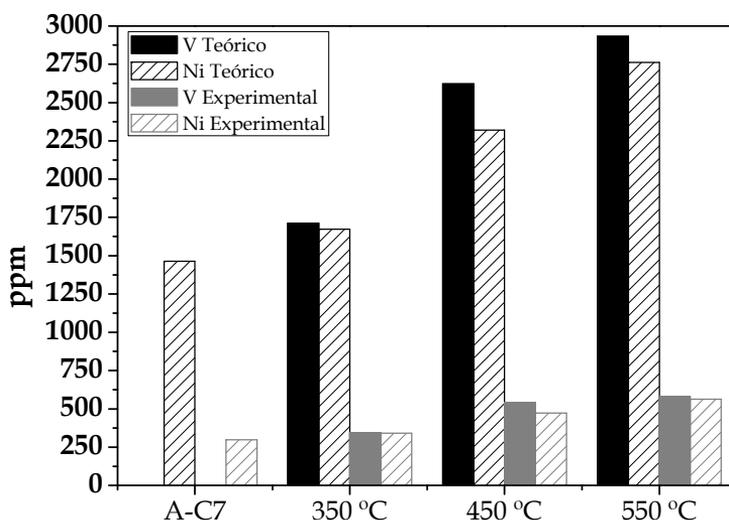


Figura V.33. Contenidos en metales y predicción para las muestras pirolizadas del crudo D09.

Por lo tanto, la termogravimetría es una técnica muy rápida y sencilla para determinar la estabilidad de los asfaltenos en los crudos mediante el análisis de la pirólisis de los mismos.

El estudio del proceso de pirólisis lleva a poder concluir que los asfaltenos procedentes de crudos de diferente naturaleza presentan comportamientos distintos. De todas formas, se observan unas tendencias generales, como son los mecanismos de poda de cadenas largas a bajas temperaturas, la poda de cadenas más cortas al aumentarla y la condensación aromática y aumento de la poliaromaticidad a las superiores. En lo que se refiere al comportamiento de los heteroátomos, su contenido se encuentra concentrado ligado a los anillos

aromáticos, por lo que aumentan con la temperatura de pirólisis. En función de la técnica de caracterización, los resultados difieren, determinándose como la más apropiada para el N el HCNS y para el S el IR-TF. Los metales también se concentran de forma preferente en los aromáticos condensados en forma de porfirinas.

VI. Umbral de agregación de asfaltenos

VI. Umbral de agregación de asfaltenos

Este capítulo versa acerca la determinación del umbral de precipitación de los asfaltenos contenidos en un crudo de petróleo, es decir, en la determinación de un parámetro cuantitativo de estabilidad mediante el empleo de diferentes métodos o aproximaciones.

El umbral de asfaltenos es el valor de la mínima cantidad de un disolvente que estimuló la agregación de los asfaltenos en una cantidad tal que sea medible por una determinada técnica experimental.

La determinación del umbral de agregación de asfaltenos puede realizarse mediante el uso de muy diversas técnicas (Guzman, 2017). En el caso de la presente Tesis Doctoral, se ha partido de una técnica que permite una aproximación a este valor, una técnica microscópica para, seguidamente, emplear el “*test del punto*”. Por último, se usó una técnica de reflexión láser, que no sólo permite la determinación de umbrales, sino de parámetros relacionados con el tamaño de los agregados formados.

1. METODOLOGÍA

1.1. Test iniciales: medida óptica y “*método del punto*”.

La **medida óptica** del umbral de agregación de asfaltenos se basa en un ensayo que pone en contacto el crudo con diferentes proporciones de una mezcla de *heptol* (n-heptano/tolueno) en diferentes porcentajes. De esta forma, se tiene al crudo en una mezcla que contiene un promotor de la agregación con un inhibidor de la misma. Las mezclas másicas n-heptano/tolueno se realizaron en proporciones que iban desde la 0/100 a la 100/0 en incrementos de 10. Una vez preparadas las mezclas

de precipitante y disolvente en botes de vidrio, se añadieron 2 gotas de crudo y se taparon los botes y se introdujeron en estufa durante 24 h a 50 °C. Trascurrido este tiempo, se verificó la relación n-heptano/tolueno en la que aparecía un residuo sólido en el fondo de los botes. Dicho residuo son asfaltenos. La relación n-heptano/tolueno se relacionaba con la estabilidad de los mismos, de forma que relaciones inferiores a 30/70 indicaban crudos con asfaltenos inestables. En la Figura VI.1. se muestra un ejemplo de este experimento para el crudo CS, en el que se observaba una relación límite de estabilidad de 30/70, por lo que el crudo fue inestable desde el punto de vista de precipitación de asfaltenos. Las fotos de esta muestra mirada bajo el microscopio óptico se muestran también. Con esta técnica se confirmaron los valores de umbral.

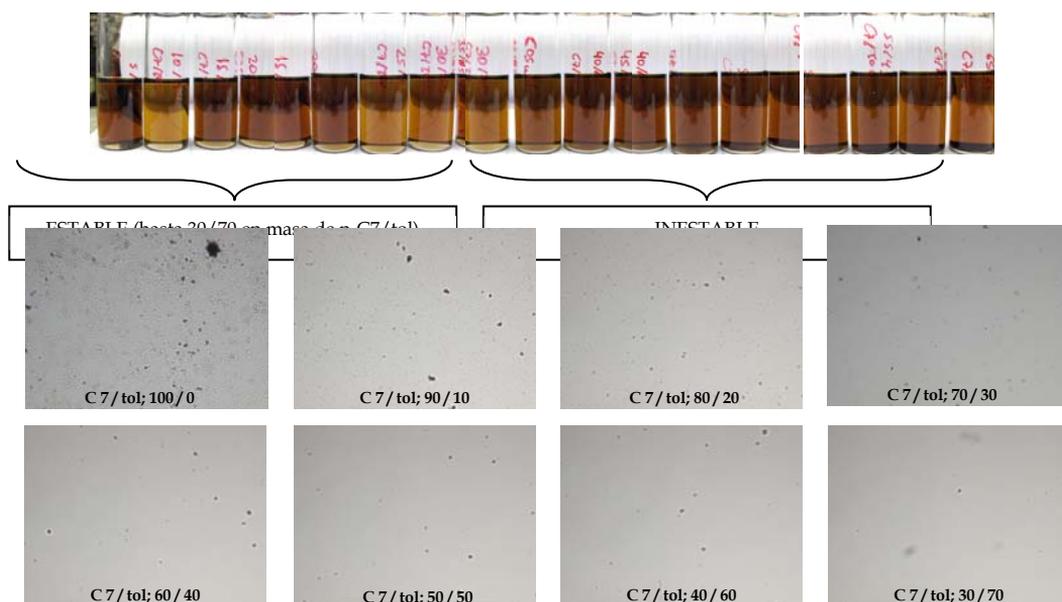


Figura VI.1. Determinación visual de la estabilidad de los A-C7 del crudo CS.

El ensayo de determinación del umbral de precipitación mediante el llamado “**test del punto**” consistió en añadir a una masa de crudo cantidades crecientes de precipitante (habitualmente n-heptano) en incrementos discretos de 0,2 mL/g. Para cada una de estas adiciones, la mezcla se dejaba en estufa 1 h a 50 °C. Posteriormente,

se tomaba una gota lo más pequeña posible de la muestra agitada y se depositaba en una hoja de papel blanco. La aparición de una mancha consistente en dos círculos concéntricos delimitados entre ellos por sólidos, indicaba el valor aproximado del umbral de agregación de asfaltenos. En la Figura VI.2. se muestra un ejemplo de este ensayo para el crudo D11, en el que el umbral se determinó en 2,8 mL / g.

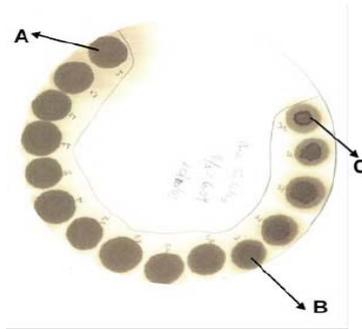


Figura VI.2. Determinación por puntos de la estabilidad de los A-C7 del crudo D11. (A) Asfaltenos dispersos, (B) Asfaltenos comenzando a flocular y (C) Asfaltenos floculados.

1.2. Ensayos de estabilidad de asfaltenos de crudos de petróleo.

La estabilidad de los asfaltenos contenidos en las muestras de crudo se determinó mediante el cálculo del Número de Separabilidad (NS), siguiendo la norma estándar ASTM D-7061 con un equipo modelo Turbiscan (*TMA 2000 Heavy Fuel*, de la marca Formulaction).

Los experimentos consistían en añadir un exceso de n-heptano a una mezcla de crudo y tolueno. De esta forma, se forzaba a que precipitaran todos los asfaltenos agregados. Asumiendo que el tamaño de partículas está relacionado con la estabilidad de los asfaltenos, se dejan sedimentar los agregados de asfaltenos durante 15 minutos a lo largo de una probeta. Durante este tiempo, se realizaban medidas de transmitancia cada minuto a lo largo del tubo de ensayo, desde el fondo hasta la cabeza. Se considera que los crudos inestables forman sólidos de mayor tamaño/densidad que los estables, de forma que estas partículas sedimentan a una

mayor velocidad. Por ello, los crudos que formaban agregados más pequeños mostraban cambios más pequeños en la transmitancia. El NS se define como la desviación estándar de la media de la transmitancia. Valores inferiores a 5 indican una gran estabilidad del crudo, mientras que valores superiores a 10 indican que los asfaltenos son inestables. La Figura VI.3. muestra la señal de transmitancia como una función de la longitud de la probeta, monitorizada para el primer minuto (al principio del ensayo) y a los 15 minutos (último punto del experimento).

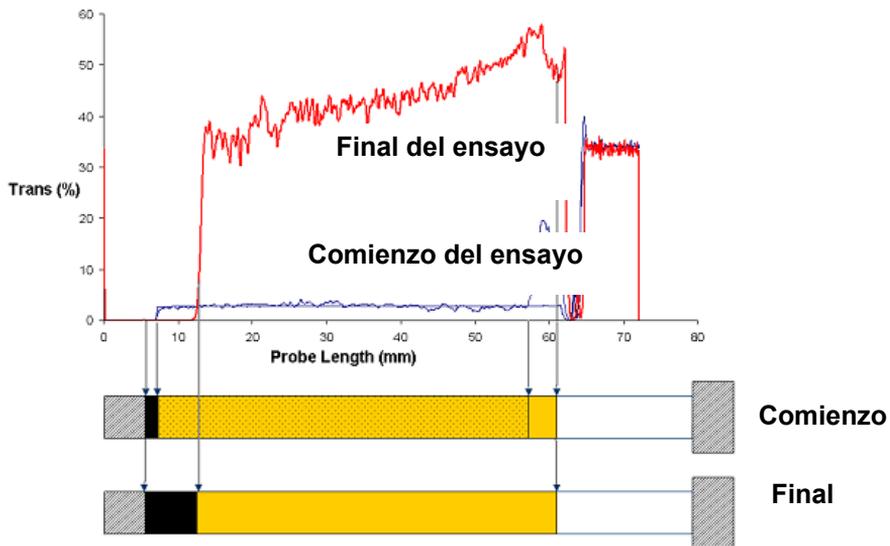


Figura VI.3. Experimentos extremos para la detección del NS en un ensayo de transmitancia.

1.3. Medida de la reflexión de un haz de luz láser focalizado

La medida de la reflexión de un haz de luz láser focalizado, (del inglés “Focused Beam Reflectance Laser Measurement”, FBRLM) consiste en el empleo de un equipo de reflexión láser para la determinación del momento en el que aparecen sólidos en el seno de un fluido. El *software* y la sonda de medida empleadas permitieron, de forma adicional, determinar parámetros geométricos de los sólidos medidos. Dada la novedad del uso de esta técnica con esta aplicación, se explican en esta apartado sus fundamentos básicos.

El equipo empleado ha sido el modelo FBRM LASENTEC con la sonda S400A, fabricado por *Mettler Toledo Inc.* (Columbus, OH, EE.UU.). La instalación experimental tiene el esquema que se muestra en la Figura VI.4.

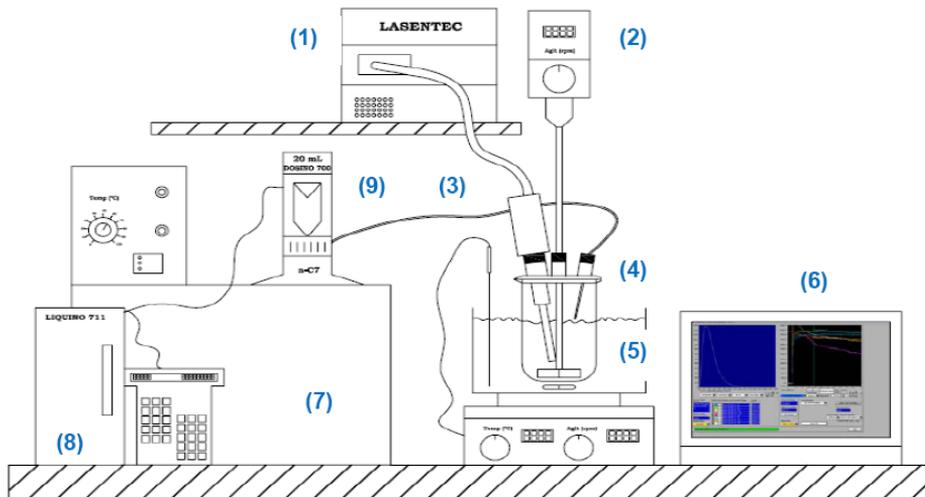


Figura VI.4. Esquema de la instalación experimental del FBRLM.

Donde:

- (1) Sistema de control.
- (2) Sistema de control de velocidad del agitador (IKA, *Eurostar digital*).
- (3) Sonda del láser.
- (4) Vasija en la que se produce la agregación de los asfaltenos.

- (5) Baño de agua sobre placa calefactora. En algunos de los ensayos se sustituyó por una vasija encamisada de las mismas dimensiones internas y conectada a un criostato (LAUDA, *Ecoline Low-temperature thermostat RE 106*) para lograr un mejor control de la temperatura.
- (6) Sistema de adquisición de datos con software.
- (7) Baño termostatzado para disolventes.
- (8) Sistema de dosificación programada (METROHM, *Liquino 711*).
- (9) Dosificador automático para n-heptano.

Dentro de este esquema de la instalación, la parte más importante es la sonda del equipo FBRLM y su sistema de adquisición y tratamiento de datos (1). Los datos en bruto que se registran en el sistema son, para el tiempo de medida fijado, la cantidad de sólidos de una longitud de cuerda determinada que reflejan el haz láser. De esta forma, el equipo es capaz de proporcionar una distribución de longitudes para cada tiempo, así como la integración de la misma y una serie de parámetros estadísticos como la media, la mediana, percentiles o momentos, que pueden tener interés en el tratamiento de los datos experimentales.

La tecnología del equipo FBRLM se basa en un escaneo continuo mediante un haz de luz láser. El haz láser tiene una velocidad de giro constante de 2 m/s. Durante los escaneos se detectan las partículas que atraviesan la zona frontal de la ventana de zafiro que se encuentra en la punta de la sonda que contiene al haz del láser y el sistema de rotación. Las partículas reflejan la luz del láser incidente y, parte de esta radiación, es devuelta a través de la ventana de zafiro al detector. Todo este proceso es el que se recoge en la Figura VI.5. Esta reflexión perturba al receptor del detector durante un determinado tiempo. Relacionando este tiempo de perturbación con la velocidad de giro del láser, se puede determinar una longitud, que se denomina longitud de cuerda del sólido. La longitud de una cuerda (LC) se puede definir como una distancia recta tal que está contenida en la proyección en un plano de un sólido que pasa frente al haz de radiación láser y refleja la luz en un ángulo de 360° .

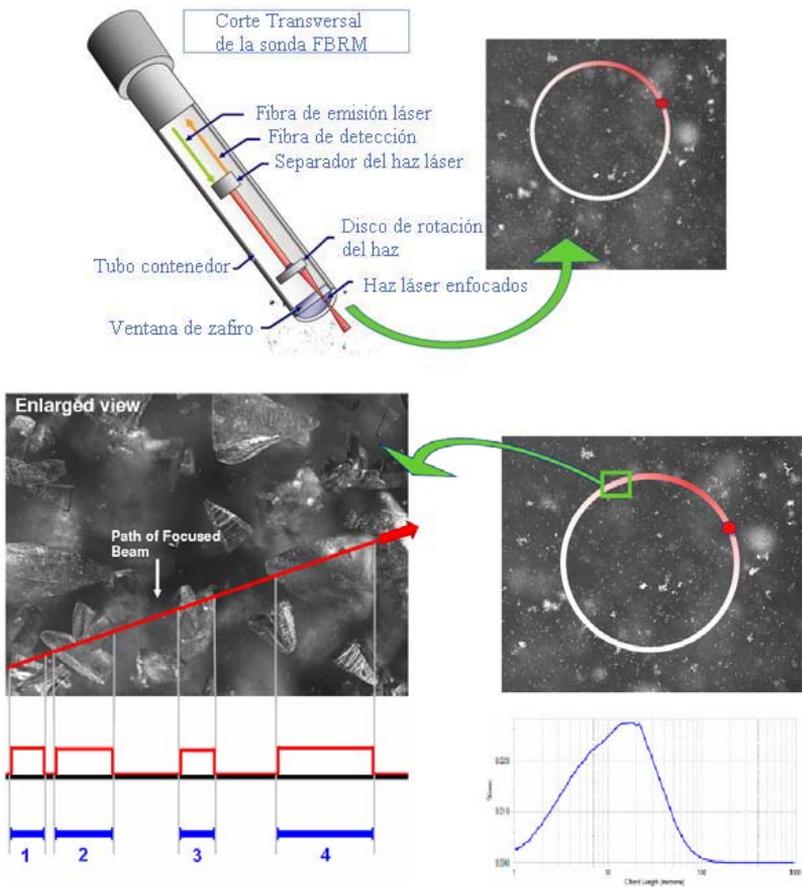


Figura VI.5. Esquema de funcionamiento de la sonda del sistema FBRLM.

Todas estas longitudes de cuerda son una medida característica de la geometría de la partícula (Marugán, 2.009), que mide el equipo y registra como cuentas en un determinado tiempo, que, de acuerdo con estudios previos realizados, se fijó en 10 segundos. De esta forma, cada 10 segundos se determina una distribución de las LCs, que se denomina distribución de longitud de cuerda (DLCs).

Este principio de medida del equipo constituye también una de sus principales limitaciones, ya que no interpreta de forma directa la geometría real de las partículas que atraviesan su haz. Por ello, se debe realizar una aproximación para transformar los datos en medidas reales, que fue el suponer que los agregados tienen forma

esférica para poder transformarlos en partículas. Mediante la medida de algunos sólidos con un microscopio óptico de luz polarizada (CPM), se determinó que esta aproximación era válida (Figura VI.1.).

Los datos se han monitorizado, tal y como se ha comentado, a lo largo del ensayo cada 10 s en 120 canales de tamaño en una escala lineal hasta 30 μm . Mediante métodos matemáticos desarrollados por Hukkanen y Braatz (Hukkanen, 2.004), que consideran a las partículas de asfaltenos esferas (Hu, 2.001; Merino-García, 2.006; Rocha Jr., 2.006), las DLCs se pueden transformar a distribuciones de tamaño de partículas (DTPs).

Este modelo, además, asume que las partículas se distribuyen en torno a un diámetro medio para cada rango de longitudes de cuerda, de forma uniforme y lineal. Partiendo de esta base, además supone que las DLCs se relaciona con la DTPs mediante una función de probabilidad, "P", que relaciona el vector de longitudes de cuerda, "c", con el vector de la distribución de tamaños de partículas, "f", de la siguiente forma:

$$c = P \cdot f \quad \text{[VI.1]}$$

Donde P es una matriz triangular superior para un punto del intervalo de distribución:

$$P_{ij} = \begin{cases} \sqrt{1 - \left(\frac{2D_i}{D_j + D_{j+1}}\right)^2} - \sqrt{1 - \left(\frac{2D_{i+1}}{D_j + D_{j+1}}\right)^2} & ,i < j \\ \sqrt{1 - \left(\frac{2D_i}{D_j + D_{j+1}}\right)^2} & ,i = j \\ 0 & ,i > j \end{cases} \quad \text{[VI.2]}$$

La columna j de esta matriz representa la distribución de longitudes cuerdas en el intervalo j-ésimo, D_j . Obviamente, la probabilidad de producir cadenas más largas

que su tamaño es nula, y esta es la razón por la que $P_{i,j}=0$ para $i>j$. La matriz inversa P^{-1} permite la estimación de DTPs asociados a cada experimento. Con fines comparativos, las distribuciones han sido normalizadas con la masa de crudo (Calles, 2008), ya que varía de unas pruebas a otras. La Figura VI.6. recoge la variación en la distribución al comparar longitudes de cuerda (DLCs) con las distribuciones que se obtienen por este método de tamaños de partículas (DTPs).

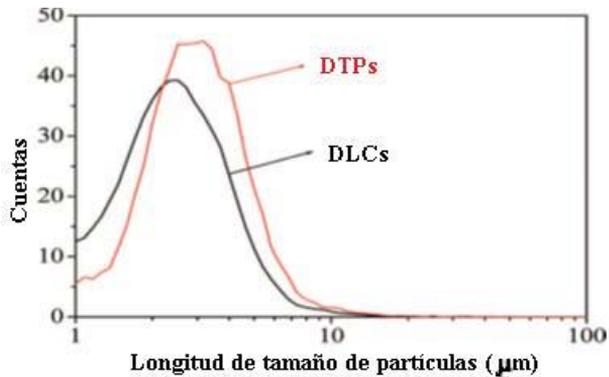


Figura VI.6. Paso de DLCs a DTPs.

Además de este montaje experimental principal, para llevar a cabo la experimentación con el FBRLM se han empleado los siguientes materiales y reactivos:

a) Reactivos:

- a.1.- n-Heptano, grado reactivo.
- a.2.- Tolueno, grado reactivo.
- a.3.- Acetona, grado síntesis.

b) Material de vidrio y equipos:

- b.1.- Balanza analítica de precisión 0,1 mg.
- b.2.- Vasos de precipitados de 250 mL.
- b.3.- Desecador de vidrio.
- b.4.- Estufa de vacío con temperatura (intervalo desde ambiente a 200 °C) y presión (desde atmosférica a 40 mbar) controladas.

b.5.- Resto del material descrito en el apartado III para el procedimiento de aislamiento de los asfaltenos contenidos en un crudo de petróleo.

c) *Procedimiento:*

Se ha desarrollado un método para la determinación del umbral de agregación de los asfaltenos presentes en una muestra de crudo (*Método Umbral*).

A partir de los datos obtenidos del microscopio óptico y del test del punto, se puede determinar de forma aproximada el valor de la masa de crudo que se debe emplear en el recipiente del experimento FBRLM. Esto es así ya que, para garantizar una buena mojabilidad de la sonda láser y la estabilidad y fiabilidad de la medida, ésta ha de situarse en el interior del vaso con una profundidad tal en el líquido que evite que se sitúe muy cerca del vórtice de agitación. Por ello, la masa mínima de medida se sitúa en los 80 g y la máxima en 180 g. La masa debe tener en cuenta la cantidad de agregante empleado para alcanzar la relación de umbral.

La temperatura a la que se realizan los ensayos con el sistema FBRLM debe ser tal que se eviten las interferencias de partículas de ceras del crudo, por lo que a los crudos siempre se les determina la WAT antes de realizar estos ensayos.

Los experimentos de determinación del umbral se basan en la adición en incrementos discretos de un precipitante a la muestra de crudo en la que se encuentra sumergida la sonda del FBRLM en unas condiciones estables de temperatura y agitación. El recipiente de vidrio en la que se introduce la muestra, debe haber sido previamente limpiado con tolueno y acetona, secado en estufa de vacío a 70 mbar y 40 °C durante al menos media hora, enfriada en el desecador y tarada en balanza de precisión de 0,1 mg. La muestra de crudo homogenizada según el procedimiento descrito en el Capítulo II, se introduce en la vasija tarada y se monta en el sistema experimental de la Figura VI.7.



Figura VI.7. Montaje experimental del FBRLM.

La masa de crudo se pesa anotando su valor. Si el experimento a realizar es un estudio de aditivación, se añade la cantidad de aditivo, determinada en función de la masa de crudo, con una microjeringa. Se monta la vasija y se conecta el sistema de control de temperatura. Una vez alcanzado el punto de consigna de la temperatura a la que se realiza el ensayo, se deja el sistema estabilizando durante 1 h, manteniendo durante este tiempo el sistema totalmente cerrado y en agitación.

Para tener una buena medida de la distribución de longitudes de cuerda, y que ésta sea representativa de la totalidad de la misma, la sonda láser debe tener una correcta posición en el interior de la muestra (ángulo de 45° y con posición lateral tangente al flujo). De esta forma, se evita la formación sobre la ventana de zafiro de burbujas o zonas mal agitadas, favoreciendo la turbulencia del movimiento del fluido. Esto debe ser así dada la baja penetrabilidad en la muestra de la sonda láser. Además, la velocidad de agitación del fluido debe ser la apropiada, tal que permita determinar la presencia de partículas y su DLCs pero sin perturbar la muestra por la introducción de burbujas de aire o vórtices excesivos. Previamente se ha determinado que esta velocidad óptima está, para la geometría utilizada, entre 200 y 400 r.p.m. Por otro lado, el sistema debe estar cerrado desde que se introduce en él la muestra, para evitar la pérdida de componentes volátiles a la temperatura del

ensayo. Esto se logra con un cierre de agitación tipo prensa-estopas en torno al agitador, y un cierre metálico con junta de teflón en el reactor.

Cuando ha pasado el tiempo de estabilización, se comienzan a añadir incrementos discretos de 0,1 mL/g de precipitante (n-heptano) cada 20 minutos con la bureta digital. En la Figura VI.8. se muestran las principales etapas que tiene lugar en el proceso de detección del umbral de agregación, representando en una escala temporal el sumatorio de todas cuentas reflejadas por la muestra. Por ello, durante los 20 primeros minutos se observa una señal horizontal estable correspondiente al "blanco" del equipo para una muestra de crudo, es decir, al valor mínimo que refleja la muestra debido a su oscuridad. A los 1.200 s se realiza una adición de 0,1 mL de precipitante por g de crudo, observándose una pequeña perturbación en la señal, que sigue siendo horizontal. Tras una nueva adición a los 2.400 s se puede observar como la intensidad reflejada aumenta de forma muy lenta, indicando que se ha alcanzado la relación de umbral, R_{UMBRAL} , para las condiciones experimentales a las que se ha hecho este experimento. Esta R_{UMBRAL} se corresponde con el sumatorio de todas las adiciones realizadas hasta ese momento. Como el incremento de la señal es extremadamente lento y, a veces, se producen perturbaciones en la respuesta del equipo muy altas, se añade un 10 % de exceso sobre la relación de umbral anterior, observándose ya de una forma clara la cinética de agregación a partir de los 3.600 s.

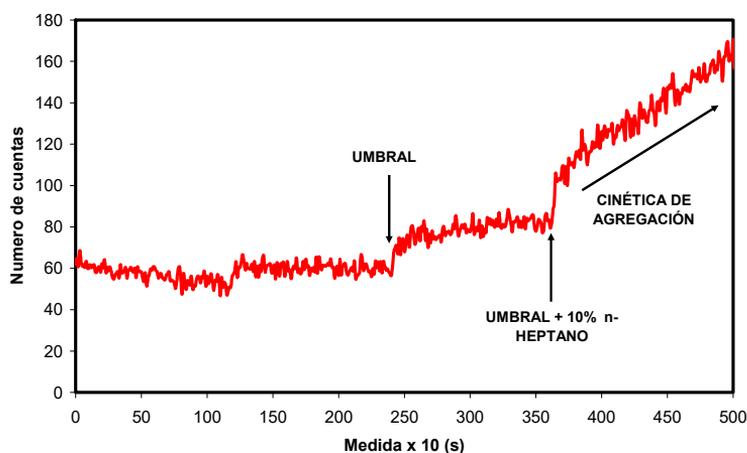


Figura VI.8. Umbral de agregación de asfaltenos.

De esta forma, todas las muestras tienen la misma sobresaturación siempre a la hora de determinar la cinética en el umbral, ya que siempre se sobre-adiciona un 10% de precipitante. El experimento termina cuando las DLCs y las cinéticas permanezcan constantes en el tiempo.

2. Resultados y discusión

2.1. Ensayos de estabilidad de asfaltenos de crudos de petróleo

Se han realizado una serie de medidas para la determinación de la estabilidad de las muestras del crudo D11 y varios de sus cortes de destilación, así como para el crudo CS y su corte 370+. Para ello, se ha realizado ensayos de estabilidad en el equipo de sedimentación con el equipo *Turbiscan*. En la Figura VI.9. se muestran los resultados para los crudos D11 y CS.

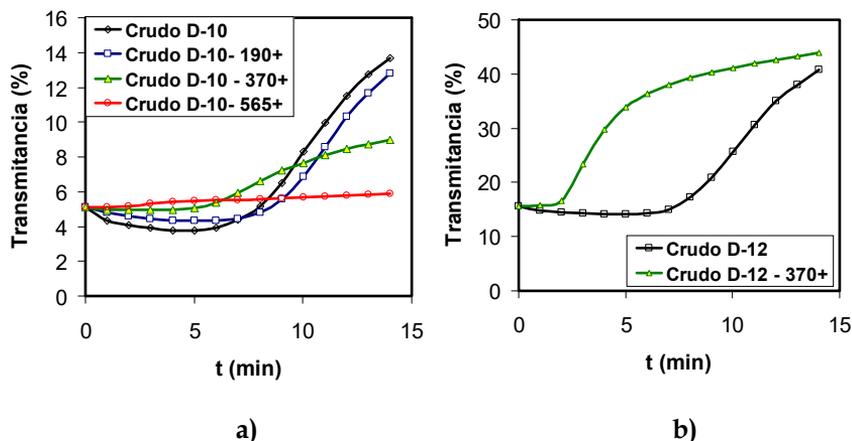


Figura VI.9. Resultados de los experimentos de estabilidad mediante ASTM-7061. a) Crudo D11; b) Crudo CS.

En ambos casos, la transmitancia varía menos con el tiempo a medida que se destilan los componentes ligeros de los crudos originales, confirmándose de este modo que la estabilidad de los asfaltenos en los residuos es superior a la que tienen en los crudos completos.

Para verificar estas observaciones, se ha calculado el número de separabilidad, NS, que es la desviación estándar de la media de la transmitancia. Los asfaltenos con una mayor velocidad de sedimentación (mayor NS) se relacionan con los crudos en

los que son más inestables. El límite de estabilidad se establece entre 5 y 10, de tal forma que muestras con un NS inferior a 5 se consideran estables y si NS es superior a 10 son inestables. Para las muestras analizadas, el valor del NS se recoge en la Tabla VI.1.

Tabla VI.1. NS para las muestras y cortes de los crudos D11 y CS.

	NS			
	Crudo	190+	370+	565+
D11	3,6	3,5	1,5	0,7
CS	12,0	-	9,0	-

Se puede observar como todas las muestras del crudo D11 son estables, aumentando la estabilidad a medida que se eliminan más compuestos ligeros del corte. Para el crudo CS las tendencias son las mismas, sin embargo, el valor hace que los asfaltenos de este crudo sean muy inestables, alcanzando para el corte 370+ un resultado entre la región de estabilidad y la de inestabilidad.

Adicionalmente a la determinación de la estabilidad de los asfaltenos contenidos en los cortes de los crudos D11 y CS, se ha realizado un estudio del porcentaje de A-C7 obtenidos para las muestras del crudo D11, para determinar la influencia de la fracción ligera en la estabilidad y cantidad de los asfaltenos. Para ello, se ha empleado el procedimiento experimental mostrado en el Capítulo III.

En la Tabla VI.2., se muestran los porcentajes máxicos resultantes para cada uno de los residuos. A partir de los datos obtenidos de la destilación simulada de los cortes, se ha podido determinar el contenido en componentes volátiles eliminados al aumentar la temperatura de destilación. Con estos valores, se ha corregido el valor de los asfaltenos, normalizándolos para referirlos al crudo completo, de forma análoga a lo mostrado en el Capítulo III. El valor de m/m_{CRUDO} , representa al crudo no destilado en la muestra cortada respecto al crudo no destilado.

Tabla VI.2. Contenido en fracciones ligeras para cada crudo. Contenido de asfaltenos determinado mediante IP-143 y normalizado al crudo.

MUESTRAS	$m/m_{\text{crudo}}, \%$ p/p	A-C7, % p/p	A-C7 normalizados, % p/p
D11	100	1,2	1,2
D11-190	89	1,5	1,4
D11-370	70	2,5	1,7
D11-565	33	5,5	1,8
CS	100	1,0	1,0
CS-190	73	1,5	1,1
CS-370	36	3,0	1,1

El crudo D11 tiene un contenido en asfaltenos superior al crudo CS. El contenido de A-C7 aumenta de forma muy significativa a medida que se eliminan los componentes más volátiles del crudo durante el proceso de destilación. No obstante, la normalización del valor del % A-C7 teniendo en cuenta la relación m/m_{CRUDO} , lleva a reducir las diferencias entre el crudo y los cortes, indicando que la diferencia real en el contenido de asfaltenos es muy pequeña. El efecto es menor para el caso del crudo CS, el que presenta un mayor contenido en volátiles, que para el D11. Este crudo Cs es también el más parafínico e inestable de los dos estudiados.

Representando los valores de los asfaltenos normalizados frente al contenido en ligeros, se puede observar de forma más clara la influencia de los componentes no volátiles del medio en la cantidad de A-C7 precipitados (Figura VI.10). El aumento de A-C7 al retirar componentes volátiles es mayor para el crudo D11, lo cual indica que se eliminan componentes que estabilizan a los asfaltenos durante el proceso de destilación.

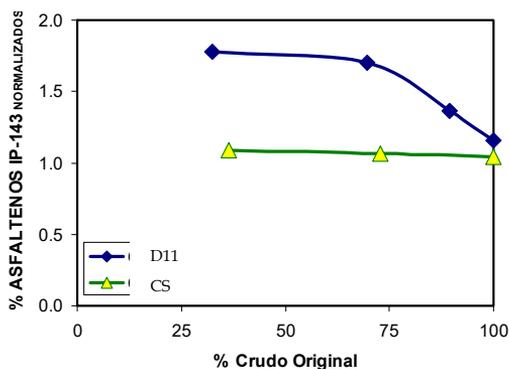


Figura VI.10. Porcentaje de asfaltenos normalizado de los crudos D11 y CS.

2.2. Medida de la reflexión de un haz de luz láser focalizado

Como resultado de la experimentación llevada a cabo para la determinación de los umbrales de agregación de asfaltenos para los diferentes crudos y condiciones experimentales, se tienen los resultados que se muestran en la Tabla VI.3.

Tabla VI.3. Umbrales de agregación de los asfaltenos de los crudos D03, D11, CS y D10, y algunos de sus cortes de destilación.

	T, °C	R _{UMBRAL} , mL _{n-C7} / g CRUDO			
		Crudo	190 ⁺	370 ⁺	565 ⁺
D03	30	1,2	1,7	-	-
	45	1,2	1,7	-	-
	60	1,2	1,8	-	-
D11	30	2,5	3,4	-	-
	45	2,6	3,5	-	-
	60	2,6	3,6	3,9	3,9
CS	60	0,2	0,2	0,7	-
D10	25	2,0	2,7	2,6	2,5

Los experimentos se han realizado tanto para crudos como para cortes para poder determinar la influencia de la presencia de las fracciones ligeras en la estabilidad de los asfaltenos.

Al igual que antes, se observa un desplazamiento a mayores valores de umbral al eliminar la fracción ligera en los cortes. Esto se debe a un fenómeno de estabilización por eliminación de parte de los compuestos que pueden inestabilizar a los asfaltenos, y que son muy importantes cuando se tienen bajas cantidades de agregante en el medio, ya que representan un porcentaje mayor. Este efecto tiene una especial relevancia en el caso del crudo CS, dado que el corte 370+ supone la eliminación del 65 % de materia.

Los crudos tienen una cierta estabilización al aumentar la temperatura del corte de destilación. Este efecto es debido, probablemente, a la eliminación a la fase gaseosa de compuestos ligeros del crudo a esa temperatura.

Atendiendo a los valores de umbrales, se puede decir que el crudo CS es mucho menos estable que el D03 y el D11 es el más estable de todos. El criterio de estabilidad se fija en una relación de 1 mL/g, por debajo de la cual los asfaltenos son muy inestables y por encima de la misma son estables. La diferente naturaleza de los crudos estudiados puede justificar esta diferencia, dado que el crudo D11 es nafténico, el crudo CS es parafínico y muy ligero y el crudo D03 tiene un comportamiento intermedio entre ambos. El crudo D11 y D03 son similares desde el punto de vista del contenido en volátiles.

2.3. Estabilidad de mezclas de crudos.

Una vez que se ha determinado el comportamiento de los crudos de forma individual y en diferentes condiciones, se ha evaluado la compatibilidad de los mismos desde el punto de vista de la estabilidad de asfaltenos para mezclas de diferentes muestras.

En transporte o en refinería es habitual la mezcla de crudos de diferentes características y procedencia para tomar las ventajas de las propiedades de cada uno por separado y mejorar las propiedades de transporte o de generación de productos.

No obstante, dichas muestras pueden provocar la precipitación de asfaltenos precisamente debida a la distinta composición de los crudos (Kumar, 2018). Por ello, en este apartado se estudian, usando el sistema FBRLM, diferentes mezclas de crudos: D03 + D11, D03 + CS y D09 + D15. Las proporciones que se han estudiado han sido: 25/75; 50/50; y 75/25, además de las puras de cada una de los crudos. La selección de las mezclas se ha realizado en función de posibles mezclas reales que pueden ocurrir por transporte o tratamiento posterior de los crudos seleccionados, que, además, presentan diferentes valores de estabilidad. Adicionalmente, se han usado dos crudos mezclados no estudiados de forma individual en la Tablas VI.2. para verificar los datos, los crudos D09 y D15.

El procedimiento seguido para la determinación del umbral es el mismo empleado para los crudos individuales, tratando a la mezcla como un único crudo y realizando las adiciones discretas de precipitante (n-heptano).

Los resultados que se muestran en este apartado son las curvas de estabilidad de las mezclas, en las que se relaciona el umbral en función de porcentaje de mezcla entre los mismos. De esta forma, la Figura VI.11. muestra los resultados de la curva de estabilidad para las mezclas de los crudos D03 y D11.

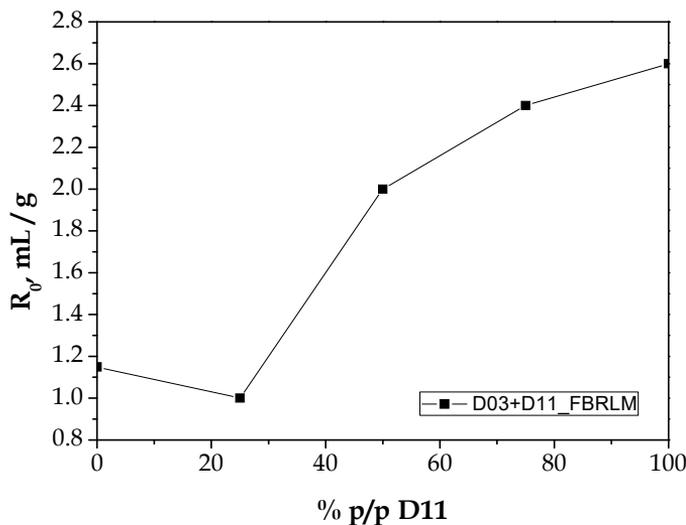


Figura VI.11. Curva de estabilidad mezclas D03 + D11.

Se puede determinar como todas las mezclas son más inestables desde el punto de vista de la agregación de asfaltenos que el crudo D11. Por ello, se demuestra que una variación en el medio conduce siempre a un aumento de la inestabilidad, ya que el crudo D03 era más inestable y actúa como inestabilizador. No obstante, pequeñas adiciones al crudo D03 de un crudo más estable, como es el crudo D11, llevan a mezclas más inestables que el crudo D03 por separado, siendo necesaria una cantidad mínima del 30% para aumentar la estabilidad de la mezcla.

En la Figura VI.12. se analizan los resultados para las otras mezclas. Los crudos más inestables provocan la inestabilización total de aquellos que lo son ligeramente, siendo en este caso todas las mezclas más inestables que los crudos por separado. Por ello, queda demostrado que las alteraciones del medio afectan de forma muy negativa a la estabilidad de los asfaltenos de crudos con estabilidades cercanas al límite de estabilidad, siendo necesaria la adición de crudos de muy alta estabilidad para favorecer la estabilidad de las mezclas.

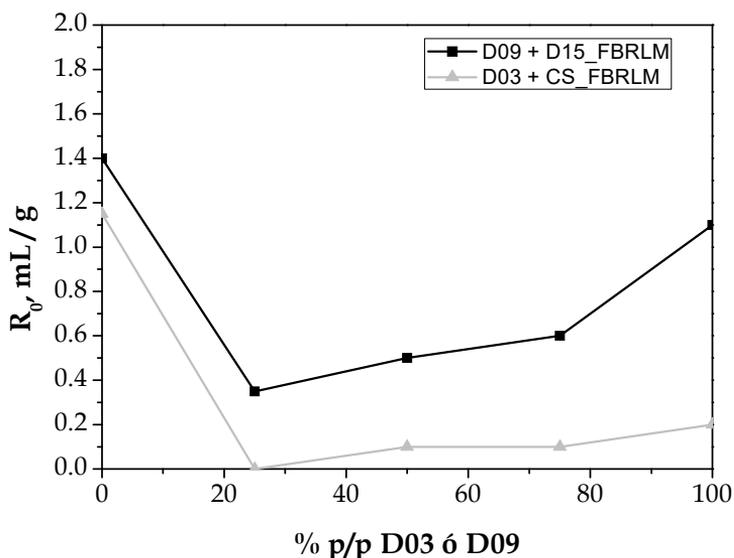


Figura VI.12. Curvas de estabilidad mezclas D09 + D15 y D03 + CS.

Por último, se ha realizado una comparación de los umbrales obtenidos por dos de las técnicas empleadas en este apartado. Para ello, se ha usado la mezcla de los crudos D09 y D15 y se ha determinado la aparición de asfaltenos al observar su aparición en un microscopio óptico. La Figura VI.13. recoge de forma comparativa los resultados de los valores de umbral para ambas técnicas.

Los datos medidos por microscopía dan valores similares de R_{UMBRAL} , aunque algo por encima de los de la técnica FBRLM, que demuestra por ello ser más sensible para la detección de los umbrales de mezcla.

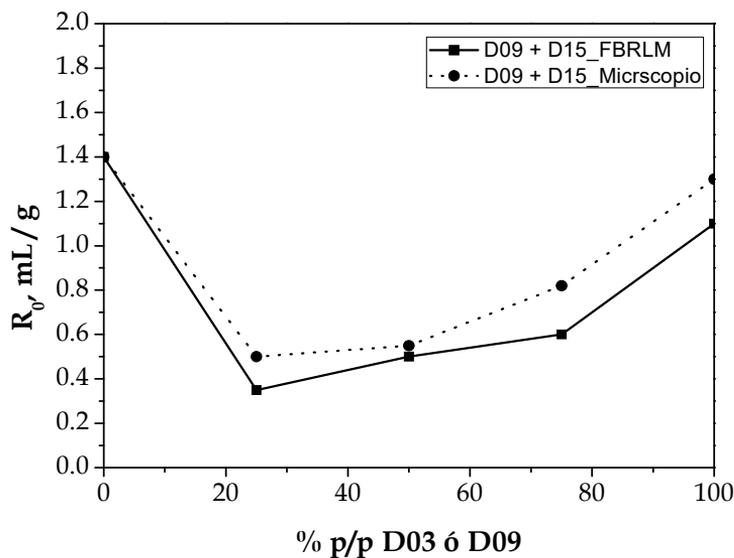


Figura VI.13. Curvas de estabilidad mezclas D09 + D15 por microscopía y FBRLM.

VII. Agregación de asfaltenos

VII. Curvas cinéticas de agregación de asfaltenos

En este capítulo se estudia la agregación de asfaltenos una vez sobrepasado el umbral. Para ello, se han empleado los mismos crudos usados en el apartado anterior y se han estudiado los cambios en la velocidad de agregación y en la cantidad de sólidos formados, en diferentes condiciones de temperatura y contenido en fracción volátil de las muestras.

Asimismo, debido al uso de la técnica FBRLM, se han podido determinar las DTPs y su evolución en todos los ensayos realizados.

1. METODOLOGÍA

1.1. Medida de la reflexión de un haz de luz láser focalizado

Se ha empleado el mismo equipo FBRM LASENTEC con la sonda S400A, fabricado por *Mettler Toledo Inc.* (Columbus, OH, EE.UU.) explicado en el apartado anterior.

Además de este montaje experimental principal, para llevar a cabo la experimentación con el FBRLM se han empleado los siguientes materiales y reactivos:

a) *Reactivos:*

a.1.- n-Pentano, grado reactivo.

a.2.- n-Heptano, grado reactivo.

a.3.- Tolueno, grado reactivo.

a.4.- Acetona, grado síntesis.

b) Material de vidrio y equipos:

b.1.- Balanza analítica de precisión 0,1 mg.

b.2.- Vasos de precipitados de 250 mL.

b.3.- Desecador de vidrio.

b.4.- Estufa de vacío con temperatura (intervalo desde ambiente a 200 °C) y presión (desde atmosférica a 40 mbar) controladas.

b.5.- Resto del material descrito en el Capítulo III para el procedimiento de aislamiento de los asfaltenos contenidos en un crudo de petróleo.

c) Procedimiento:

Se ha desarrollado un método para la determinación de la cinética de agregación de los asfaltenos presentes en una muestra de crudo (*Método Cinética*), como una variación del *Método Umbral* del Apartado VI.

Se basa en la realización de una única adición de un precipitante a la muestra de crudo en una relación precipitante crudo seleccionada. El reactor de vidrio debe estar preparado de la misma forma descrita en el *Método Umbral*. La muestra de crudo homogenizada según el procedimiento descrito en el Capítulo II, se introduce en la vasija tarada y se monta en el sistema experimental de la Figura VI.3. Tras 1 h de estabilización en el sistema atemperado, cerrado y agitado, se adiciona de forma rápida la cantidad de precipitante necesaria para alcanzar la R que se quiera estudiar.

El experimento finaliza una vez que las DLCs no varían en el tiempo y que las curvas cinéticas alcanzan el estado estacionario, en el que no haya una variación neta del número de cuerdas formadas.

Una vez finalizado el ensayo, la muestra se recupera y se filtra en un sistema como el descrito en el Capítulo III para el procedimiento de precipitación de A-Cx (Figura III.1.). A continuación, la muestra se lava y extrae con tolueno para recuperar los asfaltenos formados, realizar un balance de materia y poder caracterizarlos en caso de ser necesario.

2. Resultados y discusión

A continuación, se recogen los resultados del análisis por FBRLM para el crudo de estudio D03. Dado que los experimentos se han realizado en un sistema cerrado en el que no se pierden volátiles, no se ha empleado el corte 190⁺ en la puesta a punto de esta metodología, ya que presenta una mayor viscosidad y es más difícil de manejar. Una vez expuestos los resultados para este crudo, se mostrarán los principales resultados obtenidos para el crudo D11.

2.1. Resultados cinéticos crudo D03.

El crudo D03 se ensayó para los valores de R de: 3, 5, 10, 20, 30 y 50 mL/g. Se han estudiado a diferentes temperaturas, para determinar la influencia que puede tener la misma en la estabilidad de asfaltenos. Las temperaturas seleccionadas han sido: 25 °C, 45 y 60 °C. Trabajar a temperaturas superiores da problemas desde el punto de vista de medida en el equipo por la presencia de volátiles. Temperaturas inferiores hacen que se esté por debajo de la WAT de este crudo (23 °C), lo que provocaría que las ceras presentes se identificaran como sólidos, generando errores en la cuantificación. Este mismo fenómeno se observaba al determinar el umbral en el capítulo anterior. El precipitante empleado ha sido en todos los casos el n-heptano.

En las Figuras VII.1. a VII.3. se muestran las curvas cinéticas para las diferentes relaciones para el crudo D03. Los datos representados se corresponden con la variación del momento de orden 0, M_0 , frente al tiempo. La selección de este parámetro a la hora de representar las curvas cinéticas se ha debido a que, con ello, se realiza una normalización de las señales proporcionadas por el software con la masa de crudo añadido. De esta forma, las curvas cinéticas se hacen comparables, dado que se representa la señal medida por gramo de crudo añadido [VII.2]. Esto es así dado que el análisis de las DTPs permite el cálculo de los momentos, definiéndose el n-ésimo momento de la distribución como [VII.1]:

$$M_N = \int_0^{\infty} D^n \cdot f(D) \cdot dD \quad [\text{VII. 1.}]$$

Donde:

El M_0 representa el área integrada de la distribución, que es proporcional a la concentración de partículas en el sistema. Por tanto, M_0 representa el número de cuentas o de partículas formadas por gramo de crudo.

$$M_0 = \frac{\text{cuentas medidas}}{\text{g de crudo}} \quad [\text{VII. 2.}]$$

Y $D^n \cdot f(D)$ representa a la función de distribución de los diferentes tamaños de partícula, es decir, a las DTPs en cada tiempo de análisis.

Se puede observar como la forma de cada una de las cinéticas parte de un valor cercano a 0 (no hay sólidos precipitados), alcanzando el régimen estacionario (asíntota horizontal del M_0), de forma bastante rápida. Esta tendencia es más acusada a bajas temperaturas. Al aumentar la cantidad de precipitante añadido a la muestra de crudo también lo hace el número de cuentas y la velocidad a la que se generan los núcleos de asfaltenos estables, ya que el número de centros de nucleación generados es muy superior.

Las mayores temperaturas conducen a un mayor número de cuentas de sólidos formados, lo que se relaciona con un mayor contenido de asfaltenos. De esta forma, la agregación está favorecida a valores altos de agregante y valores altos de temperatura. En esta situación, las interacciones resina-asfalto se debilitan y, como consecuencia de la disminución de la viscosidad, los asfaltenos tienen huecos superficiales libres para interactuar agregarse, flocular e, incluso, precipitar. Este fenómeno ya se discutió en el capítulo III y al hablar de la estabilidad térmica.

Un efecto que se tienen también de forma lateral al aumentar la cantidad de precipitante añadido, es un descenso de la viscosidad de la muestra, dado que los precipitantes siempre tiene una viscosidad inferior a la del crudo. De esta forma, como la velocidad de agitación es la misma en todos los casos y no es suficiente como

para romper los agregados una vez que se han formado, la resistencia al movimiento es inferior, favoreciéndose las tendencias de contacto entre asfaltenos libres de resinas, con lo que se favorece la agregación. Por tanto, la cinética más lenta debería ser aquella que tiene lugar en el umbral de precipitación de asfaltenos y a menor temperatura por efectos cinéticos.

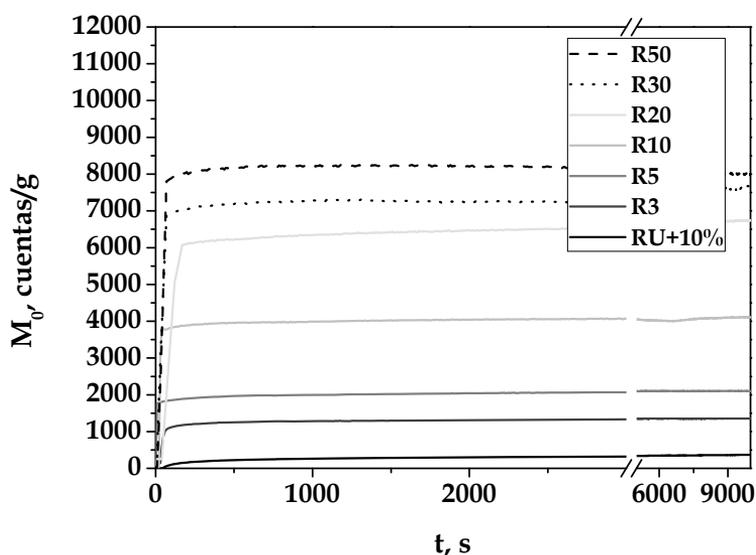


Figura VII.1. Curvas cinéticas para el crudo D03 con n-heptano: $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$.

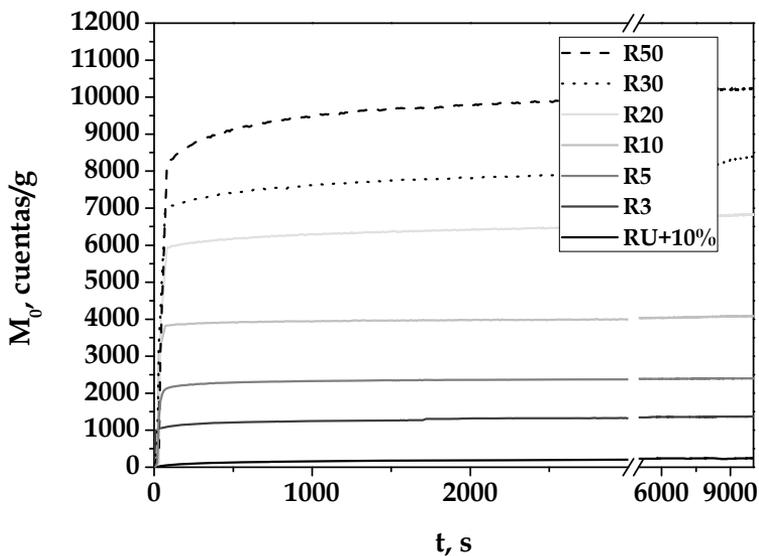


Figura VII.2. Curvas cinéticas para el crudo D03 con n-heptano: T = 45 °C.

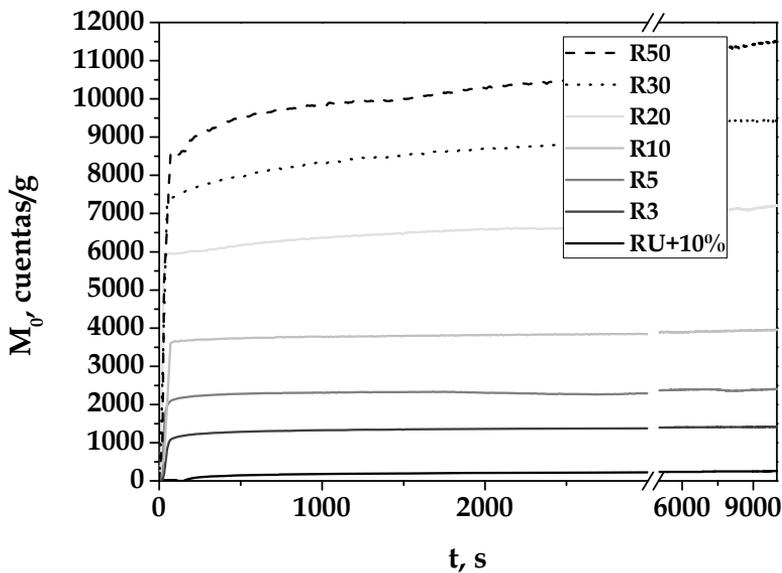


Figura VII.3. Curvas cinéticas para el crudo D03 con n-heptano: T = 60 °C.

La Figura VII.4. representa el efecto en las curvas de agregación de las temperaturas ensayadas, para cada R.

En general, la cantidad de partículas formadas aumenta al incrementarse la temperatura (exceptuando el ensayo de R10). Este efecto se acentúa con la relación especialmente a partir de $R = 20 \text{ mL/g}$. La técnica utilizada presenta un error de $\pm 5\%$, esto permite explicar el porqué para relaciones bajas las curvas llegan a solaparse y permite afirmar que para relaciones altas la influencia de la temperatura es más significativa, mientras que a relaciones bajas la influencia de ésta es menor.

En los estudios realizados por Nakhli y col. (2011) se analiza la influencia de la temperatura y se observa que ésta tiene comportamientos distintos según se trate de un crudo ligero o pesado. Para crudos pesados (normalmente más estables) la cantidad de asfaltenos precipitados disminuye con la temperatura, mientras que para crudos ligeros (inestables) el efecto es el contrario. Los crudos ligeros incrementan su parámetro de solubilidad al decrecer la temperatura, debido al contenido de resinas que suelen presentar.

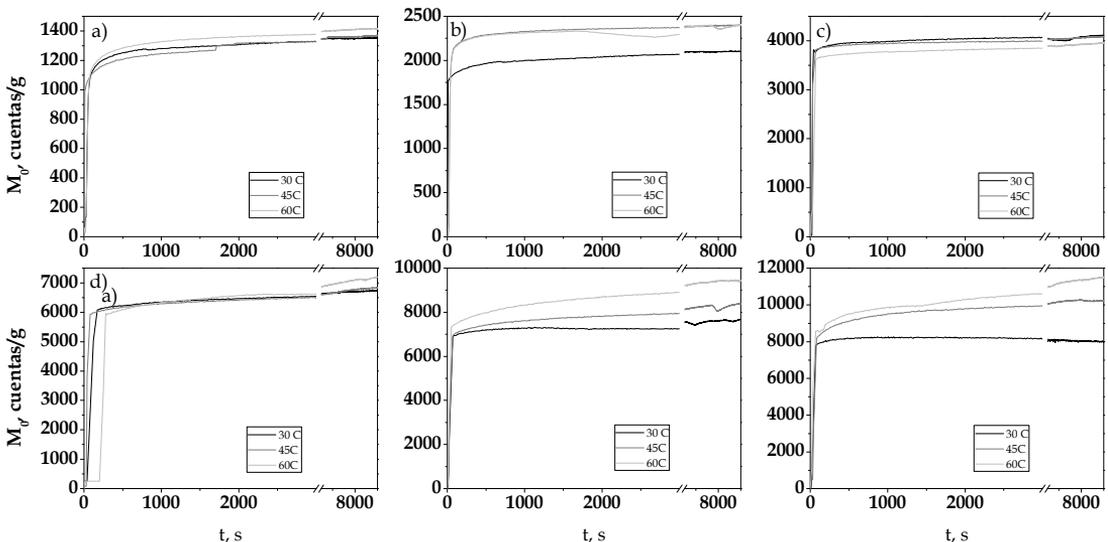


Figura VII.4. Cinéticas de agregación para el crudo D03 con n-heptano: a) $R=3 \text{ mL / g}$; b) $R=5 \text{ mL / g}$, c) $R=10 \text{ mL / g}$; d) $R=20 \text{ mL / g}$; e) $R=30 \text{ mL / g}$; f) $R=50 \text{ mL / g}$.

2.2. DTPs del crudo D03.

Tras la aplicación del modelo de Hukkanen y Braatz (Hukkanen, 2006) a las CLDs, se han obtenidos las DTPs que se recogen en las Figura VII.5. a VII.7., tal y como se mostró en el apartado anterior. A modo de ejemplo, se muestran las DTPs correspondientes a la $R = 50 \text{ mL g}$, a las 3 temperaturas y a diferentes valores de tiempo. El comportamiento del resto de valores de R es similar.

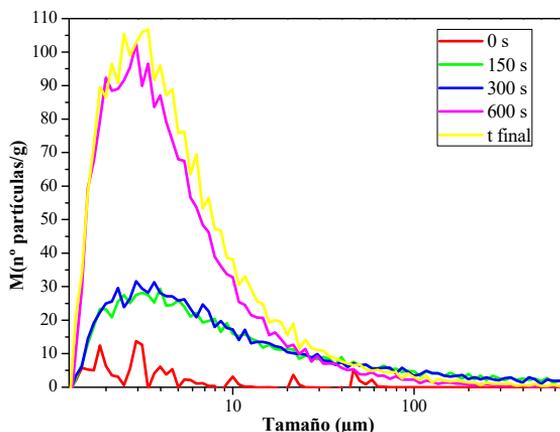


Figura VII.5. DTPs para el crudo D03 con n-heptano, $R = 50 \text{ mL / g}$; $30 \text{ }^\circ\text{C}$.

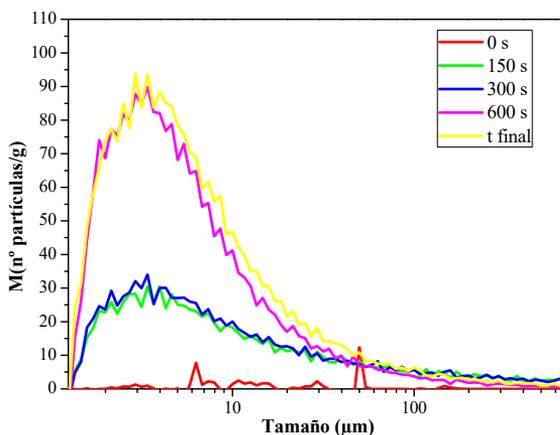


Figura VII.6. DTPs para el crudo D03 con n-heptano, $R = 50 \text{ mL / g}$; $45 \text{ }^\circ\text{C}$.

Al aumentar el tiempo, la cantidad de partículas y el tamaño de éstas aumenta hasta alcanzar el equilibrio. En el estado estacionario, se tiene un número constante de partículas y de un determinado tamaño. El tiempo considerado como cero coincide con el momento de adición del agente precipitante, por tanto, en ese momento, no se observa la presencia de sólidos (la poca señal registrada es debida al ruido de fondo). Inmediatamente después de la adición, comienzan a formarse agregados de asfaltenos debido a la inestabilidad generada por el n-heptano, que separa de la superficie de los asfaltenos de las resinas que los estabilizan. Con el transcurso del tiempo estos agregados se van juntando, formando un mayor número de partículas y de mayor tamaño. Especialmente en este caso, debido a la selección de $R = 50 \text{ mL/g}$, se observa una agregación muy rápida.

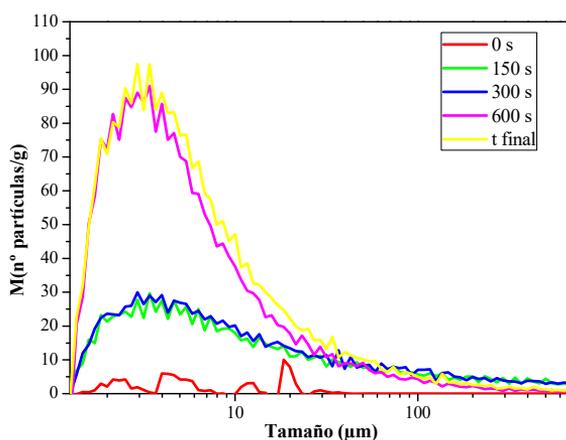


Figura VII.7. DTPs para el crudo D03 con n-heptano, $R = 50 \text{ mL/g}$, $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

En la Figura VII.8. se muestran las DTPs variando en función de la temperatura a la que se realiza el ensayo de agregación.

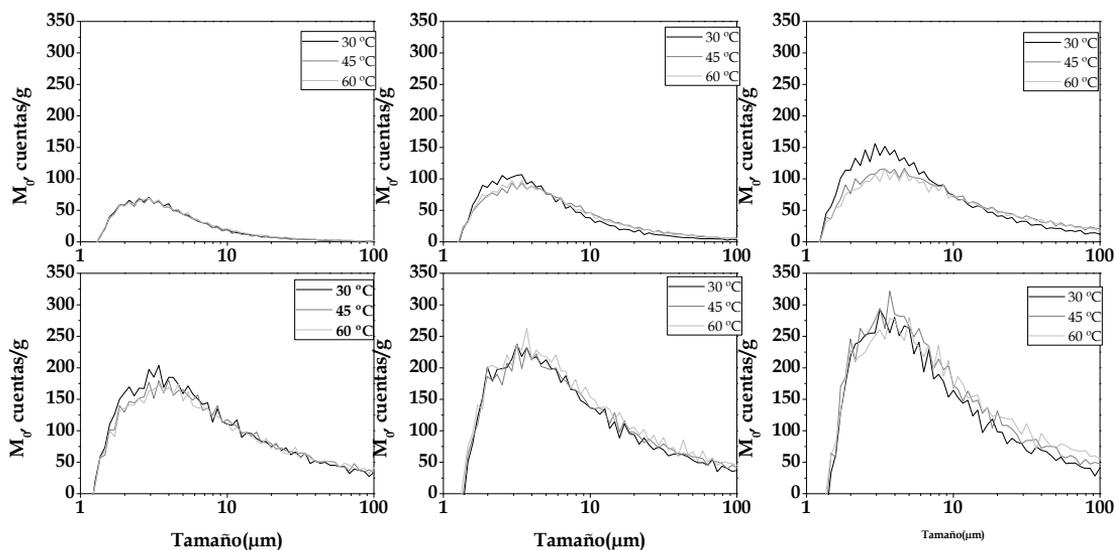


Figura VII.8. DTPs para el crudo D03 con n-heptano: a) R=3 mL / g; b) R=5 mL / g, c) R=10 mL / g; d) R=20 mL / g; e) R=30 mL / g; f) R=50 mL / g.

Las DTPs representadas son aquellas que tiene lugar al alcanzarse el estado estacionario final. Al incrementarse la temperatura las curvas parecen desplazarse ligeramente hacia la derecha, lo que hace que aumente la cola hacia ese lado de las DTPs. La explicación reside en que, a mayor temperatura, se produce una liberación de superficie de asfaltenos por parte de las resinas que tienen una menor tendencia asociativa con ellos, en relación con los determinados en el Capítulo V al hablar de los sólidos C5-C7. De esta forma, se favorece el contacto entre asfaltenos con superficie libre de resina y la generación de agregados, que pueden entonces precipitar. No obstante, la temperatura no parece tener una gran influencia en las DTPs.

Si se analiza el efecto de la temperatura mediante la representación de las DTPs para diferentes R a cada temperatura, Figura VII.9., se puede observar, como era de esperar, que un aumento en la cantidad de precipitante añadido lleva a un aumento en el número y tamaño de las partículas agregadas. El motivo vuelve a estar

relacionado con las interacciones resinas/asfalto, que se ven tanto más debilitadas cuanto mayor es la adición de precipitante, por lo que los asfaltenos tienden a la interacción entre ellos y a la generación de agregados de mayor tamaño y en mayor cantidad. Además, el efecto de disminución de la viscosidad también ayuda en el proceso de poner en contacto a los asfaltenos inestabilizados para que se agreguen.

En los estudios realizados por Marugan y col. (2009) se confirma que la mayor producción de asfaltenos viene asociada a mayores tamaños de partícula.

Para la comprobación de este fenómeno se ha realizado el cálculo estadístico del percentil 50 para cada una de las curvas representadas en la Figura VII.9., cuyos valores se recogen en la Tabla VII.1. El percentil 50 se selecciona como indicador del valor de tamaño de las DTPs que deja el 50% de las partículas a cada lado, es decir, de la mediana de la distribución. De esta forma, se tiene la idea del peso de cada tamaño de partícula en la distribución global, y de la simetría de la función de distribución por comparación con la moda, o valor del tamaño para el máximo de la distribución. Las DTPs son claramente no gaussianas, por lo que la diferencia entre moda y percentil 50 es muy significativa.

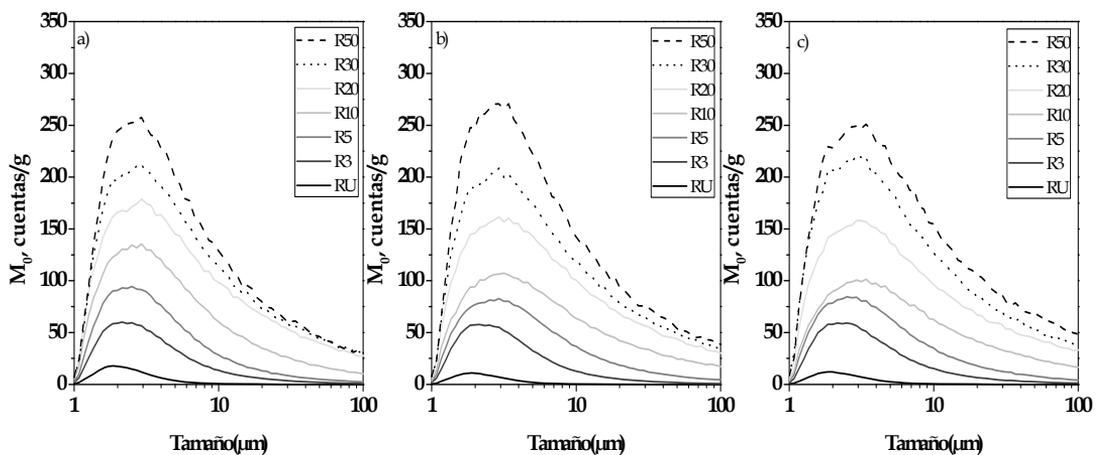


Figura VII.9. DTPs para el crudo D03 con n-heptano: a) T=30 °C; b) T=45 °C, c) T=60 °C.

Tabla VII.1. Percentiles 50 de las DTPs para el crudo D03.

R, mL/g	Percentil 50, T = 30 °C	Percentil 50, T = 45 °C	Percentil 50, T = 60 °C
1,2	2,61	2,87	3,05
3	10,46	10,40	10,98
5	15,68	18,81	18,58
10	27,14	31,33	31,34
20	43,25	44,79	45,97
30	45,95	49,04	50,41
50	44,99	52,12	62,49

El tamaño de partícula correspondiente al percentil 50 aumenta con la relación, lo que demuestra el desplazamiento del máximo hacia tamaños de partículas mayores. Estos valores, recogidos en la Tabla VII.1., permiten observar la tendencia asintótica de la distribución de tamaños hacia un valor máximo, que permanece constante a pesar de aumentar la cantidad de agente precipitante. Esto indica que llega un punto en el que ya se han agregado todos los asfaltenos contenidos en el crudo y, por motivos estéricos, es imposible una mayor agregación de los mismos o la formación de nuevos agregados. De esta forma, se alcanza la sobresaturación máxima de precipitante para los asfaltenos de un crudo en unas condiciones experimentales dadas.

Por último, se comprueba también que a mayores relaciones la influencia de la temperatura en el tamaño de partículas es mayor, mientras que a relaciones bajas la temperatura no parece influir en la distribución de tamaños.

2.3. Resultados cinéticos para el crudo D11

Se comienza la discusión por el crudo D11, ya que es más estable desde el punto de vista de la agregación de asfaltenos, como se determinó en el Capítulo VI.

En este caso, debido al alto valor de los umbrales medidos, se realizan ensayos a relación de umbral más un 10 %, relación de umbral más un 50 % y valores fijos de 10, 30 y 50 mL/g. Las temperaturas empleadas han sido 30, 45 y 60 °C, como para el

crudo D03. Los resultados de las curvas cinéticas obtenidas se muestran en las Figuras VII.10. a VII. 12.

Al igual que se observaba en las muestras anteriores, el M_0 aumenta con el tiempo hasta alcanzar el estado estacionario. La justificación de este comportamiento es la ya explicada previamente de inestabilización de los A-C7 por eliminación superficial de las R-C7 que los estabilizan. El efecto es tanto más acusado en tanto aumenta la cantidad de precipitante añadido. En el caso de este crudo, parece que el valor final estable que indica la cantidad máxima de asfaltenos precipitable se alcanza antes que para el crudo D03, ya que se observa que las cinéticas de R30 y R50 tienden a solaparse o, incluso, a situarse algo por debajo la de R50. Esto se debe al efecto de dilución a relaciones muy elevadas de precipitante que hace que la sobresaturación de precipitante lleve a un efecto disolvente o desagregante.

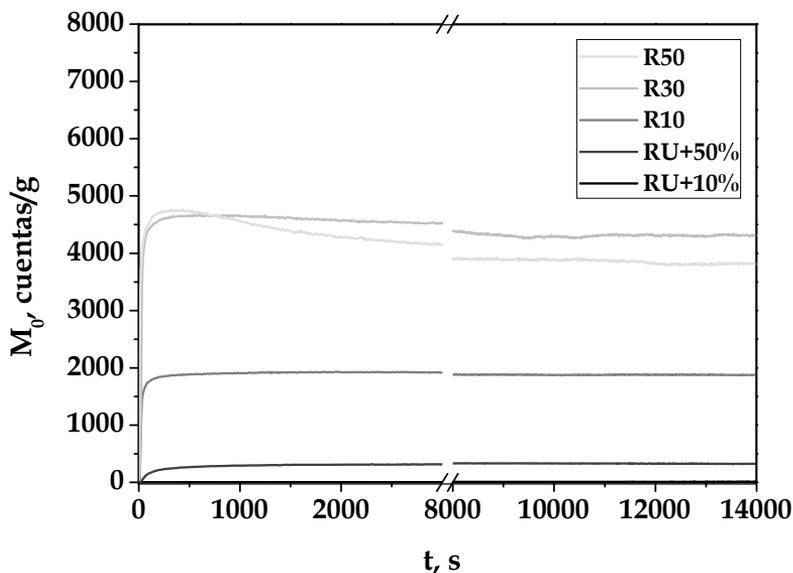


Figura VII.10. Cinética de agregación a 30 °C para el crudo D11 con n-heptano.

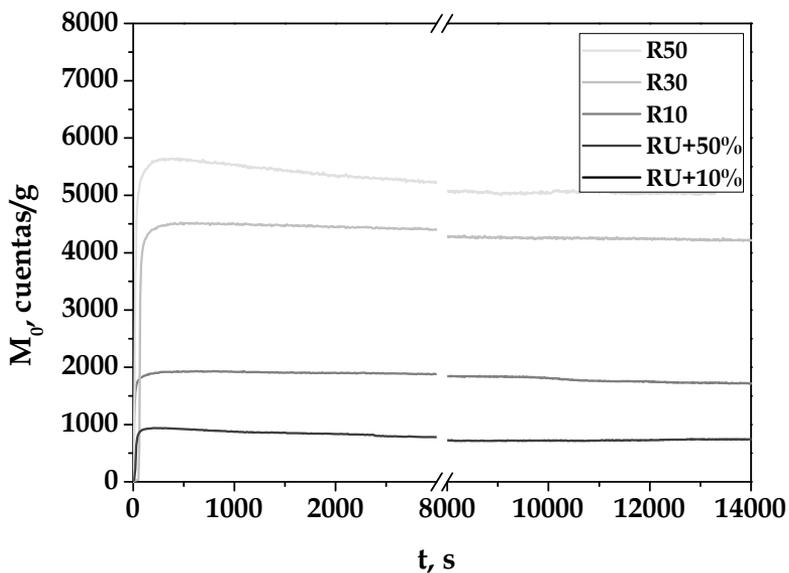


Figura VII.11. Cinética de agregación a 45 °C para el crudo D11 con n-heptano.

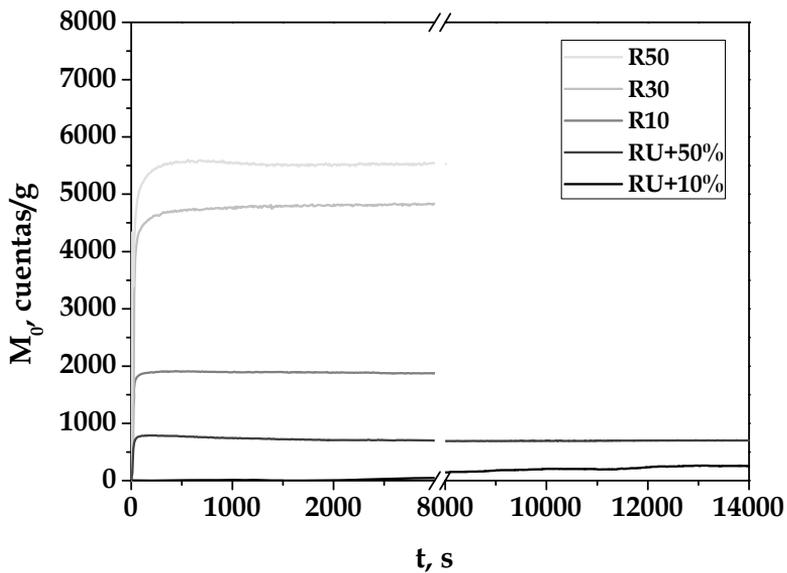


Figura VII.12. Cinética de agregación a 60 °C para el crudo D11 con n-heptano.

Ha de notarse también que en todos los casos se producen efectos claros de concentración local, que hacen que la cinética presente algún máximo antes del estado estacionario.

En lo que se refiere al efecto de la temperatura, a medida que esta aumenta también lo hacen la cantidad de agregados, dado que las interacciones resina/asfaleno se debilitan.

Atendiendo a los valores de R, su aumento lleva a agregaciones mucho más rápidas, dado que la cantidad de inestabilizante en el medio también lo es. Por este mismo motivo, los máximos por efecto de concentraciones locales también pueden ser mucho más significativos.

Para este crudo D11, se han realizado también los ensayos para la muestra descabezada a 190 °C, es decir, la muestra D11-190, para determinar si la eliminación de la fracción volátil puede tener algún efecto inestabilizador en la muestra de crudo estable.

Las Figuras VII.13. a VII.15. son una representación de las curvas de agregación para los ensayos hechos con el crudo descabezado.

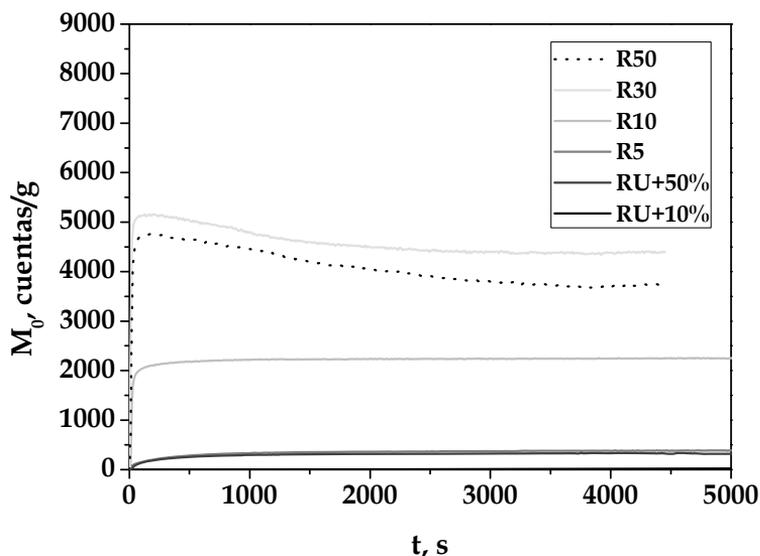


Figura VII.13. Curvas de agregación a 30 °C para el crudo D11-190 con n-heptano.

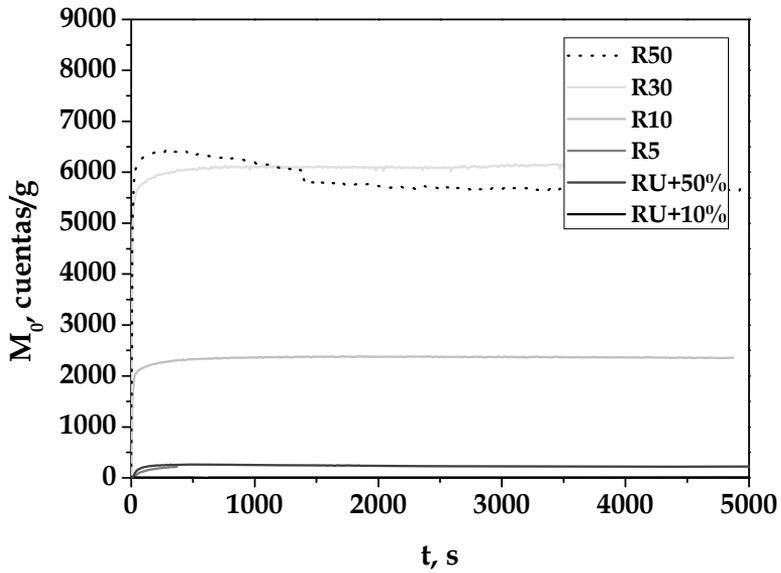


Figura VII.14. Curvas de agregación a 45 °C para el crudo D11-190 con n-heptano.

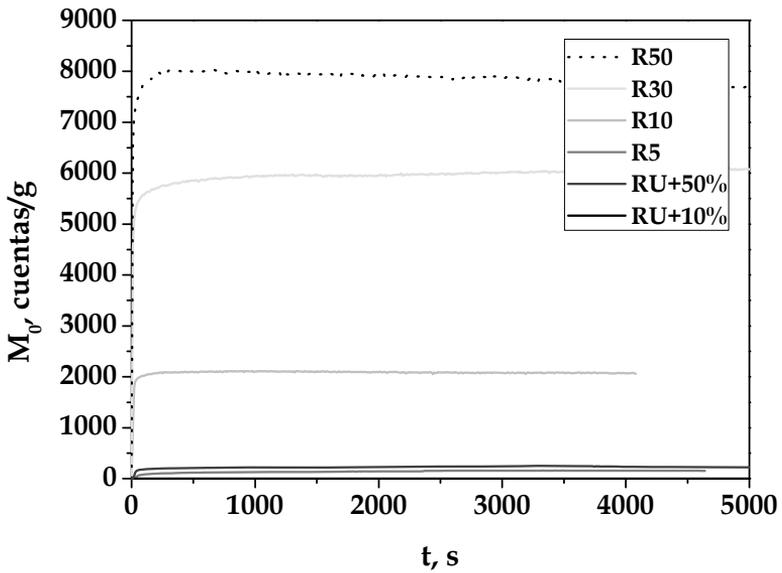


Figura VII.15. Curvas de agregación a 60 °C para el crudo D11-190 con n-heptano.

El descabezado del crudo llevaba, según lo expuesto en el apartado III, a mayores cantidades de asfaltenos inestabilizados para las mismas condiciones experimentales. Este efecto se hacía más acusado bien por un aumento de R, bien por un aumento de la temperatura. Esto se debe a que los asfaltenos proceden de un crudo estable al que se le eliminan unos pocos elementos inestabilizadores que tiene el crudo, insignificante frente a la cantidad de n-heptano usado. Por ello, el efecto es de concentración de asfaltenos. La cantidad de elementos ligeros eliminados en este crudo es de un 8,34 %, suficiente para justificar el efecto de concentración.

A relaciones y temperaturas bajas parece que hay efectos de concentración local muy marcados, pero pueden ser también efectos indeseados debidos a que este crudo, a baja temperatura, puede tener un contenido en ceras significativo y que es medible en el FBRLM. A altas temperaturas este efecto desaparece totalmente porque se supera la WDT y las ceras se funden en su totalidad pasando a la fase líquida nuevamente.

Tal y como se había comentado para el crudo anterior, éste es más pesado, por lo que la cantidad en cuentas precipitada es inferior a la del crudo D03, más ligero. Esto se debe también a su naturaleza nafténica y a su mayor contenido en compuestos aromáticos y resinas determinadas mediante el análisis S. A. R. A., que refuerza la estabilidad de los asfaltenos que contiene.

2.4. DTPs del crudo D11.

Las Figuras VII.16. y 17 muestran los resultados de las DTPs para el crudo D11 y su corte de destilación 190+.

Para el crudo D11, tal y como se esperaba, a medida que aumenta el tiempo, también lo hace el tamaño de la distribución. Esto es lógico puesto que los tiempos más cercanos a la adición del n-heptano se corresponden con la parte creciente de la cinética de agregación, mientras que los tiempos mayores lo hacen con la zona de estabilización de esta.

Por otro lado, es también importante comentar el efecto producido por la temperatura. La distribución de tamaño de partícula aumenta del mismo modo que

lo hace la temperatura a la cual se realiza el experimento. Este fenómeno tiene concordancia con lo comentado en las representaciones de la cinética de agregación, ya que las resinas abandonan en mayor medida la superficie de los asfaltenos, dejando huecos libres para la interacción entre moléculas de asfaltenos que tienden a asociarse y precipitar.

Por último, es importante comentar que, para todas las temperaturas, existe la tendencia a medida que transcurre el tiempo del experimento a desplazarse el máximo de la distribución hacia tamaños de partícula más pequeños. Además, en todas ellas, la distribución pierde partículas de mayor tamaño (10-11 μm). Ambos efectos están justificados por el hecho de que, las partículas de mayor tamaño evolucionan hacia partículas más pequeñas por efectos de concentración local, dado que al añadir el precipitante se genera una sobresaturación local que hace que se formen agregados de gran tamaño que se disgregan al homogeneizarse la muestra. Dicha homogenización es más dificultosa para la muestra del crudo D11, debido a su mayor viscosidad.

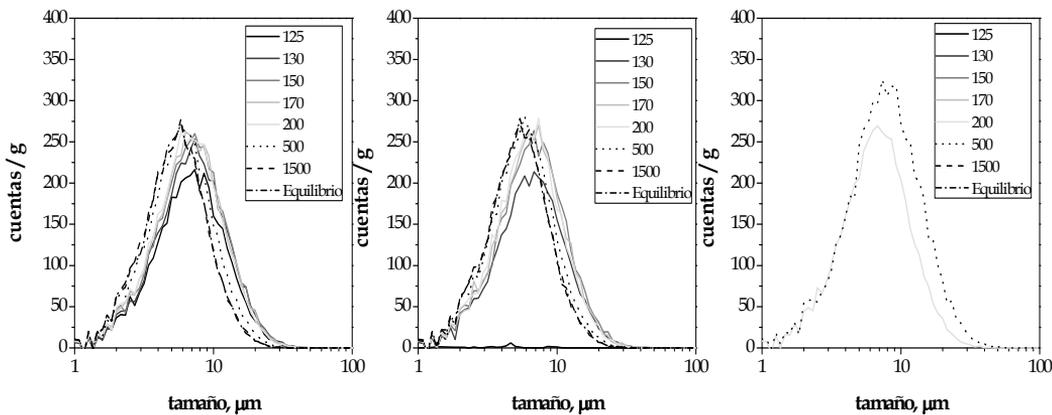


Figura VII.16. DTPs para el crudo D11 con n-C₇: a) T=30 °C; b) T=45 °C; c) T=60 °C.

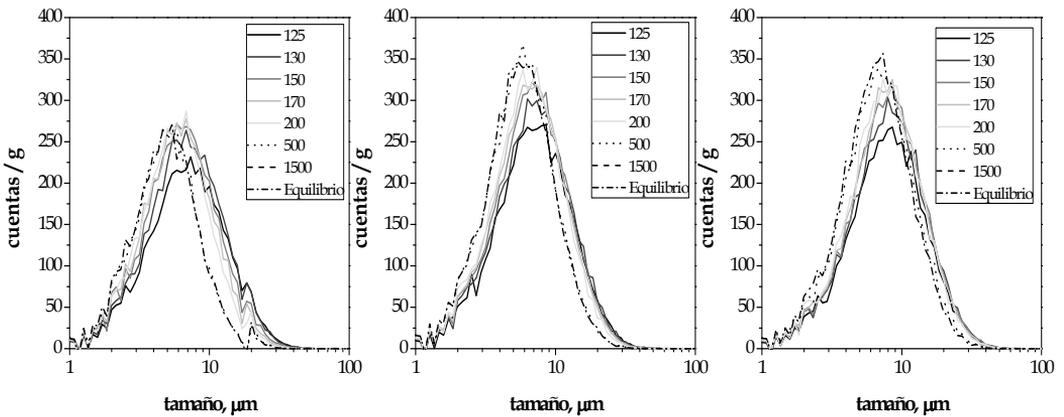


Figura VII.17. DTPs para el crudo D11-190 con n-C₇: a) T=30 °C; b) T=45 °C; c) T=60 °C.

Para el corte D11-190, la distribución de tamaño de partícula crece al aumentar la temperatura del experimento. En este caso esa variación es más evidente que para el crudo origen. Es importante comentar un hecho que ocurre en ambas muestras, siendo más patente en el residuo. La distribución de tamaños de partículas es más ancha a menores temperaturas. Esto es debido principalmente, a que, a menores temperaturas, la cantidad de resina que se encuentra en los agregados de asfaltenos es mayor que a temperaturas más elevadas, donde se mantienen disueltas.

A medida que transcurre el tiempo del experimento, las DTPs se desplazan hacia valores más pequeños de partículas, aunque de una forma menos evidente que para el crudo D11. En este caso, también se pierden parte de las partículas de mayor tamaño que se transforman en sólidos más pequeños y que provocan un ensanchamiento de la distribución como consecuencia de la agitación a la que se somete a la mezcla de crudo y disolvente.

De la comparativa del crudo y su corte de destilación se pueden extraer varias conclusiones. En lo que respecta a la cantidad de asfaltenos, la distribución de tamaños de partículas es mayor en el caso del residuo que en el crudo origen. Esto es consecuencia de la mayor anchura y altura de la distribución, por lo que los asfaltenos precipitados son de un intervalo de tamaños mayor y precipitan en mayor

cantidad. Este comportamiento era de esperar puesto que las DTPs y la cinética de agregación están relacionadas, por lo que su comportamiento debe de ser el mismo.

Otra diferencia entre ambas muestras es que el máximo de las DTPs está más desplazado hacia tamaños mayores en el caso del residuo que en el caso del crudo D11. Esto se debe a que, puesto que la ausencia de volátiles estabiliza los asfaltenos, los agregados que precipitan por la acción del n-heptano deben ser de mayor tamaño. Esto es lo que ocurre en el caso del residuo que es el crudo que carece de componentes volátiles.

Para una mejor visualización del efecto de la temperatura, se muestra la Figura VII.18. En ella se representa, para un tiempo de análisis fijado en 150 s y para una relación de 30 mL/g, las DTPs para cada temperatura experimental.

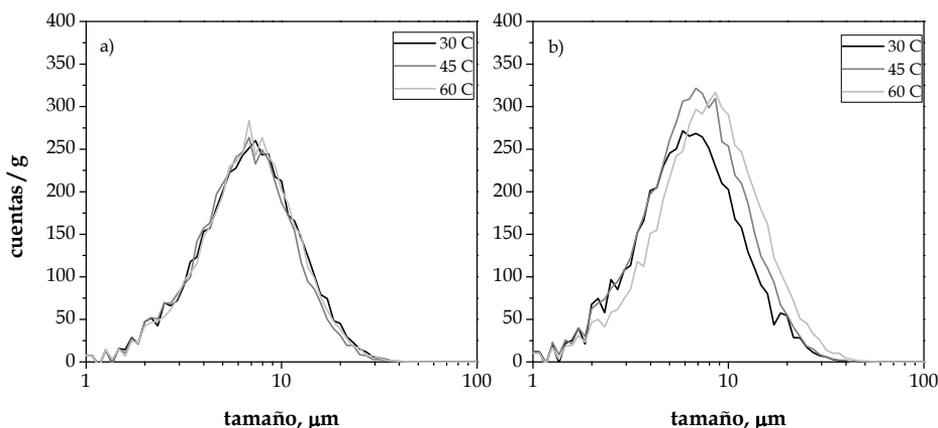


Figura VII.18. DTPs a 150 s y R = 30 mL / g para la muestra: a) D11, b) D11-190.

El residuo es más sensible a la variación de la temperatura, ya que las distribuciones aumentan en intensidad con el aumento de la temperatura.

El crudo D11 presenta una mayor cantidad de asfaltenos a 150 s, lo que indica que su velocidad de agregación es más rápida por la mayor inestabilidad de esta muestra. Del mismo modo, también se puede apreciar como la velocidad de agregación es más rápida para el residuo a medida que la temperatura aumenta, ya que las resinas se eliminan de forma más efectiva de la superficie de los asfaltenos.

Otra diferencia apreciable entre ambas muestras es que, para el residuo, la distribución de tamaños de partículas se desplaza hacia tamaños más grandes a medida que la temperatura crece, indicando agregados de mayor tamaño probablemente por efecto de la separación resinas/asfaltenos.

En la Figura VII.19. se muestra el efecto de la ratio disolvente/carga en las DTPs. En este caso, se mantienen fijas la temperatura, en 60 °C y el tiempo en 120 s.

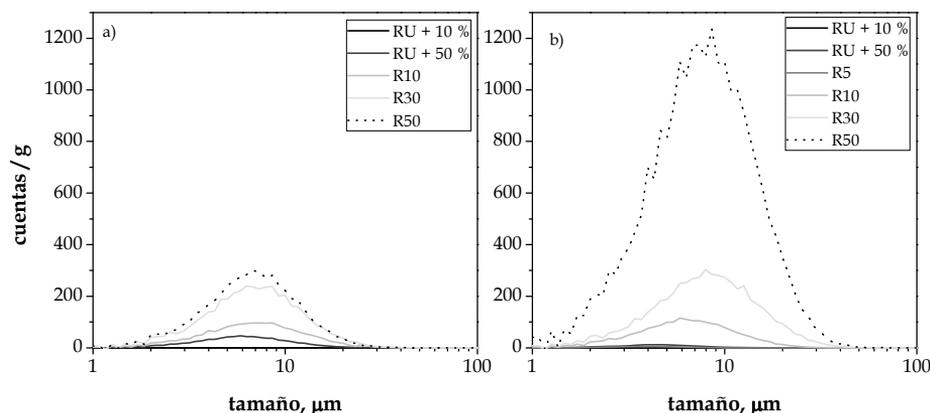


Figura VII.19. DTPs a 120 s y 60 °C para la muestra: a) D11; b) D11-190.

En ambos casos un aumento de precipitante conlleva un aumento en la cantidad de sólidos formados, debido a la mayor sobresaturación de la mezcla y la mayor inestabilización del par resinas/asfaltenos. En la Figura VII.19 b), se observa de forma muy clara como, para el residuo, un aumento en el valor de R, supone un desplazamiento en la DTPs hacia valores mayores (agregado de mayor tamaño) y en mayor cantidad. Como se ha visto también previamente, la estabilidad de los sólidos en el crudo sin volátiles es superior y, por ello, también lo es el tamaño en el que son capaces de agregarse.

En ambas muestras (crudo y corte) la anchura de pico aumenta a medida que la relación disolvente carga aumenta. Esto se debe a que la cantidad de precipitante en el medio es mayor, con lo cual, la fracción de asfaltenos desestabilizados también lo es.

De los datos mostrados en la Figura VII.19., también se observan las diferencias entre los valores de las DTPs para el crudo y su corte. Para todo valor de R, se obtienen agregados de tamaños similares en el residuo que en el crudo. La única diferencia observable es que la polidispersidad del residuo es mayor que la del crudo origen por la mayor cantidad de agregados generados.

2.5. Estudio de los cortes pesados del crudo D11.

Para este estudio se han seleccionado 2 cortes pesados adicionales al 190+ empleado hasta ahora. Han sido el 370+ y el 565+, denominados a partir de aquí como muestra D11-370 y D11-565, respectivamente. Dichos cortes se han usado en el sistema FBRLM a temperatura ambiente y con diferentes relaciones n-heptano/crudo: 5, 10, 15, 20, 30, 50 y 100 mL/g. En la Figura VII.20. se observan los resultados de las curvas cinéticas de estos cortes. Los datos de las relaciones superiores a 30 mL / g no se muestran ya que, por el escaso contenido en asfaltenos que presenta este crudo, el efecto de dilución es demasiado importante.

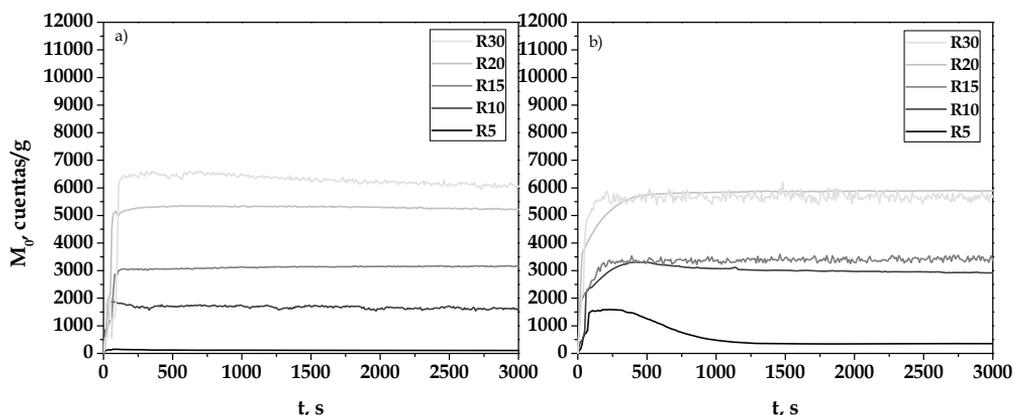


Figura VII.20. Curvas de agregación para las muestras: a) D11-370 y b) D11-565 a 30 °C.

Según se produce un aumento en la cantidad de precipitante, las curvas de agregación se van distanciando cada vez más entre ellas. El número de cuentas respecto de la masa de crudo (M_0) aumenta cuanto mayor es la cantidad de n-

heptano presente. Es decir, cuanto más lejos se está del umbral del crudo, éste se comporta de manera más inestable.

Comparando estos valores con los del crudo y el crudo descabezado a 190 °C, se puede determinar que la cantidad de sólidos formados es muy superior. El trabajo con el corte 565+ presenta el problema adicional de su alta viscosidad, que hace que los efectos locales de sobresaturación duren mucho en el tiempo por los problemas difusionales de la muestra.

Los resultados de las DTPs se presentan tan sólo para experimentos seleccionados, dado que las conclusiones son las mismas para todos los casos. De esta forma, en la Figura VII.21. se muestran los resultados para los experimentos con la muestra D11-370 para 60 minutos. Se puede observar como la DTP se desplaza cada vez a tamaños superiores al aumentar R. Como ya se ha comentado, esto tiene que ver con la desestabilización que se origina en la interacción resinas/asfaltenos de la muestra, que permite mejores y mayores interacciones, lo que se transforma en más cantidad de sólidos y de mayor tamaño.

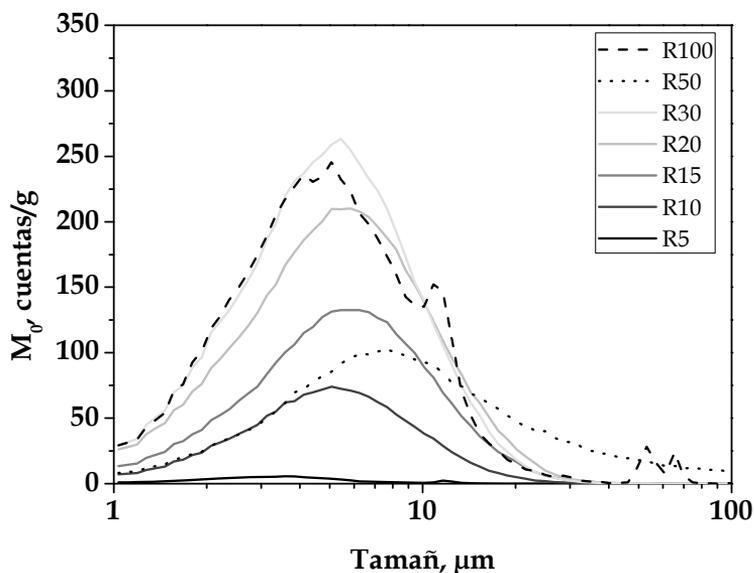


Figura VII.21. DTPs para la muestra D11-370 a 60 minutos.

Si se analizan la evolución temporal de la $R = 10 \text{ mL/g}$ para la misma muestra, se puede observar que, salvo para el tiempo inferior, las distribuciones son muy parecidas entre sí (Figura VII.22.). El único efecto que se produce es una ligera disminución de la cola de las partículas más grandes por efecto de la cizalla con el tiempo. Las diferencias entre el tiempo 0 y los posteriores se deben fundamentalmente al periodo de mezcla, que en estas muestras tan viscosas cobra una gran importancia.

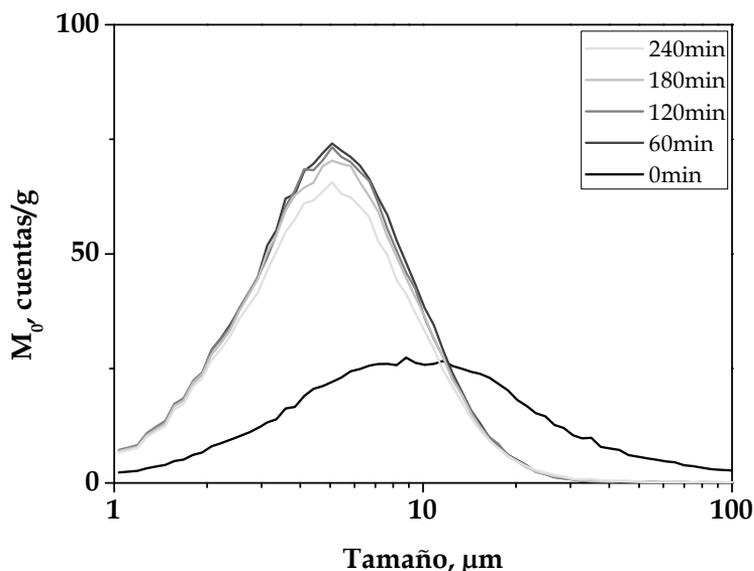


Figura VII.22. DTPs para la muestra D11-370, $R = 10 \text{ mL/g}$.

Si se analizan los resultados para todos los cortes de la muestra D11, con un mismo valor de R y de t , se puede determinar que, los máximos de la DTP, no se desplazan de forma significativa al aumentar el corte del crudo. Simplemente aumenta la cantidad de sólidos, lo que tiene que ver con el efecto de concentración que tiene lugar durante la destilación de las muestras. Los asfaltenos que se forman en todas las muestras son del mismo tipo y su naturaleza no se ve afectado por el corte más allá del corte 190^+ . Lo único que los afecta es la presencia de componentes

ligeros en el crudo, que por su naturaleza nafténica y su contenido en aromáticos, afectan a la estabilidad de los agregados pequeños de asfaltenos, aumentándola.

VIII. Estudio de la aditivación de crudos

VIII. Estudio de la aditivación de crudos

Este capítulo se centra en el estudio del efecto de la adición de diferentes tipos de aditivos en la estabilidad de los asfaltenos durante su proceso de agregación.

Para ello, primero se determinó qué tipo de compuestos en el crudo son los que afectan realmente a la estabilidad de los asfaltenos, para determinar, finalmente, si los aditivos comerciales tienen un efecto similar.

Al hablar de aditivos para la precipitación de asfaltenos, existen de dos tipos principalmente, cuyos efectos son totalmente diferentes:

- Aditivos antiagregantes: se sitúan en torno a las partículas de asfaltenos evitando su agregación, precipitación y deposición. Actúan antes de que ocurra la desestabilización desplazando el umbral o disminuyendo la velocidad de agregación.
- Aditivos dispersantes: se introducen en el interior de los agregados de asfaltenos una vez formados, dispersándolos a sus constituyentes más pequeños.

Por razones de confidencialidad, no se informó al grupo de investigación ni de la naturaleza ni de la función de los aditivos a estudiar. Por ello, se intentó identificar su mecanismo de actuación a partir de la experimentación realizada.

1. METODOLOGÍA

1.1. Ensayos de estabilidad mediante medidas de transmitancia.

Tal y como se mostraba en el Capítulo VI, se puede realizar un estudio de la estabilidad de las muestras de asfaltenos a partir de medidas de transmitancia siguiendo la norma estándar ASTM D-7061. De esta forma, se puede determinar el

NS, que proporciona indicaciones acerca de la estabilidad de los asfaltenos contenidos en un crudo de petróleo.

1.2. Medida de la reflexión de un haz de luz láser focalizado.

Se ha empleado el mismo equipo (FBRM LASENTEC con la sonda S400A) e instalación experimental explicadas en el Capítulo VI.

Además, se han empleado los siguientes materiales y reactivos:

a) Reactivos:

- a.1.- n-Pentano, grado reactivo.
- a.2.- n-Heptano, grado reactivo.
- a.3.- Tolueno, grado reactivo.
- a.4.- Acetona, grado síntesis.
- a.5.- α -metil naftaleno.
- a.6.- Aditivos comerciales: AA32 y AA36.

b) Material de vidrio y equipos:

- b.1.- Balanza analítica de precisión 0,1 mg.
- b.2.- Vasos de precipitados de 250 mL.
- b.3.- Desecador de vidrio.
- b.4.- Estufa de vacío con temperatura (intervalo desde ambiente a 200 °C) y presión (desde atmosférica a 40 mbar) controladas.
- b.5.- Resto del material descrito en el Capítulo III para el procedimiento de aislamiento de los asfaltenos contenidos en un crudo de petróleo.
- b.6.- Microjeringas de 10 μ L de volumen máximo.

c) *Procedimiento:*

Se ha desarrollado un método para determinar la acción de los aditivos añadidos a la muestra de crudo y que surge como una variación del *Método Cinética*, descrito en el apartado VII.

La única diferencia a nivel experimental consiste en que, una vez se ha introducido el crudo en el reactor de vidrio, se añade una cantidad de aditivo con microjeringa que permita alcanzar la concentración deseada en la muestra entre 25 y 100 ppm en masa. La muestra se estabiliza en el sistema cerrado a la temperatura del ensayo durante 60 minutos en agitación a 400 r.p.m.

A continuación, se añade de una sola vez y rápidamente el precipitante (n-heptano) para alcanzar el valor de R deseado.

El experimento finaliza una vez las curvas cinéticas alcancen el estado estacionario (asíntota horizontal), que indica que no hay una variación neta del número de cuerdas formadas. A continuación, la muestra se recupera y se filtra en un sistema como el descrito en el Capítulo III para el procedimiento de precipitación de A-Cx (Figura III.1.). A continuación, la muestra se lava y extrae con tolueno para recuperar los asfaltenos formados, realizar un balance de materia y poder caracterizarlos en caso de ser necesario.

2. Resultados y discusión.

2.1. Estabilidad de los A-C7 dopados.

2.1.1. Efecto de las resinas en la estabilidad de los A-C7.

Tal y como se ha comentado en apartados anteriores, la estabilidad de los asfaltenos en el seno de un crudo de petróleo suele relacionarse con el contenido en resinas y su posición en torno a las moléculas de asfaltenos. Con la intención de aclarar este punto, y de comparar la acción de las resinas con la de los aditivos

comerciales, se ha realizado un estudio de la estabilidad de los asfaltenos de los crudos D11 y CS al adicionar cantidades conocidas de resinas del propio crudo.

Las resinas se han obtenido como los sólidos C5-C7, es decir, como aquellos sólidos que son solubles en n-heptano, pero que precipitan al añadir a los maltenos C7 del Capítulo III, una cantidad conocida de n-pentano.

Estos sólidos se han añadido en cantidades significativas, que oscilan entre el 5 y el 20 % en masa para determinar de esta forma si varía el poder solvente de los maltenos sobre los asfaltenos de los crudos. En la Figura VIII.1. se muestran los resultados de los experimentos de estabilidad usando un equipo Turbiscan para los crudos D11 y CS.

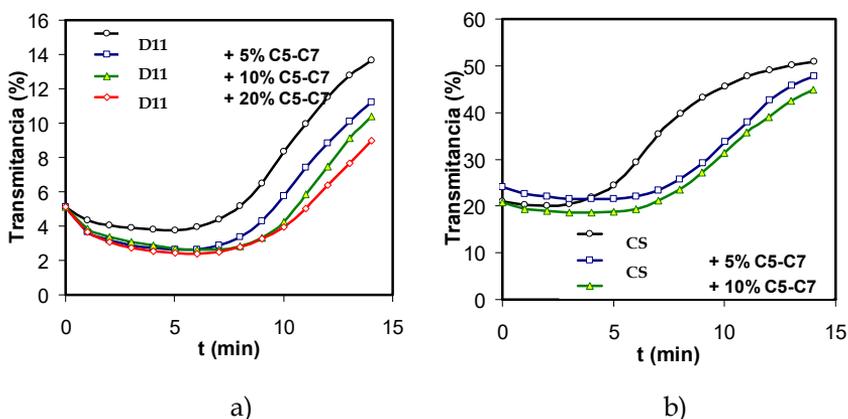


Figura VIII.1. Resultados de los experimentos de estabilidad por ASTM D-7061. a) Crudo D11 + C5-C7 fracción; b) Crudo CS + C5-C7 fracción.

La transmitancia de las muestras aditivadas varía de forma menos significativa que las de los crudos no aditivados, indicando una mayor estabilidad de los agregados de asfaltenos. Además, los valores de transmitancia son muy superiores para el crudo CS, indicando la mayor inestabilidad de los asfaltenos de este crudo.

Por lo tanto, existe un efecto medible de las resinas contenidas en el crudo en la estabilidad de los asfaltenos. Este efecto se esperaba que fuese algo mayor en el crudo inestable, indicando mayores diferencias entre el tamaño de los agregados formados en presencia o ausencia de resinas.

2.1.1. Efecto de los diaromáticos en la estabilidad de los A-C7.

Para comprobar si el efecto de los aditivos es similar al de añadir un compuesto diaromático que emule a una resina, se han realizado estos mismos ensayos adicionando α -metilnaftaleno (α MN) en las mismas concentraciones usadas para los sólidos C5-C7. En la Figura VIII.2. se muestran los resultados para ambos crudos.

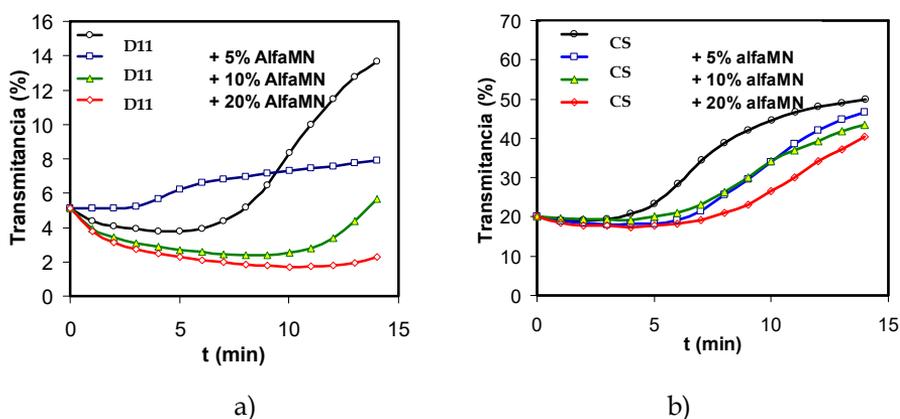


Figura VIII.2. Resultados de los experimentos de estabilidad por ASTM D-7061. a) Crudo D11 + α MN; b) Crudo CS + α MN.

Se puede observar que la variación en la transmitancia para el crudo D11 es mayor que en el caso de la muestra dopada, indicando que es más inestable. Para el crudo CS ocurre lo mismo, pero los cambios son menos significativos. Esto puede deberse a que los asfaltenos del crudo CS son muy inestables y el diaromático no contribuye a su estabilización. Sin embargo, en el caso del crudo estable D11, la adición del α MN contribuye de forma muy significativa a la estabilización. Como ocurre siempre al comparar estas dos muestras, el valor de la transmitancia es muy superior para el crudo CS, que es el más inestable.

2.1.2. Comparación.

Si se realiza la comparación de los NS calculados a partir de los ensayos con las resinas y el α MN, se puede determinar que, según los resultados de la Tabla VIII.1., mayores cantidades de dopante conllevan mayores reducciones del NS.

Por ello, en ambos casos se aumenta la estabilidad de los asfaltenos al añadir la resina o un compuesto con una estructura química similar. El crudo D11 es claramente estable de partida, pero la adición de estos compuestos aumenta de una forma más significativa la estabilidad. El crudo CS es inestable de partida, pero con la adición de la resina o el α MN, se vuelve algo más estable, entrando en la región intermedia entre los asfaltenos inestables y estables. Es necesario un 20 % de α MN para estabilizar los asfaltenos del crudo CS de una manera clara. Sin embargo, una adición del 5% es suficiente en el crudo D11, sirviendo también la adición de resinas. Esto manifiesta una vez más la mayor estabilidad del crudo D11.

El efecto de la resina en la estabilización de los asfaltenos es inferior al del diaromático para ambos crudos, especialmente para el crudo estable, con lo cual no es un compuesto universal para emular el comportamiento de las resinas, si no que serviría para este propósito solo para crudos parafínicos con asfaltenos inestables, como es el caso del crudo CS.

Tabla VIII.1. NS mediante experimentos de Turbiscan dopando los crudos con resinas C5-C7 o α MN.

Crudo D11			Crudo CS		
% Adición	NS α MN	S _{C5-C7}	% Adición	NS α MN	S _{C5-C7}
0	3,6	3,6	0	12,0	12,0
5	1,0	2,6	5	11,6	9,9
10	1,1	2,3	10	9,9	9,9
20	1,1	2,2	20	8,5	-

Al observar estos resultados, queda claro que el medio que rodea a los asfaltenos influye de forma clave en su estabilidad. Deben usarse compuestos con

estructuras similares a las resinas naturales del crudo para favorecer la estabilidad de los asfaltenos de los crudos inestables.

A la vista de la diferencia de resultados para ambos crudos y de la distinta influencia de la adición de la misma cantidad de resinas (disminución de una 27,7% del NS para el crudo D11 y de un 17,5% para el crudo CS con la adición de una 5 % de resinas), se confirma que, como dicen Subodhesen y col. (1999), la estabilidad de los asfaltenos no puede predecirse teniendo sólo en cuenta la relación resina/asfaleno, ya que la estabilidad se encuentra fuertemente influida por el índice coloidal y el porcentaje de heteroátomos presentes en la muestra. El índice coloidal es la relación entre los constituyentes dispersos (aromáticos y resinas) y los constituyentes floculados (saturados más asfaltenos).

Al aumentar este índice existe mayor número de asfaltenos peptizados y por tanto más estables. Además, la presencia de heteroátomos en el crudo aumenta la fuerza del enlace resina-asfaleno, dificultando la precipitación. En este caso, el crudo D11 es un crudo con un índice coloidal de 1,03 y el crudo CS tiene un índice de 0,76, claramente inferior. Por este motivo, se considera un crudo estable al crudo D11 y un crudo inestable al CS.

Por último, se ha realizado una prueba para ver el tipo de aditivo que sería el α MN en base a su comportamiento frente al tamaño de los agregados formados en su presencia o en su ausencia.

Para ello, se ha medido la DTP del crudo sin α MN al añadir n-heptano para lograr una R de 30 mL/g y se ha comparado su valor con el obtenido en las mismas condiciones experimentales para la DTP, pero tras haber añadido al crudo un 20 % de α MN. Los resultados se muestran en la Figura VIII.3.

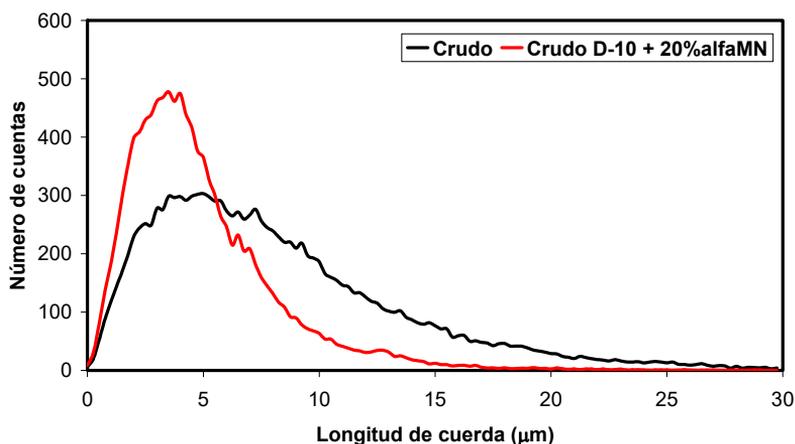


Figura VIII.3. DTPs para el crudo D11 y el crudo D11 dopado + 20% de alfa metilnaftaleno.

La DTP se desplaza a valores inferiores de agregados, lo que indica una estabilización de los asfaltenos, que tiene más dificultada su agregación. La cantidad de asfaltenos agregados, determinada como el área bajo ambas DTPs, no se va modificada, como es lógico, ya que el α MN tan solo afecta a la forma de agregarse, no a la cantidad de compuestos en la mezcla.

2.2. Aditivos.

2.2.1. Aditivación del crudo D11.

2.2.1.1. Umbrales

La Tabla VIII.2. recoge los valores de los umbrales determinados mediante la técnica FBLRM (*Método Umbral*) para muestras del crudo D11 dopados con entre 25 y 100 ppm de los aditivos AA32 y AA36. Se han ensayado 3 temperaturas: 30, 45 y 60 °C. Se puede observar como los valores de umbral determinados son muy cercanos entre sí para todos los casos. Comparativamente con el valor de umbral sin aditivo, los valores al añadir esta sustancia son algo inferiores para la mayoría de los casos, pero dentro del error de la técnica que se ha estimado en el 10 % del valor umbral sin aditivar.

Tabla VIII.2. Datos de umbral para las muestras aditivadas del crudo D11.

T (°C)	Aditivo (ppm)	R (mL n-C7 / g crudo)	
		Aditivo A32	Aditivo A36
30	0	4,18	
	25	4,18	4,07
	50	4,29	3,96
	100	3,96	4,07
45	0	5,06	
	25	4,84	4,95
	50	4,84	4,95
	100	4,29	4,73
60	0	4,95	
	25	4,84	4,73
	50	4,73	4,84
	100	4,95	4,84

El umbral aumenta con la temperatura, indicando una mayor estabilidad de los asfaltenos al aumentar dicha temperatura. Esto puede ser debido a que a bajas temperaturas puede producirse de forma conjunta la agregación de asfaltenos y ceras, tal y como se veía en el capítulo VI. Las ceras formadas a temperaturas inferiores a la WAT actúan como núcleos de agregación de los asfaltenos, ayudando a su agregación. Otro fenómeno que explicaría este tipo de comportamiento es una disgregación más importante de los asfaltenos al aumentar la temperatura, ya que se aumenta la distancia entre las moléculas que constituyen los agregados de asfaltenos. En esta situación los aditivos se pueden situar entre las moléculas de asfaltenos, forzando su separación en partículas de menor tamaño que no son capaces de agregarse y precipitar.

2.2.1.2. Curvas de agregación

Debido a la poca información que se obtiene del umbral, se realiza un estudio cinético a diferentes valores de R. Para ello, se adiciona de forma directa a una masa de crudo las siguientes R: $R_{UMBRAL}+10\%$, 10, 30 y 50 mL/g. Los resultados de este nuevo estudio se recogen en las Tablas VIII.3. y VIII.4. Se representan los valores del momento de orden cero máximos ($M_{0, \text{máx}}$) para cada curva cinética y, como en casos anteriores, también se muestra el porcentaje de A-C7 recuperados tras los ensayos mediante el método recogido en el Capítulo III.

Tabla VIII.3. Parámetros del estudio de las curvas de agregación para el crudo D11 con el aditivo AA32.

Condiciones	R, mL n-C ₇ /g crudo	$M_{0, \text{máx}}$, cuentas g ⁻¹ Exp	A-C7, % p/p
30 °C 25 ppm	4,18	15,13	0,39
	10	333,8	1,44
	30	1.114	2,17
	50	1.402	2,11
30 °C 50 ppm	3,96	7,74	0,37
	4,29	15,14	0,45
	5	25,68	0,55
	10	261,9	1,65
	20	700,4	2,08
	30	1.010	1,62
30 °C 100 ppm	50	1.128	1,85
	3,96	7,88	0,33
	10	232,5	1,49
	30	1.019	2,03
45 °C 25 ppm	50	1.079	2,03
	4,84	18,97	0,48
	10	250,8	1,15
	30	1.174	1,85
	50	1.537	2,06

Tabla VIII.3. Parámetros del estudio de las curvas de agregación para el crudo D11 con el aditivo AA32.

Condiciones	R,	M _{0,max} ,	A-C7,
	mL n-C ₇ /g crudo	cuentas g ⁻¹ Exp	% p/p
45 °C 50 ppm	4,84	3,26	0,41
	10	244,3	1,35
	30	1.031	1,83
	50	1.444	2,31
45 °C 100 ppm	4,29	1,62	0,31
	10	222,0	1,41
	30	894,1	1,84
	50	1.243	1,75
60 °C 25 ppm	4,84	9,55	0,49
	10	225,2	1,10
	30	932,5	2,15
	50	1.721	1,99
60 °C 50 ppm	4,73	5,71	0,30
	10	218,1	1,40
	30	919,3	2,22
	50	1.845	2,02
60 °C 100 ppm	4,95	9,86	0,41
	10	240,3	1,43
	30	716,2	1,90
	50	1.768	1,71

Tabla VIII.4. Parámetros del estudio de las curvas de agregación para el crudo D11 con el aditivo AA36.

Condiciones	R,	M _{0,max} ,	A-C7,
	mL n-C ₇ /g crudo	cuentas g ⁻¹ Exp	% p/p
30 °C	4,07	10,54	0,31
25 ppm	10	235,9	1,55
	30	1.177	2,11

Tabla VIII.4. Parámetros del estudio de las curvas de agregación para el crudo D11 con el aditivo AA36.

Condiciones	R, mL n-C ₇ /g crudo	M _{0,max} , cuentas g ⁻¹ Exp	A-C ₇ , % p/p
30 °C 50 ppm	50	1.161	2,29
	3,96	6,81	0,26
	10	230,4	1,63
	30	825,1	-
30 °C 100 ppm	50	879,7	-
	4,07	8,18	0,34
	10	231,6	-
	30	889,0	2,11
45 °C 25 ppm	50	1.097	-
	4,95	21,61	0,60
	10	247,6	1,03
	30	1.038	1,58
45 °C 50 ppm	50	1.371	2,07
	4,95	11,52	-
	10	272,6	1,52
	30	954,6	2,02
45 °C 100 ppm	50	1.231	1,98
	4,73	13,37	0,35
	10	162,4	1,38
	30	1.113	1,70
60 °C 25 ppm	50	1.266	2,00
	4,73	14,69	0,37
	10	266,6	1,19
	30	921,4	1,96
60 °C 50 ppm	50	1.630	1,70
	4,84	5,72	-
	10	221,2	1,45
	30	854,0	1,86
60 °C	50	1.568	2,06
60 °C	4,84	14,44	0,25

Tabla VIII.4. Parámetros del estudio de las curvas de agregación para el crudo D11 con el aditivo AA36.

Condiciones	R,	M _{0,max} ,	A-C7,
	mL n-C ₇ /g crudo	cuentas g ⁻¹ Exp	% p/p
100 ppm	10	237,9	1,44
	30	891,4	1,78
	50	1.836	1,99

En lo que se refiere al efecto de R, al aumentar también lo hacen el número máximo de partículas agregadas, así como la cantidad de sólidos formados. Evidentemente, cuanto mayor sea el porcentaje de precipitante en la mezcla, mayor será la separación en los agregados resina/asfalteno y en los aditivo/asfalteno, por lo que el número de partículas agregadas aumenta. Además, al aumentar la relación se produce una disminución de la viscosidad de la mezcla, ofreciendo una menor resistencia al movimiento de las partículas en el medio y facilitando su puesta en contacto, mejorando por tanto la agregación.

Para el mismo aditivo, parece que para cada temperatura se produce una disminución en la cantidad de agregados formados al aumentar la dosificación del aditivo. Si se analizan los datos en función de la temperatura, un aumento en la temperatura conlleva una menor cantidad de agregados medidos en el equipo FBRLM. Este efecto ya se explicó previamente (Nakhli y col., 1999).

Comparando los resultados para ambos aditivos, se puede concluir que el aditivo AA36 presenta un mayor efecto en la disminución del número de agregados, aunque no hay grandes diferencias en el comportamiento de ambos aditivos.

A la vista de los resultados medidos hasta el momento para los aditivos, y usando el crudo D11, se puede concluir que: no se produce una variación clara en el umbral de precipitación, sin embargo, sí parece haber cambios en la cantidad de agregados formados siendo inferior a mayor dosificación del aditivo, por lo que el efecto para los aditivos AA32 y AA36 parece ser dispersante, no antiagregante.

2.2.1.3. Efecto de R

En la Figura VIII.4. se muestran los resultados de las curvas de agregación para el crudo D11 con 50 ppm de aditivo AA32, a 30 °C y para los diversos valores de R estudiados. Se puede observar como el aumento en la cantidad de agregante añadido conduce a estabilizaciones más tempranas en la cantidad de agregados formados. El efecto en la sobresaturación de n-heptano para altos valores de R es muy acusado, ya que se produce, durante su adición, una disminución muy brusca de la viscosidad. Se favorece de esta forma un contacto muy rápido entre los asfaltenos desestabilizados que lleva a una formación casi inmediata de los agregados.

Además, aumentos de R llevan a la agregación en mayor cantidad de los asfaltenos. No obstante, el valor de R tiene una tendencia asintótica y, a partir de un determinado valor, es imposible que se agreguen más asfaltenos. La Figura VIII.5. muestra la representación del porcentaje de A-C7 precipitados frente al máximo número de agregados. Se observa como a partir de un valor en torno al 1,75 % de asfaltenos, ya no se produce la precipitación de más cantidad de asfaltenos, sino que los que hay en el medio cambian su tamaño y se disgregan, por lo que aumenta el valor de M_0 a % de A-C7 constantes.

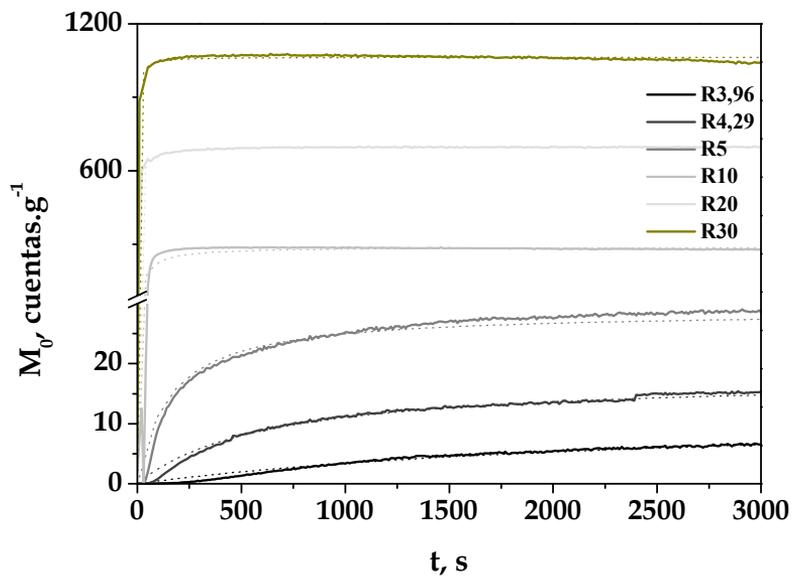


Figura VIII.4. Efecto de R para el crudo D11, 30°C y 50 ppm del aditivo AA32.

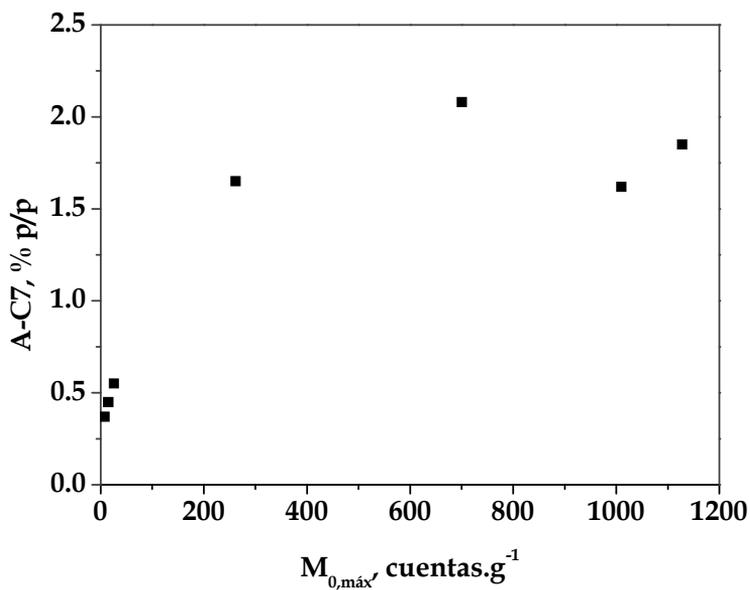


Figura VIII.5. Relación $M_{0,máx}$ y % A-C7. Crudo D11, aditivo AA32, 30 °C, 50 ppm.

En la Figura VIII.6. se muestra la distribución de partículas de cada uno de los experimentos de la serie representada en la Figura VIII.5. Al aumentar la R, la distribución cada vez es más definida y predominan cada vez los agregados de mayor tamaño hasta una R de 20 mL/g. Más allá de este valor, vuelven a cobrar más importancia partículas algo más pequeñas. De esta forma se concluye que la zona más importante del estudio de aseguramiento de flujo de asfaltenos es el umbral de precipitación, ya que es donde se forman los agregados de menor tamaño. Estos agregados tienen una mayor probabilidad de quedar atrapados o adheridos a las rugosidades, bien de la roca, de las tuberías o cualquier otro elemento, siendo por tanto los precursores de la formación de deposiciones de asfaltenos que pueden llegar a obstruir totalmente poros o tuberías.

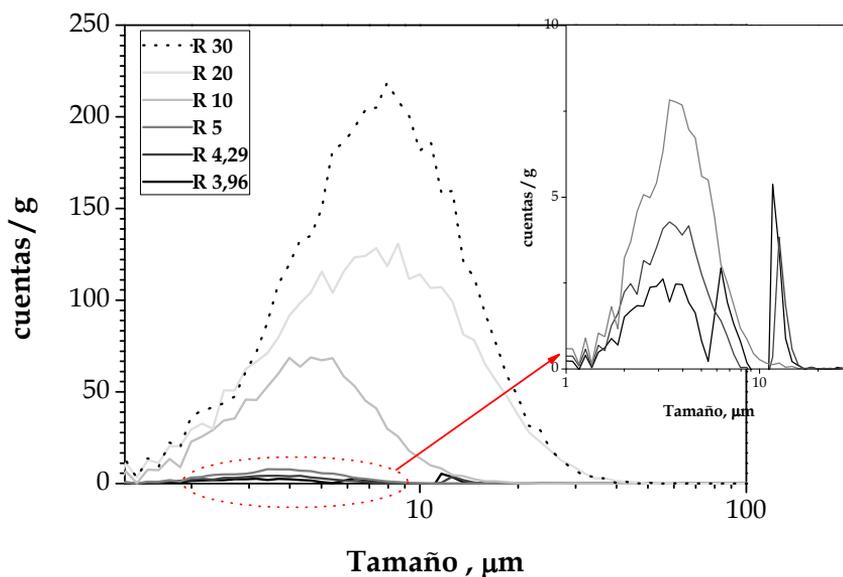


Figura VIII.6. DTPs para el crudo D11, aditivo AA32, 30 °C, 50 ppm.

2.2.1.4. Efecto de la dosificación de aditivo

La Figura VIII.7 muestra los resultados de las curvas cinéticas normalizadas para el crudo D11 a 30 °C y aditivado con AA32. Se han seleccionado las curvas de agregación más cercanas al umbral para poder observar mejor los efectos cinéticos, ya que son las que presentan una agregación más lenta. Como es de esperar, al aumentar la concentración de aditivo la cantidad de agregados es menor para un mismo tiempo de la curva, puesto que el aditivo aumenta la estabilidad de las partículas de asfaltenos. Se observa un efecto cinético en la agregación de asfaltenos, que es más lenta con una mayor cantidad de aditivo. Cabe destacar que, aunque no todos los experimentos están realizados con la misma R de n-heptano, ya que era función de la determinada experimentalmente (3,6; 3,8; 3,6; y 3,6 respectivamente para 0, 25, 50 y 100 ppm), la sobresaturación en todos los casos es del 10 % sobre el valor umbral.

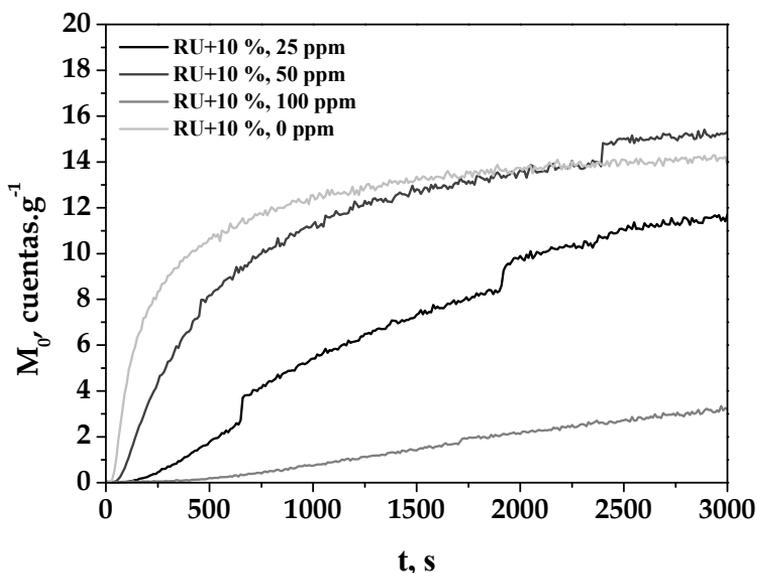


Figura VIII.7. Efecto de la concentración de aditivo AA32 para el crudo D11 a 30 °C y relación umbral + 10 %.

En la Figura VIII.7., se representan las curvas de agregación para el crudo D11 aditivado en el umbral. En la Figura VIII.8. aparecen las DTPs para estas curvas. Cuando se han agregado todos los sólidos posibles en cada experimento, la DTP es más estrecha, menos polidispersa y presenta una mayor intensidad, lo que indica que el efecto de estos aditivos en la estabilización de los asfaltenos es dispersante, dado que aumentan la cantidad de agregados sin aumentar su masa y centrando las DTPs.

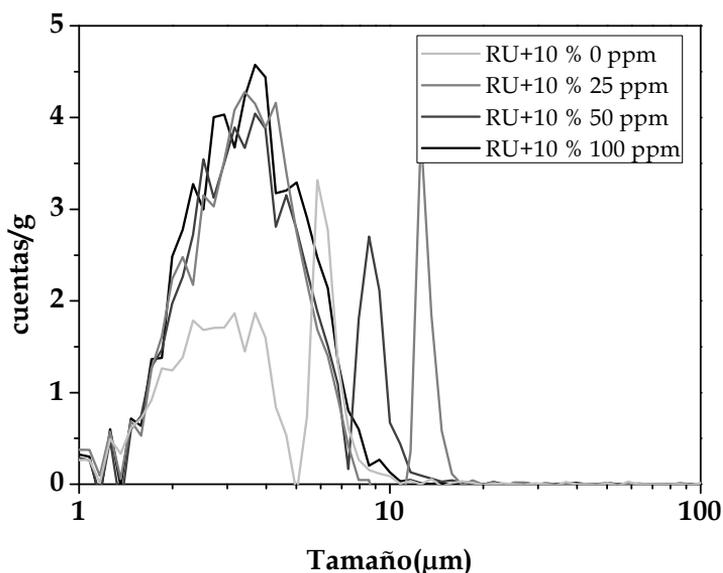


Figura VIII.8. DTPs para el crudo D11 a 30 °C, R umbral + 10 % en estado estacionario. Aditivo AA32.

2.2.1.5. Efecto de la temperatura

En primer lugar, hay que tener en cuenta que el efecto de la temperatura varía dos parámetros fundamentales en el crudo, como la viscosidad y la fuerza de interacción resina o aditivo/asfaleno.

También hay que tener en cuenta que los aditivos empleados no son totalmente puros, si no que se trata de principios activos disueltos. El disolvente suele ser

fácilmente miscible en el crudo. A presión atmosférica se pierde con relativa facilidad (45°C).

Por lo tanto, un aumento de la temperatura produce una caída de la viscosidad y, como se mencionó anteriormente, cuanto menor es la viscosidad, más fácil es que las partículas asfálticas se pongan en contacto para formar agregados puesto que tiene mayor libertad de movimiento.

Por último, se ha de tener en cuenta que la agregación se ve más favorecida a bajas temperaturas, ya que al igual que ocurre en los procesos de cristalización, la tendencia a formar agregados es mayor cuanto menor sea la temperatura, incluso si la temperatura aumentase lo suficiente, los agregados tenderían a disociarse en agregados más pequeños y estables.

Por todo ello, si se observa la Figura VIII.9., se determina que la velocidad de agregación aumenta con la temperatura. En contraposición, la cantidad de asfaltenos precipitados disminuye con la temperatura. A 45°C y a 60°C los valores son iguales. El aumento de la temperatura favorece el contacto de los asfaltenos por una disminución de la viscosidad, lo que hace que se agreguen a una mayor velocidad, confirmando lo anteriormente expuesto. Sin embargo, la cantidad de ellos formada es más pequeña, dado que los efectos termodinámicos impiden su agregación. La presencia de aditivos aumenta estos efectos.

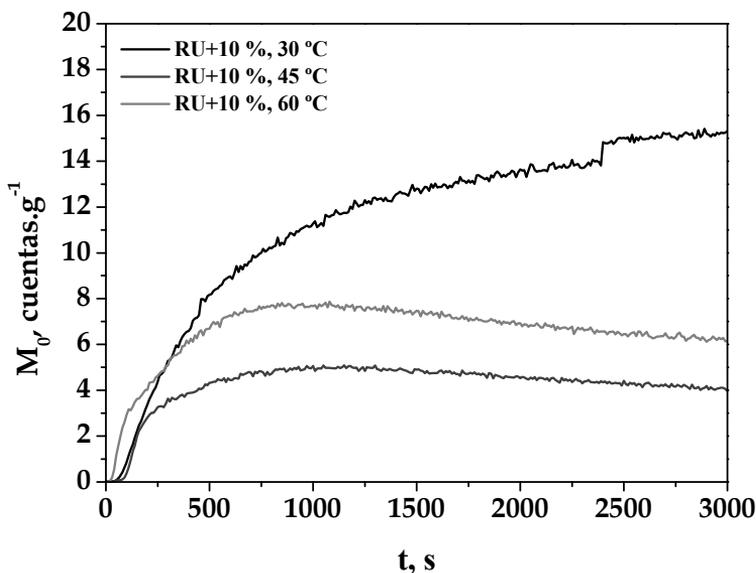


Figura VIII.9. Curvas de agregación en el umbral + 10% y 50 ppm de aditivo AA32.
Crudo D11.

Teniendo en cuenta además las DTPs de la Figura VIII.10, se observa como al aumentar la temperatura no sólo se reducen en cuantía los agregados, sino también en tamaño, consecuencia de que las partículas pierden afinidad para agregarse y tienden a formar agregados más pequeños o redisolverse en el medio como ocurre en los procesos de cristalización. Por lo tanto, se ve magnificado a altas temperaturas el efecto dispersante de este tipo de aditivos.

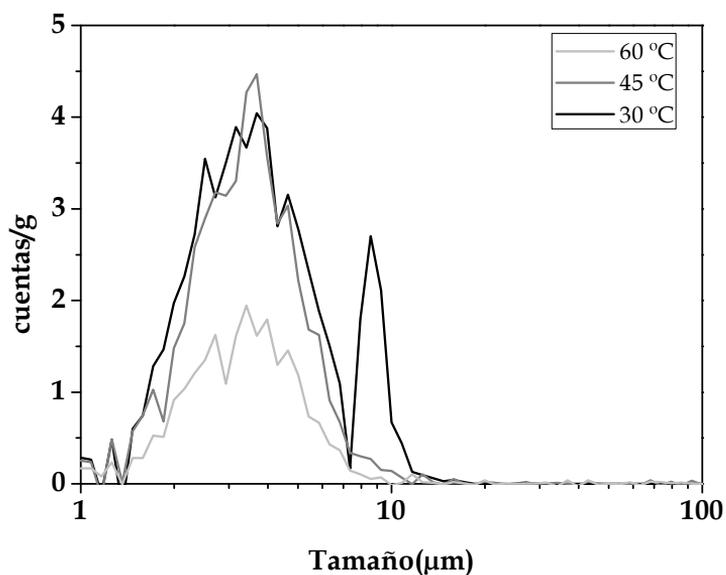


Figura VIII.10. DTPs para R umbral + 10% y 50 ppm de aditivo AA32 en estado estacionario y para el crudo D11.

Los resultados para el aditivo AA36 son muy similares y las conclusiones también. Sus resultados se recogen en el Anexo.

IX. Modelización de umbrales

IX. Modelización de umbrales

En este capítulo se realiza la modelización de la curva de precipitación o agregación de asfaltenos según diferentes métodos de ajuste que suponen diferentes aproximaciones. A partir de la curva modelizada se procede a la determinación del umbral de precipitación por extrapolación de los datos experimentales ajustados.

Finalmente se realiza una comparación entre los valores experimentales de umbral y los obtenidos del modelizado.

Los modelos empleados en la modelización van desde modelos de sólidos que ajustan los datos experimentales a una ecuación de estado cúbica, modelos de solubilidad de sólidos en líquidos (obligan al cálculo del parámetro de solubilidad), modelos empíricos de agregación o modelos de termodinámica continua.

1. METODOLOGÍA, RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

1.1. Ecuación de estado cúbica.

Este modelo es un modelo empleado para la curva de precipitación de asfaltenos. Se basa en una ecuación de estado cúbica, que será capaz de predecir la cantidad total de asfaltenos precipitados y el umbral cuando los datos de las curvas experimentales para diferentes condiciones experimentales parten de un punto cercano y son paralelas entre sí al alcanzar el estado estacionario (Rassamdana, 1996).

De acuerdo con Long y col. (Long, 1981), la estructura de los asfaltenos puede acercarse de alguna forma a la de algunos polímeros, en el sentido en el que se componen por sistemas dispersos que contienen una amplia distribución de diferentes grupos en su estructura. Por ello, la teoría de Flory-Huggins (Flory, 1942;

Huggins, 1944) supuso un primer acercamiento al comportamiento de los asfaltenos al alcanzar el umbral de precipitación. Sin embargo, esta teoría aplicaba dos suposiciones que no se cumplen en estos sistemas y que son la homogeneidad del sólido y que la mezcla asfaltenos-disolvente sirve para modelizar un crudo. Por ello, Kanawaka y col. (1991) modificaron la teoría incluyendo la presencia de sólidos heterogéneos mediante la inclusión de una distribución de pesos moleculares, difícil de medir experimentalmente. La ecuación de Flory-Huggins permitiría predecir entonces la solubilidad del asfalteno en el crudo. Su expresión general en el equilibrio (en igualdad de potenciales químicos) es la que recoge la ecuación IX.1.

$$\varphi_a^L = \varphi_a^s \cdot \exp \left[\varphi_s^L \left(\frac{V_a^L}{V_s^L} - 1 \right) - \frac{V_a^L (\varphi_s^L)^2}{R_g T} (\delta_a - \delta_s)^2 \right] \quad [\text{IX. 1.}]$$

Donde: φ_a^L es la fracción volumétrica del asfalteno en la fase líquida; φ_a^s es la fracción volumétrica del asfalteno en la fase sólida; φ_s^L es la fracción volumétrica del disolvente en la fase líquida; V_a^L es el volumen molar del asfalteno en la fase líquida; V_s^L es el volumen molar del disolvente en la fase líquida; R_g es la constante de los gases; T es la temperatura; δ_a y δ_s son los parámetros de solubilidad de Hildebrand.

Suponiendo en este modelo que el asfalteno se puede separar totalmente puro, es posible determinar la cantidad máxima de asfalteno soluble en el crudo. La diferencia entre la cantidad máxima medida experimentalmente (la cantidad total de sólidos precipitada es aquella que ocurre con un n-alcano ligero) y la predicha se corresponde con el no precipitado.

Simplificando el modelo termodinámico que parte de la ecuación de Flory-Huggins, se puede plantear un modelo de escalado de igual forma que se haría en el mundo de investigación de polímeros o en física estadística mediante la definición de una *curva maestra* o *función de escalado*. De esta forma se parte de la hipótesis que plantea que todos los datos experimentales obtenidos para la precipitación de un crudo, y que se representan mediante sus curvas de precipitación, se pueden reprocesar para representar en una única curva.

Por todo ello, para el modelo de la ecuación de escalado se deben conocer el valor de tres variables: A-Cx, que es la cantidad de asfaltenos precipitado; R; y M, que es el peso molecular del disolvente empleado en la precipitación. Las dos primeras se han medido en el capítulo III y el tercero se conoce de forma bibliográfica. Combinando estas tres variables en dos, se obtienen las ecuaciones IX.2. y IX.3.

$$X = \frac{R}{M^z} \quad [\text{IX. 2.}]$$

$$Y = \frac{A - Cx}{R^{z'}} \quad [\text{IX. 3.}]$$

Dónde: X e Y son las dos variables de escalado.

El valor que se debe proporcionar a los exponentes de estas 2 ecuaciones para poder fundirlas fue estudiado por Yen y col., León y Rassamdana, que determinaron que el exponente z' es una constante universal de valor -2, mientras que el exponente z depende de la composición del crudo y su valor se encuentra dentro del intervalo $0,1 \leq z \leq 0,5$, aunque el valor usado generalmente es 0,25.

$$z = 0,25 \quad z' = -2 \quad [\text{IX.4.}]$$

Una vez que se han ajustado los parámetros de la ecuación, se puede proceder al ajuste de los datos experimentales a la temperatura de precipitación, ya que dicha temperatura influye en la cantidad de asfaltenos precipitados.

Rassamdana y col. propusieron combinar las tres variables X, Y y la temperatura en dos, a través de las siguientes ecuaciones:

$$x = \frac{X}{T^{c_1}} = \frac{R}{M^z T^{c_1}} \quad [\text{IX. 5.}]$$

$$y = \frac{Y}{X^{c_2}} \quad [\text{IX. 6.}]$$

Dónde: C1 y C2 son dos exponentes empíricos que pueden variar para poder obtener un buen ajuste. Según Rassamdana y col estos parámetros llevan asociados los siguientes valores:

- C1 = 0,25
- C2 = 1,6

Al ser empíricos pueden ser diferentes para cada estudio. Otros autores publicaron un valor del exponente C1 = 0,5 distinto al anterior. Pero mantuvieron el mismo valor para el otro exponente. Estos últimos valores son los utilizados en este estudio, debido a su mejor ajuste.

La ecuación de escalado quedaría como:

$$y = b_1 + b_2x + b_3x^2 + b_4x^3 \quad x \geq x_c \quad [\text{IX.7.}]$$

Donde x_c es el valor de umbral de precipitación de los asfaltenos, es decir, el punto en el que comienza su inestabilización en el seno de un crudo de petróleo. b_i ($i=1 - 4$): son los coeficientes de escalado.

1.1.1. Ajustes para los datos del método IP-143/04 y modificaciones.

Se realiza el ajuste de los porcentajes de asfaltenos mostrados en el capítulo III para todas las condiciones experimentales ensayadas de: temperatura, longitud de cadena del n-alcano y valor de R.

En las Figuras IX.1. (a), (b), (c) y (d) se representan los datos experimentales y la ecuación de ajuste del modelo para las muestras: D03, D03-190, D11 y G03, respectivamente. En la Tabla IX.1. se muestran los coeficientes de ajuste de la ecuación cúbica y los coeficientes de regresión para esas mismas muestras.

Se observa que, en todos los casos, los coeficientes de regresión y la forma de los ajustes es el apropiado para seguir con el cálculo del umbral de precipitación de asfaltenos. Los valores con mayores desviaciones del ajuste son aquellos correspondientes a porcentaje de asfaltenos altos, es decir, a bajas temperaturas y

relaciones precipitante/crudo elevadas. Para la muestra G03 no se tiene una gran cantidad de datos experimentales, por lo que el ajuste es algo más pobre y hay que analizar con especial cuidado los cálculos que se realizan con él a partir de este punto.

A partir de los parámetros ajustados es posible conocer los valores de las relaciones umbrales de precipitación de los asfaltenos a diferentes temperaturas. Para ello, se sustituye en la ecuación de cada uno de los ajustes cúbicos el valor de $y=0$ y se despeja el valor de x . Con estos valores en las ecuaciones [IX.5.] y [IX.6.] se puede despejar X (en $\text{mL}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{g}^{-2}$) y R_0 (en $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$), que ya es el valor del umbral de precipitación de asfaltenos.

Tabla IX.1. Parámetros de los ajustes de la ecuación de escalado.

Muestra	b_1	b_2	b_3	b_4	R^2
D03	5,82661	62,64567	-31,8726	6,65887	0,95407
D03-190	2,98847	10,57787	-1,3708	0,08519	0,94508
D11	-4,70156	39,06579	-14,01874	1,90191	0,96524
G03	3,2042	61,60976	-42,69935	11,42188	0,91679

En la Tabla IX.2. se recogen los datos del umbral de asfaltenos para las cuatro muestras sometidas a este análisis para 45 °C.

Tabla IX.2. Umbrales de la ecuación de escalado a 45 °C.

Muestra	$R_0, \text{mL/g}$
D-03	<0
D-03-190	<0
D-11	1,73
G-03	<0

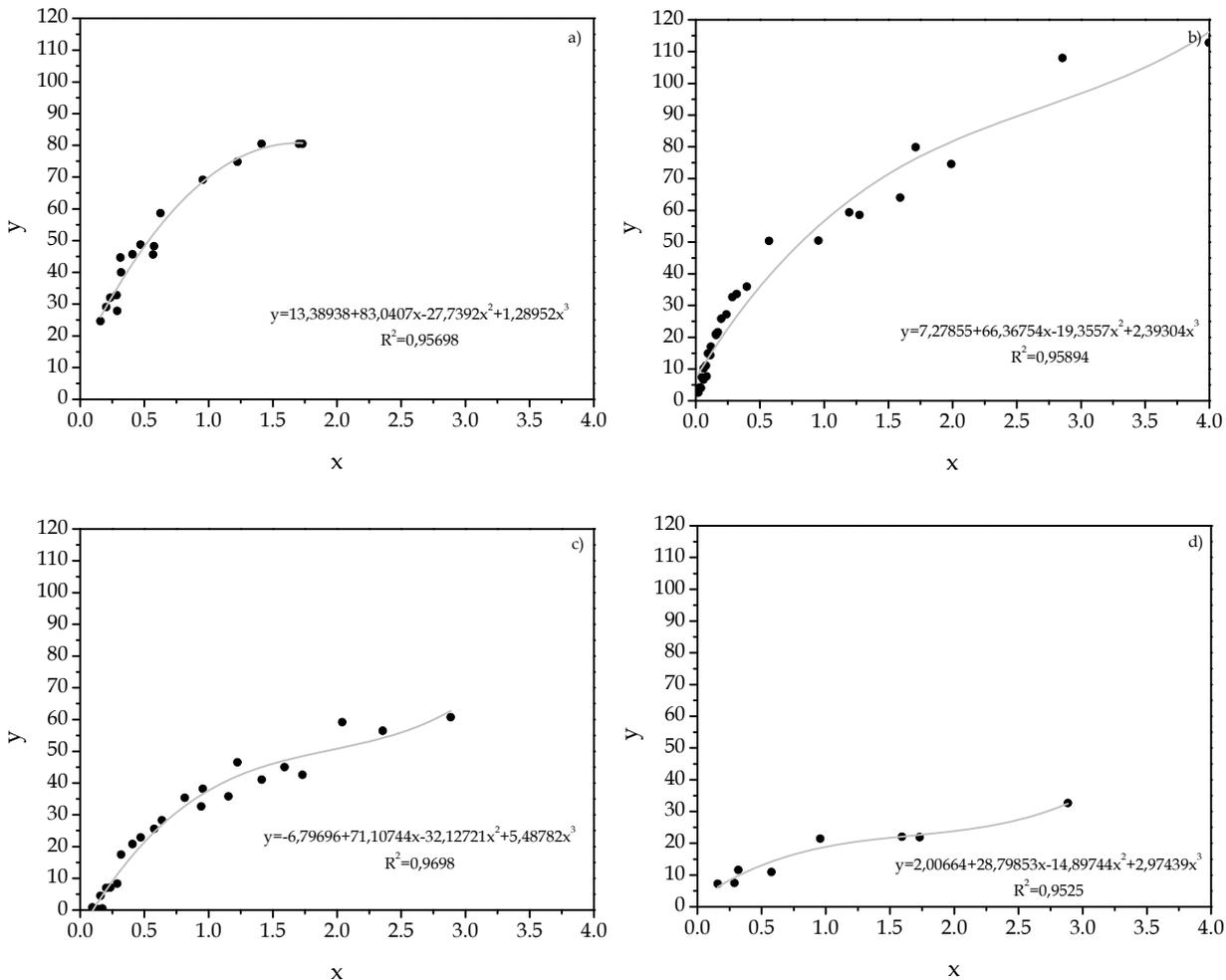


Figura IX.1. Representación de los parámetros x e y . Ajuste a una ecuación cúbica: (a) crudo D03; (b) corte D03-190; (c) crudo D11; y (d) crudo G03.

Se observa que tan sólo se puede determinar un umbral para el crudo D11 que, por los datos analizados previamente, ya se había determinado que era el más estable de todos. Su contenido en R-C7 era muy superior al de A-C7. Que en el resto de las muestras el umbral sea inferior a 0, puede significar que los asfaltenos son inestables y cualquier variación del entono químico en el que se encuentren, llevará a la inestabilización de los mismos.

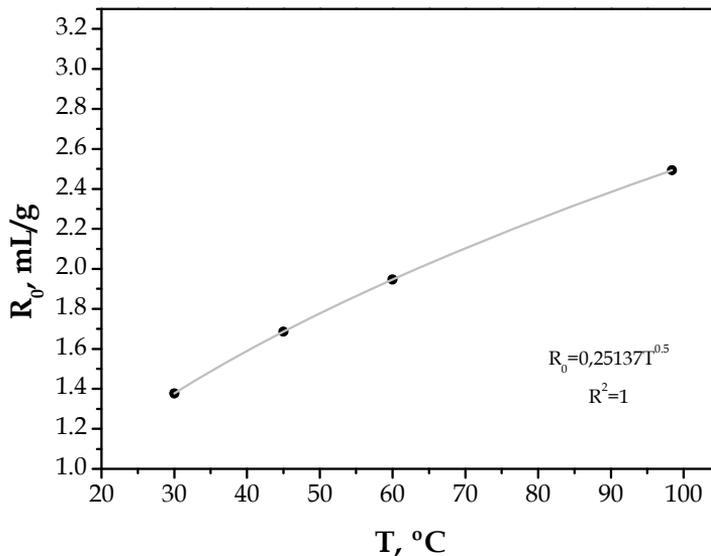
Tras determinar los parámetros de la ecuación de escalado, se procede a obtener los de la ecuación de escalado modificada por la temperatura.

En la Figura IX.2. se muestra como varía el umbral predicho por el modelo frente a la temperatura. De esta forma, el modelo permite predecir umbral a cualquier temperatura entre las que se han realizado los ensayos a partir de una ecuación de ajuste derivada de la ecuación [IX.5.]:

$$R_0 = xM^ZT^{C_1} \quad [\text{IX.8.}]$$

Dónde, reemplazando los exponentes por los valores ajustados, se tiene:

$$R_0 = xM^{0,25}T^{0,5} \quad [\text{IX.9.}]$$



La Figura IX.2. Representación de los valores de umbrales frente a la temperatura para el crudo D11.

1.1.2. Ajustes para los datos del método FBRLM.

A partir de los porcentajes de A-C7 obtenidos de la agregación de asfaltenos con el montaje experimental empleado para la determinación de las curvas de agregación de asfaltenos, se ha realizado un ajuste a la ecuación de escalado cúbica para la determinación de los umbrales de agregación.

En la Figura IX.3. se representa el ajuste del modelo cúbico de los datos de agregación de asfaltenos del crudo D03 del capítulo VI. El valor del coeficiente de regresión indica un ajuste bastante apropiado.

Si, de acuerdo con las ecuaciones de predicción de umbral, se realiza el ajuste de los parámetros del modelo de la ecuación de estado cúbica a las tres temperaturas y se extrapola el valor a la de ebullición del n-heptano, se obtienen los valores de la Tabla IX.3. Estos valores indican un umbral de 1 mL/g, superior al determinado para los datos ajustados del modelo de la IP-143/04. Este cambio en el umbral ajustado se debe a que el crudo usado en la determinación del umbral por el *método cinética* se encontraba ligeramente más estabilizado que el usado para la IP-143/04, ya que había perdido parte de los volátiles que lo acompañan.

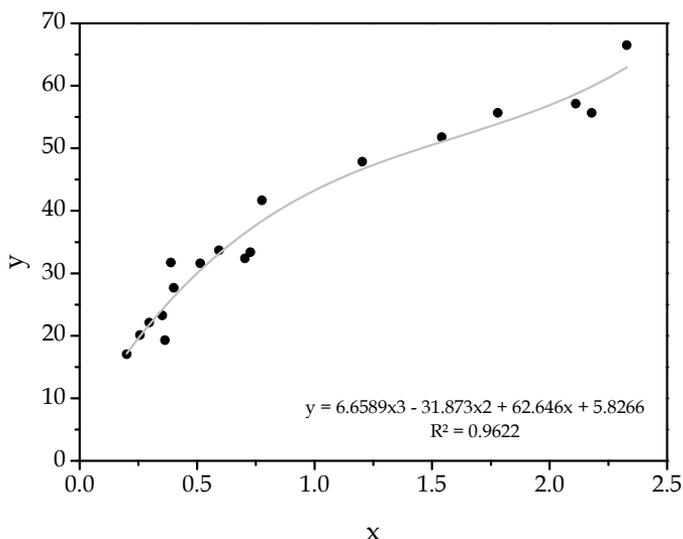


Figura IX.3. Ajuste cúbico de los datos de precipitación (*Método cinética*) del crudo D03.

Tabla IX.3. Umbrales según la ecuación de estado cúbica para el crudo D03 (*Método cinética*).

T, °C	R ₀ , mL/g
30	0,55
45	0,67
60	0,78
98,4	1,00

El umbral del crudo D03 aumenta de una forma clara en función de la temperatura, igual que ocurría en el crudo D11 representado en la Figura IX.2. Esto se debe a que a bajas temperaturas se favorecen los fenómenos de precipitación, ya que son capaces de generarse cristales de mayor tamaño, como ocurre en un fenómeno de cristalización convencional. Comparando ambos valores de estabilidad, como ocurre siempre la estabilidad para el crudo D03 es inferior que para el crudo D11, estando en el valor límite de 1 o por debajo, lo que indica que se trata de una muestra ligeramente inestable, en función de la temperatura de precipitación.

1.2. Modelo de solubilidad de asfaltenos.

Este modelo se basa en una solución alternativa a los modelos de soluciones regulares propuestos en su aplicación para asfaltenos por Hirschberg (Hirschberg, 1984) y modificados posteriormente por Alboudwarej en 2003. Realmente, parte de la suposición de que el equilibrio sólido-líquido de precipitación de asfaltenos se puede ajustar usando dos fases líquidas para simular su comportamiento. Dichas fases líquidas son un líquido pesado rico en asfaltenos (y resinas) y un líquido ligero rico en maltenos, que aparecen por encima del punto de burbuja y en crudos que no tiene un alto contenido en hidrocarburos gaseosos. De esta forma, se puede establecer una constante de reparto, definida como K_i^{hl} :

$$K_i^{hl} = \frac{x_i^h}{x_i^l} \quad [\text{IX. 10.}]$$

Dónde: x_i^h es la fracción molar del asfalteno en la fase pesada y x_i^l es la fracción molar del asfalteno en la fase ligera.

Desarrollando esta ecuación, se llega a que:

$$K_i^{hl} = \frac{x_i^h}{x_i^l} = \exp \left\{ \frac{v_i^h}{v_m^h} - \frac{v_i^l}{v_m^l} + \ln \left(\frac{v_i^l}{v_m^l} \right) - \ln \left(\frac{v_i^h}{v_m^h} \right) + \frac{v_i^l}{RT} (\delta_i^l - \delta_m^l)^2 - \frac{v_i^h}{RT} (\delta_i^h - \delta_m^h)^2 \right\} \quad [\text{IX. 11.}]$$

Dónde: v_i y δ_i son el volumen molar y el parámetro de solubilidad del componente i en la fase pesada (h) o ligera (l); v_m y δ_m son el volumen molar y el parámetro de solubilidad de cada una de las fases.

En este desarrollo se ha supuesto que se tiene un equilibrio sólido-líquido sin contribución significativa del calor de fusión al equilibrio.

Para las definiciones de las fases pesada y ligera, se considera como componente real al disolvente, mientras que el crudo se considera como una función de 2 pseudocomponentes. Para la definición de estos pseudocomponentes, se han empleado las 4 familias que se obtiene del análisis S. A. R. A., ya que de esta forma se pueden obtener de forma real parte de sus propiedades físicas para alimentarlas al modelo. El primero de los pseudocomponentes se define a partir los componentes S. A. R., que constituyen la fracción malténica. El segundo pseudocomponente son los asfaltenos.

Se ha considerado que los asfaltenos son agregados macromoleculares de monómeros de asfaltenos monodispersos. Como los monómeros pueden ser diferentes, se han definido varios de peso molecular creciente, definiéndose una función gamma de distribución de pesos moleculares.

$$f(M) = \frac{1}{\Gamma(\beta)} \left[\frac{\beta}{(\bar{M} - M_m)} \right]^\beta \times (M - M_m)^{\beta-1} \times \exp \left[\frac{\beta(M - M_m)}{(\bar{M} - M_m)} \right] \quad [\text{IX. 12.}]$$

Dónde: M_m y \bar{M} son el peso molecular del monómero y del agregado; β es un parámetro de ajuste.

Considerando la contribución de cada monómero, se puede considerar el número de los mismos (r) para definir la función de distribución de los pesos moleculares:

$$f(r) = \frac{1}{M_m \Gamma(\beta)} \left[\frac{\beta}{(\bar{r} - r_m)} \right]^\beta \times (r - r_m)^{\beta-1} \times \exp \left[\frac{\beta(r - r_m)}{(\bar{r} - r_m)} \right] \quad [\text{IX. 13.}]$$

La determinación del peso molecular del monómero se ha realizado a partir de los valores de peso molecular obtenidos a través de las medidas de osmometría de presión de vapor de los asfaltenos obtenidos del análisis S. A. R. A. para cada uno de los crudos estudiados. Se ha definido que, como mínimo, el peso molecular del agregado debe ser 1,1 veces el del monómero y su cálculo se realiza de acuerdo con el trabajo de Rijkers y col., 1986.

El parámetro de ajuste β es función de la temperatura dados los fenómenos de auto-agregación y de que la distribución de la masa molar del asfalteno depende de la temperatura a la que se determine. Akbarzadeh y col. (2005) establecieron una ecuación empírica para su cálculo:

$$\beta(T) = -0,0259T + 10,178 \quad [\text{IX.14.}]$$

Esta ecuación es válida en el intervalo de 0 a 100 °C. El valor de T está expresado en K.

Para el cálculo de los volúmenes molares, se puede emplear el método HBT (Hankinson-Brobst-Thomson). En este método se considera la densidad como una función de la temperatura. Para mejorar el resultado del ajuste del modelo, en el caso del presente trabajo de Tesis Doctoral se ha medido la densidad de las fracciones de saturados y aromáticos en todas las condiciones experimentales de temperatura con un densímetro en U como el descrito en el Capítulo I. De acuerdo con Alboudwarej

y col., 2003, la masa molar de las fracciones de resinas y asfaltenos se puede calcular de forma conjunta, ya que son un continuo de compuestos poliaromáticos, como:

$$\rho = 670M^{0,0639} \quad [\text{IX.15.}]$$

Dónde: ρ es la densidad de los asfaltenos + resinas en kg/m^3 y M es su peso molecular en g/mol , determinado mediante la osmometría de presión de vapor.

El parámetro de solubilidad de los disolventes empleados en la inestabilización de los asfaltenos se calculó a partir de datos bibliográficos a 25°C y de la ecuación de dependencia con la temperatura descrita por Alboudwarej y col. (2003):

$$\delta_{s,T} = \delta_{s,25} - 0,023(T - 298,15) \quad [\text{IX.16.}]$$

Dónde: $\delta_{s,T}$ es el parámetro de solubilidad del disolvente a una temperatura y $\delta_{s,25}$ es el parámetro de solubilidad del disolvente a 25°C .

Para las fracciones S. A. R. A., no se puede determinar el calor de vaporización de los saturados y aromáticos, dado que se descomponen antes, con lo que se calcula para asfaltenos (δ_a) y resinas (δ_r) y se ajusta para el resto de fracciones. Para ello, se usa la ecuación simplificada IX.17., en la que A es un parámetro similar al calor de vaporización del monómero de asfaltenos, ya que las entalpías de asociación son pequeñas, y por lo tanto el término dependiente del macroagregado se puede despreciar.

$$\delta_a = \left[\left(\frac{\Delta H_m^{vap}}{M_m} - \frac{RT}{rM_m} \right) \rho \right]^{1/2} \approx \left[\left(\frac{\Delta H_m^{vap}}{M_m} \right) \rho \right]^{1/2} = (A(T)\rho)^{1/2} \quad [\text{IX. 17.}]$$

Asumiendo la igualdad en calor de vaporización de las resinas y los monómeros de asfaltenos, se puede determinar una función para el parámetro de ajuste $A(T)$ a partir de datos experimentales para mezclas asfaleno-heptano-tolueno (Alboudwarej y col., 2003) a diferentes T . Por lo tanto, su valor depende de la

temperatura y del número de monómeros agregados (en el caso de usarse para asfaltenos). Disminuye al aumentar la T. De este ajuste de parámetros experimentales se obtienen también las correlaciones experimentales para los parámetros de solubilidad de saturados y aromáticos:

$$\delta_{sat} = 22,381 - 0,0222T \quad [IX.18.]$$

$$\delta_{aro} = 26,333 - 0,0204T \quad [IX.19.]$$

Dónde: δ_{sat} y δ_{aro} son los parámetros de solubilidad de los saturados y aromáticos, respectivamente, en MPa^{0.5}.

De esta forma, ya se tienen todos los datos que se necesitan para el ajuste del modelo.

1.2.1. Ajustes para los datos del método IP-143/04 y modificaciones.

Cuando se realiza el ajuste a este modelo de los datos experimentales provenientes de la IP-143/04, puede realizarse un ajuste de las curvas de precipitación.

Además, puede determinarse los umbrales de precipitación mediante la determinación del valor de R para tener el 0% de A-Cx precipitado.

Para ello, se realiza un proceso iterativo que conlleva la resolución de equilibrios de fases. De forma intermedia, se calculan una serie de distribuciones de pesos moleculares de asfaltenos.

Se han obtenido el mayor número de datos empíricos a través de las instalaciones disponibles en el laboratorio PETROLAB. Por lo tanto, se ha tenido que realizar el análisis S. A. R. A. en laboratorio de las muestras de crudo. Además, se ha desarrollado un procedimiento que permite la determinación de los pesos moleculares promedio de las fracciones S. A. R. A. mediante el empleo de una técnica de osmometría de presión de vapor, explicada al inicio de la discusión de las

metodologías y resultados empleados. Asimismo, las densidades de las fracciones se miden mediante el uso de un densímetro Anton Paar.

La técnica S. A. R. A. se basó en la norma ASTM D-5443, pero aplicando modificaciones según un procedimiento interno desarrollado en el laboratorio. Sus resultados se muestran en la Tabla IX.4.

La técnica de OPV se desarrolló usando como disolvente el 1,2-diclorobenceno y como patrones diferentes compuestos en función de la familia S. A. R. A. a medir. Dichos patrones han sido, respectivamente, n-eicosano, bencil, pireno y octaacetato de sacarosa, preparados en diferentes disoluciones de miliosmolalidad conocida y de muy baja concentración. Los resultados experimentales del cálculo se recogen en la Tabla IX.4.

Tabla IX.4. Medidas experimentales de M mediante OPV.

Crudo	M, g/mol							
	S	sd	A	sd	R	sd	A	sd
D03	235	10	451	9	805	32	1.089	42
D03-190	302	3	528	14	814	52	1.144	30
D11	265	5	528	8	905	25	1.244	22

Se observa un aumento del peso molecular promedio para las fracciones más pesadas del crudo. Los asfaltenos son los que presentan un mayor peso molecular promedio de los monómeros. La desviación estándar aumenta con el valor medido, pero es bastante baja en todos los casos, siendo siempre inferior al 10 %.

El análisis de las densidades se realizó, en dilución y aplicando reglas de mezcla, en un sistema que sigue la norma ASTM D-7042 y mediante variaciones siguiendo un procedimiento igualmente desarrollado en el laboratorio. La Tabla IX.5. muestra los resultados obtenidos para las muestras medidas.

Tabla IX.5. Medidas experimentales densidad a 23 °C para saturados y aromáticos.

Crudo	ρ , kg/m ³	
	S	A
D03	880	990
D03-190	900	995
D11	890	985

Las medidas de densidad se muestran a 23 °C, aunque se han realizado en el intervalo desde 20 a 100 °C midiendo en incrementos de 1 °C. Los valores son cercanos a los que se tiene bibliográficamente (Alboudwarej y col., 2003).

La densidad de las fracciones sólidas, resinas y asfaltenos, se determinó de acuerdo con la ecuación [IX.15.] a partir de la medida experimental de M. Se comprobaron sus valores midiendo las muestras en un picnómetro. Los resultados que arrojó el valor de densidad fueron similares.

Con todos estos datos, ya se pueden realizar los cálculos que permiten ajustar el modelo de predicción de la curva de precipitación y el umbral para los crudos D03, D03-190 y D11, empleados en los capítulos previos de esta Tesis.

En las Figuras IX.4. a IX.6. se muestran los ajustes para las diferentes condiciones experimentales de temperatura, y usando como disolvente n-heptano, n-hexano o n-pentano. En forma de puntos, se representan los valores experimentales. La representación seleccionada ha sido la del porcentaje de asfaltenos precipitados frente a la fracción molar de disolvente.

Se puede observar como los valores de ajuste son bastante buenos, salvo en el caso del crudo D11 a valores muy altos de fracción másica de disolvente. Esto puede deberse a que el modelo es capaz de predecir la redisolución del sólido por efecto de una sobresaturación muy grande de disolvente, efecto éste que raras veces se veía de forma experimental en los ensayos del Capítulo III.

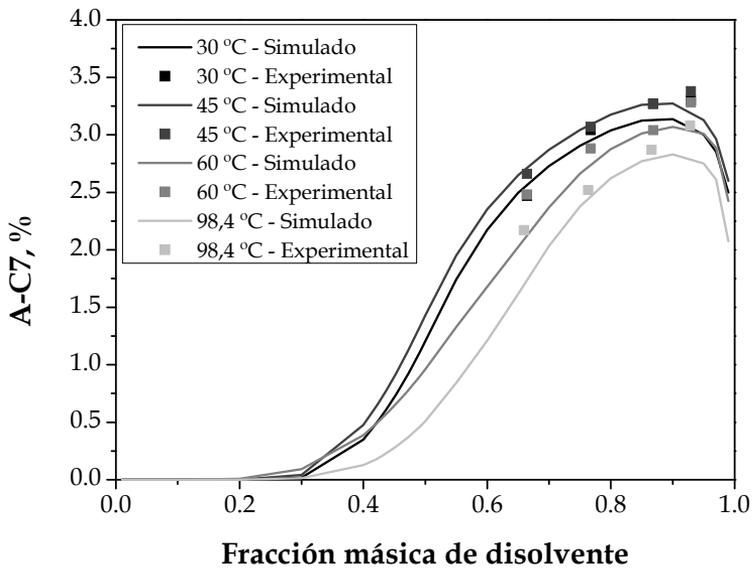


Figura IX.4. Ajustes del modelo solubilidad de asfaltenos para el crudo D03 con n-heptano a diferentes temperaturas.

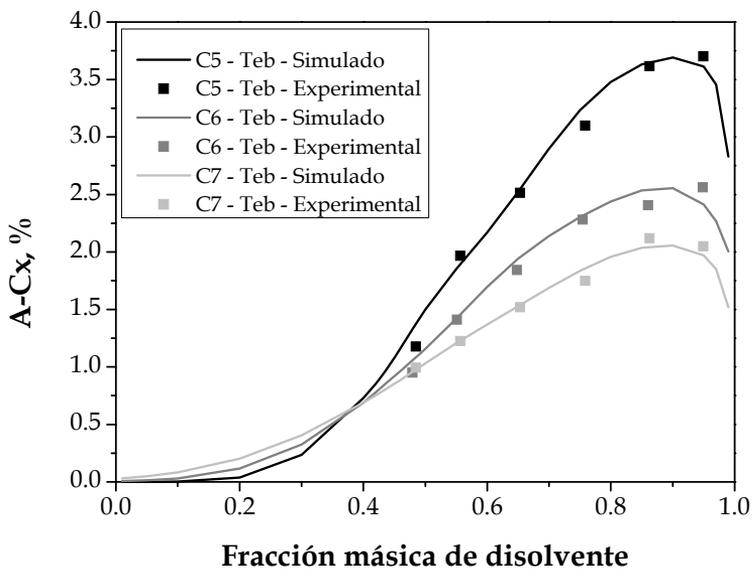


Figura IX.5. Ajustes del modelo solubilidad de asfaltenos para el crudo D03-190 a la temperatura de ebullición de la n-parafina.

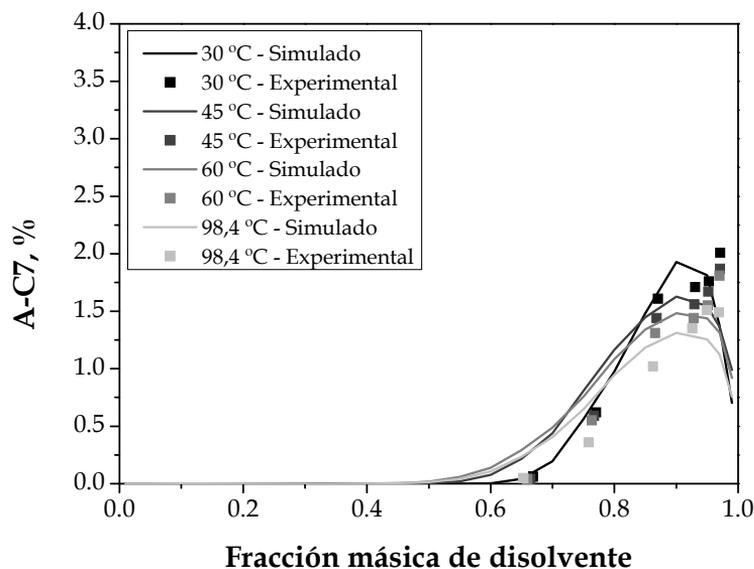


Figura IX.6. Ajustes del modelo solubilidad de asfaltenos para el crudo D11 con n-heptano a diferentes temperaturas.

La curva de precipitación del crudo D11 se desplaza a valores mucho más altos de fracción másica de disolvente, lo que es un indicativo de la mayor estabilidad de los asfaltenos que contiene este crudo. Asimismo, la intensidad es muy menor por el menor contenido en asfaltenos.

Los umbrales que se determinan a partir de los datos experimentales. La Tabla IX.6. recoge estos valores.

Los valores tienen un orden de magnitud similar a los calculados mediante la ecuación de estado cúbica. Se observa que los datos para el crudo D03 son menores que para el crudo D11, por lo que su estabilidad es menor. Además, los datos varían poco con la temperatura, aunque para el crudo D11 parece haber una cierta estabilización para mayores temperaturas. El corte de destilación del crudo D03 presenta una menor estabilidad que el crudo D03, probablemente para la eliminación de compuestos aromáticos que estabilicen a los asfaltenos en el crudo.

Tabla IX.6. Valores de umbral según la ecuación de equilibrio de fases para las muestras D03, D03-190 y D11.

	T, °C	n-alcano	R ₀ , mL / g
D03	30,0	n-C7	0,64
	45,0	n-C7	0,65
	60,0	n-C7	0,66
	98,5	n-C7	0,68
D03-190	36,5	n-C5	0,41
	68,0	n-C6	0,00
	98,5	n-C7	0,00
D11	30,0	n-C7	1,82
	45,0	n-C7	1,85
	60,0	n-C7	1,32
	98,5	n-C7	1,41

1.3. Modelo de agregación empírico.

Este modelo se desarrolló a partir de los datos obtenidos en la agregación de asfaltenos mediante el *Método Cinético* con el equipo FBRLM.

A partir de los datos experimentales recogidos en las Figuras de las curvas de agregación del capítulo VII se ha llevado a cabo un tratamiento matemático para ajustar los datos experimentales a una función que permita el cálculo de dos parámetros cinéticos, denominados $M_{0,max}$ y $t_{1/2}$.

$M_{0,max}$ es el valor que indica el número máximo de cuentas por gramo de crudo (es decir, el máximo valor del momento de orden 0) que se obtienen en unas condiciones de ensayo fijadas de temperatura y R. Se suele corresponder con el punto final del ensayo, cuando ya se ha alcanzado y estabilizado el valor asintótico en el que se termina la curva de agregación, es decir, cuando se ha alcanzado el estado estacionario.

El parámetro $t_{1/2}$ representa al valor de tiempo necesario, en segundos, para que se alcance la mitad de las cuentas máximas, es decir, de $M_{0,max}$. Da una idea de la velocidad de agregación en unas condiciones experimentales.

La modelización de estos valores y su ajuste a una función matemática apropiada llevará a la determinación de un umbral de agregación de asfaltenos. La ecuación sigmoïdal que permite el ajuste de los datos es la que se recoge a continuación:

$$M_0(t) = \frac{M_{0,m\acute{a}x} \cdot t}{t_{1/2} + t} \quad [\text{IX. 20.}]$$

Dónde: $M_0(t)$, es el momento de orden 0 para un determinado crudo en unas determinadas condiciones experimentales en un instante "t".

A partir de uno de estos parámetros de ajuste calculados ($M_{0,m\acute{a}x}$) se puede continuar con una nueva ecuación de ajuste del modelo. Para ello, se representa el momento máximo obtenido del primer ajuste frente a su valor de R. Mediante el uso de una nueva ecuación sigmoïdal [IX.21.] se ajustan los valores representados.

$$M_{0,m\acute{a}x}(R) = \frac{M_{0,tot} \cdot (R - R_0)}{R_{1/2} + (R - R_0)} \quad [\text{IX. 21.}]$$

Dónde: $M_{0,tot}$, es el número máximo de cuentas por unidad de masa de crudo para una relación "R". Es el valor asintótico al que tiende el momento cero; $R_{1/2}$ es la relación n-heptano/crudo para la cual se alcanza la mitad partículas de asfaltenos respecto del máximo, $M_{0,tot}$; R_0 es la relación de umbral teórica obtenida del modelo.

De esta forma, los parámetros ajustados con esta segunda ecuación del modelo de agregación proporcionan como dato fundamental el valor del umbral de precipitación. Además, se conocerá el valor del contenido total de agregados, sean cuales sean las condiciones experimentales empleadas.

1.3.1. Ajustes para los datos del *método cinética* (FBRLM).

- Crudo D03:

La discusión de estos resultados se empieza para el crudo D03, que es el que presenta un valor de estabilidad cercano al límite entre un crudo estable y otro que no lo es. La puesta a punto de este ajuste se ha realizado con el crudo D10 y sus resultados se recogen en los Anexos, dado que no se dispone de datos de contraste con otros modelos de ajuste de los umbrales.

Mediante el ajuste de $M_0(t)$ frente a t se obtiene los valores que se recogen en la Tabla IX.7.

Tabla IX.7. Parámetros de ajuste del modelo de agregación para el crudo D03.

T, °C	R, mL/g	$M_{0,máx}$, cuentas/g	sd $M_{0,máx}$, cuentas/g	$t_{1/2}$, s	sd $t_{1/2}$, s	R ²
30	Umbral	199	0	1.207	9	0,97
	3	1.352	1	37	1	0,92
	5	2.084	1	7	0	0,75
	10	4.099	2	17	1	0,77
	20	6.706	6	48	1	0,88
	30	7.708	3	31	1	0,71
	50	8.131	7	14	1	0,74
45	Umbral	211	0	709	5	0,97
	3	1.355	1	23	1	0,67
	5	2.397	1	22	0	0,88
	10	4.077	2	21	1	0,82
	20	7.004	4	67	2	0,64
	30	8.337	6	47	1	0,77
	50	10.229	6	50	1	0,88
60	Umbral	198	0	547	4	0,98
	3	1.424	0	47	1	0,90
	5	2.373	2	21	1	0,85
	10	3.996	2	32	1	0,74
	20	7.228	7	87	2	0,71
	30	9.661	6	88	2	0,65
	50	11.438	12	94	2	0,73

Cabe mencionar que, tal y como se espera, el número de cuentas máximas por gramo de crudo aumenta con la relación, ya que, como se ha explicado anteriormente, al añadir mayor cantidad de n-alcano, disminuye la afinidad de las resinas por los asfaltenos, lo que genera su inestabilidad y consecuente agregación y precipitación. Por tanto, a mayor relación n-heptano/crudo, el número máximo de partículas de asfaltenos que se pueden obtener se incrementa.

En cuanto al parámetro $t_{1/2}$, hay que destacar sobre todo la gran disminución que se produce al pasar de la relación cercana al umbral a la relación de 3 mL/g. Resulta muy llamativo el elevado valor que presenta este parámetro para la relación cercana al umbral, debido a que la cinética de precipitación es muy lenta y necesita mucho tiempo para estabilizarse. La poca cantidad de n-alcano añadido en relación con el crudo hace que la formación de los agregados de asfaltenos se dé muy lentamente. Por tanto, tal y como se ha comentado antes, este tiempo debería ir disminuyendo al aumentar la relación ya que a relaciones altas la cinética es más rápida. Esta tendencia es comparable al pasar de la relación cercana al umbral a la relación de 5 mL/g, ya que son relaciones muy próximas. Sin embargo, para relaciones más grandes no se considerará representativo ya que, al formarse un número mucho mayor de partículas, el tiempo para alcanzar la mitad de esa población también es mayor, a pesar de ser cinéticamente más rápido.

Analizando el efecto de la temperatura, se ve como el parámetro $M_{0,máx}$ toma valores mayores al incrementar la temperatura. Esto se puede observar bien para relaciones altas ($> R 20$ mL/g). Se debe a que, como el crudo D03 es un crudo ligeramente inestable, un aumento de la temperatura provoca una disminución de la densidad de la mezcla, lo que favorece el contacto entre moléculas de asfaltenos. Además, se produce también una mayor ruptura de interacciones resina/asfaleno. Todo esto facilita la formación de agregados y, por lo tanto, se observa una mayor cantidad de agregados que hace que el número de cuentas máximas sea mayor para mayores temperaturas.

Por último, se ha observado que el tiempo requerido para alcanzar la concentración media de agregados disminuye con la temperatura. Esto se observa

para relaciones cercanas al umbral. La explicación deriva de que la cinética de agregación se hace más rápida. Comparando con un fenómeno de cristalización, a bajas temperaturas se favorece el aumento de tamaño de los agregados. Sin embargo, a altas temperaturas aumenta su número, aunque éstos puedan tener un tamaño algo inferior.

En lo que se refiere a la calidad de los ajustes, cabe destacar que al aumentar el valor de R se empobrecen, debido a la elevada velocidad de agregación que hace que pierda importancia este término de la ecuación frente al momento.

Si se representan los valores de $M_{0,máx}$ frente a los valores de R empleados, se obtienen los puntos que se recogen en la Figura IX.7. Mediante el ajuste de estos valores a la ecuación [IX.21.], se tienen las líneas de tendencia que se representan en esa misma Figura.

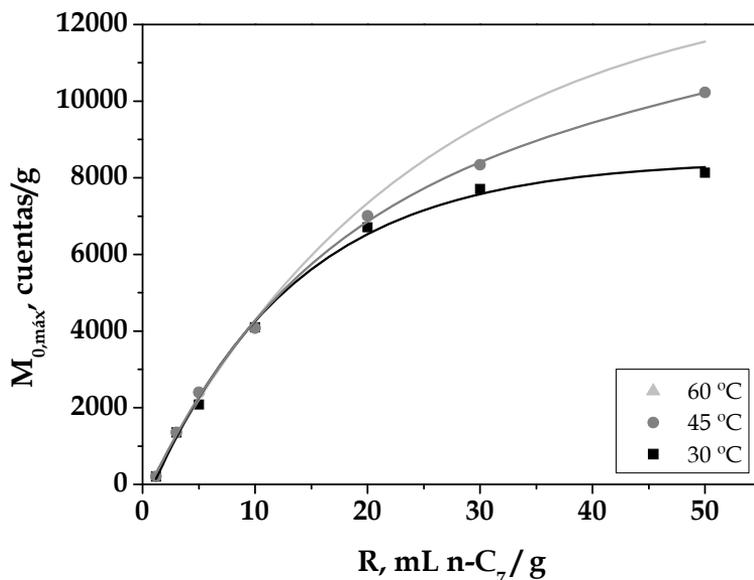


Figura IX.7. Ajuste del modelo de agregación para el crudo D03 en función de la temperatura.

Se observa que un aumento de la cantidad de precipitante conduce a mayores valores de cuentas medidas. Llega un punto en el que la cantidad de asfaltenos no aumenta por mucho precipitante que se añada, ya que se ha alcanzado el valor máximo de asfaltenos presentes en el crudo.

Los parámetros del modelo tienen los valores que se recogen en la Tabla IX.8.

Tabla IX.8. Parámetros de ajuste de la segunda ecuación del modelo de agregación para el crudo D03.

$T, ^\circ\text{C}$	$M_{0,\text{tot}}$ cuentas / g	sd $M_{0,\text{tot}}$ cuentas / g	$R_{1/2}$ mL / g	sd $R_{1/2}$ mL / g	R_0 mL / g	sd R_0 mL / g	R^2
30	10.860	820	13,53	2,97	1,15	0,40	0,99
45	15.041	560	23,09	2,05	0,81	0,20	0,99
60	18.878	1.639	30,57	5,63	0,80	0,43	0,99

Se observa como la cantidad máxima de asfaltenos que puede agregar aumenta con la temperatura. Este efecto ya se ha explicado anteriormente (para todas las relaciones las partículas de asfaltenos agregadas aumenta con la temperatura).

En cuanto a la relación n-heptano/crudo necesaria para obtener la mitad del valor máximo total de asfaltenos precipitados, se aprecia claramente cómo se incrementa con la temperatura. Esto es lógico, ya que al aumentar la temperatura el valor $M_{0,\text{tot}}$ es mayor, por tanto se requiere mayor cantidad de agente precipitante para alcanzar ese valor medio. Como la pendiente inicial de las tres curvas es muy parecida, a cantidades igual de agregante añadidas, el porcentaje de sólidos frente a los totales precipitados es mayor a bajas temperaturas.

Por último, se ha obtenido el valor del umbral para cada temperatura. Se observa como al incrementarse la temperatura el valor del umbral disminuye ligeramente. Esta tendencia se debería, como se ha explicado anteriormente, a que a mayores temperaturas la agregación se ve favorecida porque la viscosidad de la muestra es inferior y se favorece la movilidad y contacto entre los asfaltenos. Además, se debilitan las interacciones resina/asfalteno y, por tanto, la cantidad

necesaria de agente precipitante para comenzar a producir la inestabilidad de las moléculas de asfaltenos y su consecuente agregación y precipitación será menor. No obstante, si se tiene en cuenta el valor del error, y como ocurría al determinar el umbral con el resto de los modelos probados, los resultados se solapan. Por lo tanto, se ha concluido que los valores de umbral dependen en muy poca medida de la temperatura en el intervalo estudiado. Los valores obtenidos experimentalmente al realizar el ensayo por el *Método Umbral* son de: 1,2 mL / g para las tres temperaturas ensayadas, similar al que proporciona el modelo para 30 °C y, en todo caso, muy cerca del límite de estabilidad definido de forma habitual para los asfaltenos de un crudo de petróleo. Esto también coincide para los modelos empleados hasta este momento, que predicen un umbral para este crudo D03 siempre en torno a 1 mL/g.

Por ello, se puede determinar que los asfaltenos del crudo D03 son ligeramente inestables desde el punto de vista de precipitación de asfaltenos.

Por último, se ha de comentar que los coeficientes de ajuste tienen un valor de 0,99, por lo que el ajuste con esta función es bastante apropiado para estos puntos. De este modo, se puede decir que el modelo matemático reproduce satisfactoriamente los resultados y, por tanto, constituye un buen método para la predicción de umbrales de precipitación en crudos de petróleo.

- Crudo D11:

Los datos experimentales obtenidos mediante el *Método Cinética* de las muestras de crudo D11 y su corte de destilación 190⁺, se han sometido al mismo tratamiento matemático descrito en el punto anterior para los datos del crudo D03. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla IX.9.

Para cada temperatura, el valor de $M_{0,máx}$ aumenta a medida que la R se desplaza hacia valores mayores. Por ello, el valor de $M_{0,máx}$ sigue la siguiente tendencia:

$$R50 > R30 > R10 > R5 > RU+50\% > RU+10\%$$

Por su parte, el valor de $t_{1/2}$ disminuye a medida que aumenta la R. Es decir, la velocidad de agregación decrece cuando la cantidad de disolvente presente en la mezcla es menor, ya que el tiempo necesario para que se establezca la cantidad de sólidos agregados es muy elevado, como consecuencia de la menor disposición de disolvente por gramo de crudo. Éste hecho es menos apreciable a mayores relaciones, por encima de 5 o 10 mL/g, donde la agregación es prácticamente instantánea en los primeros instantes de la agregación.

Tabla IX.9. Parámetros de ajuste del modelo de agregación para las muestras D11 y D11-190.

	T , °C	R, mL/g	$M_{o,máx}$, cuentas/g	sd $M_{o,máx}$, cuentas/g	$t_{1/2}$, s	sd $t_{1/2}$, s	R^2
D11	30	Umbral	13,64	0,1	3.209	41	0,95
		Umbral+50 %	333,2	0,2	125,9	1	0,98
		10	197,5	0,8	12,37	0,33	0,72
		30	4.430	4,0	8,87	0,6	0,32
		50	3.817	8,0	1,06	0,75	0,73
	45	Umbral	20	0,1	4.700	51	0,97
		Umbral+50 %	852,7	8,5	1.178	68	0,67
		10	1.793	1,0	1,15	0,35	0,5
		30	4.343	6,0	3,02	0,16	0,49
		50	5.168	5,5	4,49	0,48	0,14
60	Umbral	1.100	22,8	41.600	110	0,98	
	Umbral+50 %	703,5	1,0	2,86	0,38	0,90	
	10	1.899	2,8	8,54	0,52	0,74	
	30	4.860	5,7	17,72	0,62	0,65	
	50	5.538	2,0	6,22	0,15	0,73	
D11-190	30	Umbral	55,54	0,22	10.119	95	0,98
		Umbral+50 %	335	0,3	146,8	1,5	0,98
		5	422,6	0,3	29,45	0,31	0,92
		10	2.251	1	14,18	0,27	0,88
		30	4.580	13	0,34	0,49	0
		50	4.079	19	2,06	0,99	0,02

Tabla IX.9. Parámetros de ajuste del modelo de agregación para las muestras D11 y D11-190.

$T,$ °C	R, mL/g	$M_{0,máx},$ cuentas/g	sd $M_{0,máx},$ cuentas/g	$t_{1/2},$ s	sd $t_{1/2},$ s	R^2
45	Umbral	10,05	0,06	1.458	41	0,73
	Umbral+50 %	222,6	0,4	10,1	1,21	0,16
	5	311,2	9,2	151,7	10,8	0,98
	10	2.372	1	6,54	0,12	0,92
	30	6.118	2	3,31	0,08	0,84
	50	6.268	14	1,6	0,25	0,28
60	Umbral	451,9	36	185.18 9	18.46 2	0,76
	Umbral+50 %	234	0,3	38,62	1,24	0,72
	5	159,1	0,6	167,2	5,1	0,9
	10	2.098	1	5,1	0,18	0,78
	30	6.029	2	5,3	0,15	0,71
	50	7.825	3	1,44	0,13	0,12

En cuanto al efecto producido por el aumento de temperatura se puede concluir que no es significativo, aunque se aprecia una ligera tendencia a aumentar la cantidad máxima de asfaltenos precipitados a medida que la temperatura se incrementa. Esto vuelve a ser debido a la inestabilización provocada al eliminar las resinas, que se disponen superficialmente sobre los asfaltenos, estabilizándolos. También al efecto del cambio de viscosidad del medio.

De la comparación entre la muestra descabezada y completa del crudo, se puede decir que, para todas las relaciones excepto para los experimentos cercanos al umbral de precipitación, la cantidad máxima de asfaltenos precipitados aumenta en el residuo con respecto al crudo sin destilar. Además, el incremento es mayor cuanto mayor es la temperatura a la que se realiza el experimento. En el caso de los experimentos umbral+10% y umbral+50%, como cabría esperar, se obtiene una mayor cantidad de asfaltenos en el crudo original que en el crudo destilado, dado que la muestra no destilada contiene aún los ligeros del crudo. Esta presencia es más significativa a bajos valores de precipitante, en las que supone un mayor porcentaje

frente al global. Estos compuestos son, parcialmente, responsables de la inestabilización de los asfaltenos del crudo en estos casos cercanos al umbral.

En cuanto al valor del $t_{1/2}$, para todas las relaciones, excepto para los valores cercanos al umbral de precipitación, no se aprecia claramente una tendencia con la temperatura para un mismo crudo, tampoco si se comparan ambas muestras. Aun así, parece que el tiempo empleado para alcanzar el estado estacionario es menor a menores temperaturas. En el caso de los experimentos cercanos al umbral de precipitación, el tiempo necesario para alcanzar la mitad del valor máximo asintótico es mayor en el residuo que en el crudo sin destilar. Esta tendencia es lógica puesto que la presencia de volátiles en el crudo desestabiliza los asfaltenos y también debido a la menor viscosidad de la muestra sin destilar. Puesto que el residuo carece de la mayor parte de los componentes volátiles, la estabilidad de los asfaltenos es mayor y por tanto también lo será el tiempo necesario para alcanzar la estabilización de la cinética de agregación.

Continuando la aplicación del modelo con la segunda ecuación, la que permite el ajuste del umbral de precipitación de asfaltenos, se llega a los valores que se recogen en la Tabla IX.10. En ella se representan los datos provenientes de los ajustes de la ecuación final del modelo para las muestras D11 y D11-190.

Tabla IX.10. Parámetros de ajuste del modelo de agregación para la predicción del umbral para las muestras D11 y D11-190.

	T_r , °C	$M_{0,tot}$, cuentas / g	sd $M_{0,tot}$, cuentas / g	$R_{1/2}$, mL / g	sd $R_{1/2}$, mL / g	R_0 , mL / g	sd R_0 , mL / g	R^2
D11	30	5.100	9	9,0	6,4	4,1	0,8	0,99
	45	6.800	30	14,4	0,3	4,8	0,2	0,99
	60	6.900	210	10,5	1,3	5,9	0,2	0,99
D11-190	30	5.400	740	8,3	4,1	4,0	1,5	0,99
	45	8.700	1.200	14,0	5,5	4,3	0,5	0,99
	60	4.000	2.800	35,2	14,2	4,7	0,6	0,99

Se observa que la cantidad de cuentas de asfaltenos agregados aumenta al aumentar la temperatura en los dos crudos, aunque de manera más notoria para el residuo que para el crudo origen. Esta tendencia es lógica puesto que estos valores se obtienen del ajuste experimental de unos datos que ya presentan esta predisposición.

En cuanto a la $R_{1/2}$ la tendencia no es del todo clara para el crudo origen, pero para el residuo se aprecia de forma evidente como aumenta al incrementar la temperatura. Esto es debido a que la cinética de agregación a mayores temperaturas es más lenta (debido a que la pendiente de la zona inicial es más suave) y a que el $M_{0,tot}$ alcanzado es mucho mayor.

Atendiendo al valor de R_0 , se aprecia como el valor del umbral aumenta a medida que lo hace la temperatura del experimento, aunque con grandes solapamientos debido a los elevados valores de desviación estándar, lo que hace que, posiblemente, este aumento no sea significativo. Esto mismo ocurría al aplicar el modelo de equilibrio de sólidos anterior, pero los valores finales a los que se llegaba eran muy diferentes, dado que las partidas de crudo también lo eran y la empleada aquí no contenía apenas volátiles.

Comparando los valores del umbral de precipitación obtenidos con el modelo con los obtenidos de forma experimental en el laboratorio se obtiene los valores recogidos en la Tabla IX.11. Se determina que, para todas las temperaturas, los valores del umbral de precipitación obtenidos de forma teórica presentan la misma tendencia que los obtenidos experimentalmente. Todos los umbrales experimentales están por debajo de los valores modelizados.

Tabla IX.11. Valores de umbral de modelo y experimentales para las muestras D11 y D11-190.

	T, °C	Modelo	Experimental
		R ₀ , mL / g	R ₀ , mL / g
D11	30	4,1 ± 0,8	3,5
	45	4,8 ± 0,2	4,6
	60	5,9 ± 0,2	4,7
D11-190	30	4,0 ± 0,5	3,4
	45	4,3 ± 0,5	3,5
	60	4,7 ± 0,6	3,6

- **Cortes pesados crudo D11:**

Para este estudio se han seleccionado 2 cortes pesados adicionales al 190+ empleado hasta ahora. Estos cortes han sido el 370+ y el 565+, denominados a partir de aquí como muestra D11-370 y D11-565, respectivamente. Dichos cortes se han usado en el sistema FBRLM a temperatura ambiente y con diferentes valores de R: 5, 10, 15, 20, 30, 50 y 100 mL/g. Los datos de las relaciones superiores a 30 mL/g no se muestran ya que, por el escaso contenido en asfaltenos que presenta este crudo, el efecto de dilución es demasiado importante. La temperatura usada en los ensayos fue de 30 °C.

En la Tabla IX.12. se observan los resultados de los parámetros de ajuste de la primera ecuación del modelo de agregación para estos cortes.

Tal y como se esperaba, el número de cuentas máximas por gramo de crudo aumenta con la relación ya que, al añadir mayor cantidad de n-alcano, aumenta la afinidad de las resinas por el resto de los componentes del crudo. De esta forma, se provoca la separación de las resinas de la superficie de los asfaltenos, lo que genera la inestabilidad de los asfaltenos y su agregación y precipitación. Por tanto, a mayor relación n-heptano/crudo, el número máximo de partículas de asfaltenos que se pueden obtener se incrementa.

Tabla IX.12. Parámetros de ajuste a la primera ecuación del modelo de agregación para las muestras D11-370 y D11-565 a 30 °C.

	R, mL / g	M _{0,máx.} , cuentas / g	sd M _{0,máx.} , cuentas / g	t _{1/2} , s	sd t _{1/2} , s	R ²
D11-370	5	114,2	0,5	-	-	-
	10	1.664	5	-	-	-
	15	3.306	21	88	7	0,89
	20	5.468	33	54	6	0,72
	30	6.554	61	78	9	0,79
D11-565	5	2.689	15	86	8	0,97
	10	3.122	25	63	8	0,67
	15	3.575	17	91	6	0,50
	20	6.235	27	114	6	0,49
	30	10.502	96	155	13	0,14

Por otro lado, $t_{1/2}$ disminuye a medida que aumenta R. La velocidad de agregación decrece cuando la cantidad de disolvente presente en la mezcla es menor. Éste hecho es menos apreciable a mayores relaciones, dado que el exceso o sobresaturación de disolvente hace que la agregación sea casi inmediata. En el caso del corte 565+, la velocidad de agregación se ve muy afectada por la baja difusividad y las dificultades en el transporte de materia que implica su alta viscosidad. En el caso de los experimentos cercanos al umbral de precipitación, el $t_{1/2}$ aumenta de manera muy significativa, debido a que el tiempo necesario para la agregación es muy elevado como consecuencia de la menor disposición de precipitante por gramo de crudo y la baja difusión. Para la muestra D11-565 en R = 5 mL/g se observan graves problemas difusionales que impiden un cálculo claro de los parámetros de ajuste. Lo mismo ocurre para las dos relaciones menores de la muestra D11-370 (ver Figura VII.8.).

Si se representan de forma conjunta los resultados para estas muestras y las anteriores del crudo D11, se obtienen los datos de la Figura IX.8., que permiten determinar los parámetros finales del modelo de predicción de umbral.

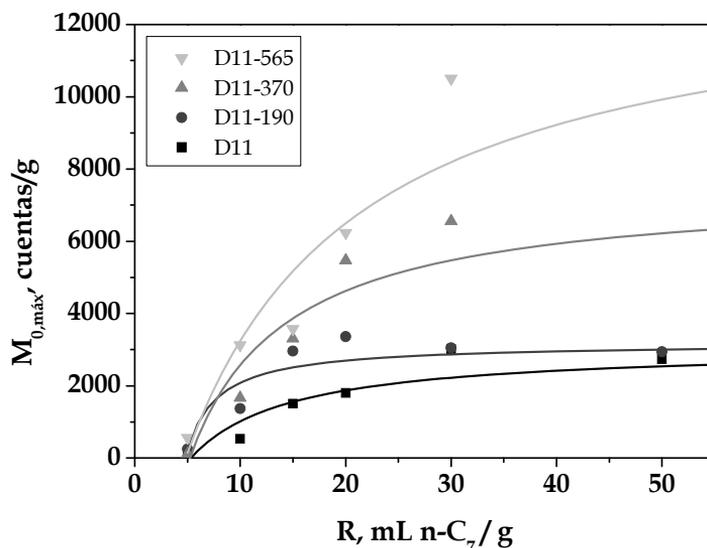


Figura IX.8. Ajuste para la determinación de los parámetros del modelo de agregación para las muestras provenientes del crudo D11.

Los valores de la Tabla IX.13. se corresponden con los calculados a través de la segunda ecuación del modelo. En este caso no se comparan con los datos reales medidos, ya que por la elevada viscosidad de las muestras no se han podido determinar experimentalmente.

Tabla IX.13. Parámetros de ajuste y valores predichos por el modelo de umbral para las muestras D11-190, D11-370 y D11-565.

	$M_{0,tot}$, cuentas / g	sd $M_{0,tot}$, cuentas / g	$R_{1/2}$, mL / g	sd $R_{1/2}$, mL / g	R_0 , mL / g	sd R_0 , mL / g	R^2
D11-190	3.181	488	2,7	2,1	4,8	0,6	0,89
D11-370	7.494	1.420	9,2	5,6	5,2	1,2	0,92
D11-565	13.573	2.843	16,5	9,9	4,8	2,0	0,80

Los valores de los parámetros de ajuste son en ambos casos ascendentes, y tanto $M_{0,tot}$ como la $R_{1/2}$ aumentan significativamente al aumentar el porcentaje destilado

de las muestras (10,98; 34,32; y 70,34 %, respectivamente, destilados del crudo original). Sin embargo, el valor del umbral de precipitación no se ve afectado significativamente una vez que se quitan los compuestos más ligeros. Esto puede deberse a que la estabilidad de las muestras se ve principalmente afectada por la parte ligera del crudo, que se elimina de forma preferente en las primeras etapas de la destilación. El aumento en la cantidad de agregados se debe a la mayor cantidad de asfaltenos que se tiene porcentualmente en las muestras destiladas ya que, por la eliminación de las primeras fracciones, el residuo resultante concentra de forma más que significativa la fracción asfáltica del crudo, por lo que lo que inicialmente era un 2 % de asfalteno se convierte en un 7 %.

Los valores del coeficiente de regresión mostrados en la Tabla IX.13. son, en este caso, muy bajos, dado el peor ajuste de las funciones por la elevada viscosidad de los cortes.

- ***Crudo CS:***

La misma experimentación realizada en los dos crudos anteriores, se ha realizado para la muestra CS a 25 °C, dada la escasa influencia de la temperatura en los valores de umbral. La Tabla IX.14. recoge los valores de los diferentes parámetros del modelo para esta muestra.

En el caso de esta muestra, los resultados tienen un error muy elevado, dado que es una muestra muy volátil. Los parámetros calculados llevan a pensar que el umbral de la muestra es prácticamente 0, lo cual coincide con los datos experimentales en los que se observa la presencia de sólidos aún sin añadir nada. Estos sólidos no pueden ser ceras, dado que el crudo tiene una WDT superior a 30 °C.

Los datos reales para esta muestra nos dicen que tiene una alta inestabilidad desde el punto de vista de la agregación de asfaltenos, ya que origina graves problemas de aseguramiento de flujo en yacimiento y durante el transporte.

Tabla IX.14. Parámetros de ajuste del modelo de predicción de umbral.

R, mL / g	$M_{0,máx}$, cuentas / g	sd $M_{0,máx}$, cuentas / g	$t_{1/2}$, s	sd $t_{1/2}$, s	R^2	
3	739,0	0,3	0,71	0,05	0,56	
5	1.261	1	1,41	0,15	0,34	
10	1.581	2	2,29	0,23	0,37	
20	2.339	6	4,68	0,47	0,39	

$M_{0,tot}$, cuentas / g	sd $M_{0,tot}$, cuentas / g	$R_{1/2}$, mL / g	sd $R_{1/2}$, mL / g	R_0 , mL / g	sd R_0 , mL / g	R^2
3.606	1.295	11,3	10,8	0	1	0,92

Dados los buenos resultados del modelo para el crudo D11, se seleccionó este crudo como punto de partida para realizar el estudio adicional sobre la estabilidad de los asfaltenos al añadir diferentes aditivos comerciales que inhiben la formación de asfaltenos o los desagregan una vez formados.

1.3.1.1. Estudio de la aditivación del crudo D11.

Una vez que se han ajustado los valores experimentales del *Método Cinético* para varios crudos y cortes, se procede a aplicarlo para los datos experimentales del crudo aditivado. Para ello, se hace el estudio sobre el crudo D11 usando diferentes cantidades de aditivo entre 25 y 100 ppm y a varias temperaturas (30, 45 y 60 °C). El agregante empleado fue n-heptano y se probaron varios valores de R, desde el umbral de agregación a 50 mL/g. Los aditivos empleados han sido el AA32 y AA36.

Como se ha visto previamente, cuando se han obtenido los datos experimentales según esta experimentación, se realizan los ajustes a la primera ecuación del modelo para determinar los valores de $M_{0,máx}$ y $t_{1/2}$. Los resultados de este ajuste de parámetros se muestran en la Tabla IX.15.

Tabla IX.15. Parámetros del modelo de agregación para el crudo D11 con el aditivo AA32.

Condiciones	R, mL n-C ₇ /g crudo	M _{o,max} , cuentas g ⁻¹		sd _{M_{o,max}} , cuentas g ⁻¹	t _{1/2} , s	σ _{t1/2} s	R ²	A-C7, % p/p
		Exp	Modelo					
30 °C 25 ppm	4,18	15,13	19,50	0,08	2.153	30	0,97	0,39
	10	333,8	337,8	0,58	7,13	0,48	0,62	1,44
	30	1.114	1.172	3,76	21,1	1,8	0,59	2,17
	50	1.402	1.658	7,29	11,3	1,6	0,38	2,11
30 °C 50 ppm	3,96	7,74	11,94	0,14	2.506	63	0,98	0,37
	4,29	15,14	17,78	0,06	610	10	0,98	0,45
	5	25,68	28,75	0,07	151	5	0,81	0,55
	10	261,9	287,7	0,98	28,4	2,0	0,68	1,65
	20	700,4	699,0	0,57	5,64	0,24	0,83	2,08
	30	1.010	1.070	0,37	2,03	0,06	0,89	1,62
	50	1.128	1.522	9,34	8,81	2,33	-	1,85
30 °C 100 ppm	3,96	7,88	10,69	0,07	5.453	102	0,93	0,33
	10	232,5	238,3	0,53	10,30	0,83	0,52	1,49
	30	1.019	1.246	3,85	1,48	0,62	-	2,03
	50	1.079	1.363	9,20	3,84	1,78	-	2,03
45 °C 25 ppm	4,84	18,97	19,55	0,08	346	10	0,83	0,48
	10	250,8	256,7	0,35	10,4	0,7	0,52	1,15
	30	1.174	1.226	3,00	18,6	1,4	0,64	1,85
	50	1.537	1.712	4,28	19,7	1,4	0,65	2,06
45 °C 50 ppm	4,84	3,26	4,62	0,04	101	10	0,59	0,41
	10	244,3	249,6	0,32	5,44	0,30	0,7	1,35
	30	1.031	1.051	0,62	8,59	0,40	0,52	1,83
	50	1.444	1.553	7,08	3,22	1,15	-	2,31
45 °C 100 ppm	4,29	1,62	2,65	0,03	63,4	11,0	0,32	0,31
	10	222,0	239,5	0,53	3,40	0,51	0,19	1,41
	30	894,1	925,7	1,09	11,2	0,8	0,42	1,84
	50	1.243	1.361	5,34	0,12	0,92	-	1,75
60 °C 25 ppm	4,84	9,55	10,98	0,05	78,6	5,2	0,62	0,49
	10	225,2	228,1	0,24	14,7	0,5	0,82	1,10
	30	932,5	925,1	0,65	10,1	0,4	0,68	2,15
	50	1.721	1.784	2,21	9,91	0,69	0,53	1,99

Tabla IX.15. Parámetros del modelo de agregación para el crudo D11 con el aditivo AA32.

Condiciones	R, mL n-C ₇ /g crudo	M _{0,max} , cuentas g ⁻¹		sd M _{0,max} , cuentas g ⁻¹	t _{1/2} , s	σ _{t1/2} s	R ²	A-C7, % p/p
		Exp	Modelo					
60 °C 50 ppm	4,73	5,71	6,88	0,06	70,9	7,4	0,51	0,30
	10	218,1	222,2	0,29	13,4	0,5	0,88	1,40
	30	919,3	922,1	1,43	11,4	0,36	0,75	2,22
	50	1.845	1.883	2,73	22,6	1,0	0,8	2,02
60 °C 100 ppm	4,95	9,86	11,44	0,05	31,0	4,1	0,22	0,41
	10	240,3	242,9	0,11	11,6	0,3	0,86	1,43
	30	716,2	755,5	1,06	14,1	0,7	0,8	1,90
	50	1.768	1.830	3,37	4,07	0,52	0,29	1,71

Tabla IX.16. Parámetros del modelo cinético para el crudo D11 con el aditivo AA36.

Condiciones	R, mL n-C ₇ / g crudo	M _{0,max} , cuentas g ⁻¹		sd M _{0,max} , cuentas g ⁻¹	t _{1/2} , s	σ _{t1/2} , s	R ²	A-C7, % p/p
		Exp	Modelo					
30 °C 25 ppm	4,07	10,54	12,50	0,06	1.363	33	0,91	0,31
	10	235,9	254,5	0,87	12,3	1,2	0,50	1,55
	30	1.177	1.226	3,47	16,4	1,3	0,64	2,11
	50	1.161	1.440	7,51	5,55	1,61	-	2,29
30 °C 50 ppm	3,96	6,81	14,05	0,23	15.496	440	0,94	0,26
	10	230,4	219,5	0,16	10,35	0,29	0,86	1,63
	30	825,1	863,1	2,26	19,82	1,30	0,69	-
	50	879,7	1.006	3,24	0,00	1,33	-	-
30 °C 100 ppm	4,07	8,18	10,11	0,04	1.675	25	0,97	0,34
	10	231,6	231,5	0,16	25,6	0,7	0,75	-
	30	889,0	929,4	1,73	11,7	0,8	0,63	2,11
	50	1.097	1.226	4,56	2,19	1,28	-	-
45 °C 25 ppm	4,95	21,61	22,05	0,03	143	3	0,93	0,60
	10	247,6	252,1	0,44	11,9	0,5	0,83	1,03
	30	1.038	1.225	4,54	2,79	1,40	-	1,58
	50	1.371	1.514	3,51	1,95	0,95	-	2,07
45 °C 50 ppm	4,95	11,52	13,46	0,03	145	3	0,94	-
	10	272,6	270,9	0,20	15,0	0,4	0,90	1,52

Tabla IX.16. Parámetros del modelo cinético para el crudo D11 con el aditivo AA36.

Condiciones	R, mL n-C ₇ / g crudo	M _{0,max} , cuentas g ⁻¹		sd _{M_{0,max}} , cuentas g ⁻¹	t _{1/2} , s	σ _{t1/2} , s	R ²	A-C7, % p/p
		Exp	Modelo					
45 °C 100 ppm	30	954,6	957,5	0,53	5,84	0,22	0,75	2,02
	50	1.231	1.346	4,88	0,00	0,78	-	1,98
	4,73	13,37	14,36	0,05	190	4	0,97	0,35
	10	162,4	159,8	0,12	13,8	0,4	0,78	1,38
	30	1.113	1.176	1,33	6,66	0,41	0,63	1,70
60 °C 25 ppm	50	1.266	1.417	4,39	0,20	0,93	-	2,00
	4,73	14,69	15,84	0,04	22,9	1,5	0,66	0,37
	10	266,6	266,3	0,20	15,7	0,4	0,92	1,19
	30	921,4	912,8	1,20	18,6	0,8	0,73	1,96
	50	1.630	1.759	1,29	4,34	0,16	0,87	1,70
60 °C 50 ppm	4,84	5,72	7,09	0,08	133	12,14	0,68	-
	10	221,2	219,4	0,27	15,7	0,5	0,90	1,45
	30	854,0	850,8	0,79	8,78	0,37	0,80	1,86
	50	1.568	1.658	4,50	10,2	0,9	0,70	2,06
	60 °C 100 ppm	4,84	14,44	16,07	0,06	131	3,85	0,94
	10	237,9	239,5	0,33	13,2	0,5	0,84	1,44
	30	891,4	898,5	1,31	17,2	0,8	0,82	1,78
	50	1.836	1.952	8,11	16,6	1,5	0,72	1,99

En lo que se refiere al efecto de R, como se observa en la Figura IX.9, al aumentar la relación, aumenta tanto el número máximo de partículas agregadas, así como la velocidad de agregación. Evidentemente, cuanto mayor sea el porcentaje de agregante en la mezcla, más se debilitará la interacción resina/asfaleno y aditivo/asfaleno, por lo que el número de partículas agregadas tiende a aumentar. Además, al aumentar la relación disminuye la viscosidad de la mezcla, por lo que la resistencia al movimiento de las partículas en el medio es menor y se pueden poner en contacto más fácilmente, mejorando por tanto la agregación. No se observan tendencias claras ni con la cantidad de aditivo ni con la temperatura.

A temperaturas bajas, el valor del tiempo medio aumenta con la dosificación de aditivo, indicando que el fenómeno de agregación se ralentiza y el mecanismo de actuación del aditivo es antiagregante. Sin embargo, a valores de la temperatura más altos, esta tendencia no se ve clara, posiblemente debido a una mayor movilidad de los asfaltenos por disminución de la viscosidad. Experimentalmente, se había determinado también un efecto disgregante en los dos aditivos probados, con lo que tienen ambos comportamientos.

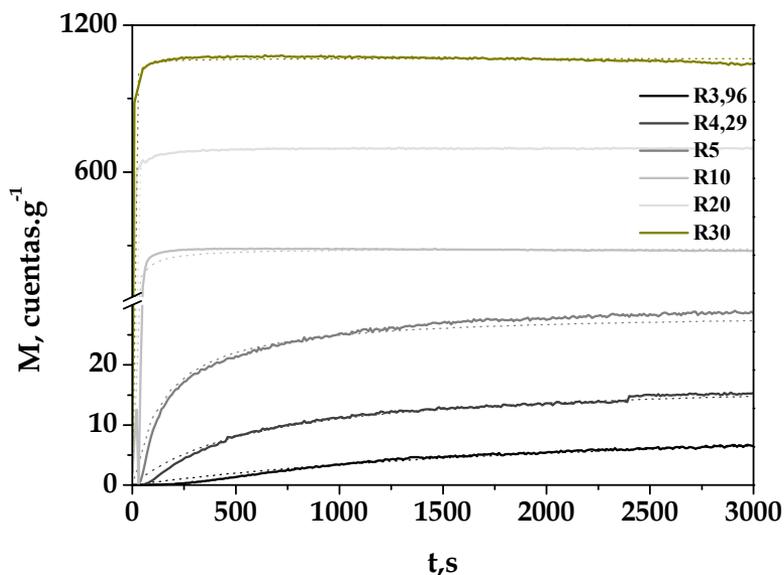


Figura IX.9. Efecto de R para el crudo D11, 30°C y 50 ppm del aditivo AA32.

El coeficiente de regresión en todos los casos es aceptable, dados los rangos de error manejados.

Realizando los ajustes de la segunda ecuación del modelo para la determinación de los umbrales de precipitación se obtienen los valores de los parámetros del modelo y las variables ajustadas que se muestran en la Tabla IX.17.

Se puede determinar que para ambos aditivos un aumento en la concentración de 25 a 50 ppm conlleva un aumento en el momento de orden 0 total. Si se añade

más aditivo, el efecto se revierte y disminuye el valor de $M_{0,tot}$. Esto puede deberse a que a concentraciones de hasta 50 ppm el aditivo tiene un efecto disgregante y al aumentar la dosificación pasa a tener un efecto antiagregante. No hay diferencias muy significativas entre la forma de actuar de ambos aditivos. No obstante, parece que el aditivo AA32 tiene un mayor efecto disgregante, ya que los valores de R_0 para el aditivo AA36 son superiores. Los valores de umbral indican un cierto efecto antiagregante al aumentar la concentración, pero no es muy claro. Los valores de 60 °C para los parámetros $M_{0,tot}$ y $R_{1/2}$ no tiene sentido. Los coeficientes de regresión son aceptables para casi todos los casos.

Tabla IX.17. Parámetros del modelo de agregación para el crudo D11 aditivado con los aditivos AA32 y AA36.

T (°C)	Aditivo	Aditivo, ppm	M_{tot}		R_o		$R_{1/2}$		R^2
			cuentas g-1		mL n-C7 gcrudo-1		mL n-C7 gcrudo-1		
			Valor	Error	Valor	Error	Valor	Error	
30	A36	25	2.620	1.252	4,6	1,9	34,19	33,39	0,94
		50	1.723	631	4,2	1,6	30,06	23,96	0,96
		100	2.507	718	4,3	1,1	46,50	24,24	0,99
	A32	25	3.787	308	4,0	0,3	58,78	8,04	1,00
		50	3.905	372	4,1	0,2	71,12	10,26	1,00
		100	2.387	1.352	4,6	2,4	29,83	36,41	0,90
45	A36	25	2.740	1.006	5,2	1,4	34,30	25,74	0,97
		50	2.786	43	4,7	0,1	48,37	1,33	1,00
		100	2.765	1.746	5,5	2,2	39,17	47,28	0,93
	A32	25	3.999	1.260	5,0	1,0	59,10	30,91	0,99
		50	4.164	551	4,8	0,4	75,64	15,36	1,00
		100	3.619	377	4,4	0,3	75,42	12,11	1,00
60	A36	25	5,E+04	2,E+05	3,6	1,2	1,43E+03	6,98E+03.	1,00
		50	1,E+12	--	4,7	1,2	3,17E+10	5,83E+11.	0,99
		100	4,E+17	2,E+24	5,2	2,9	8,35E+15	5,35E+22.	0,96
	A32	25	1,E+13	--	4,7	1,3	3,03E+11	--	0,99
		50	1,E+15	5,E+21	5,1	2,0	3,20E+13	1,17E+20	0,98
		100	6,E+08	2,E+14	5,4	4,9	1,67E+07	4,14E+12	0,92

La Figura IX.10. muestra el efecto de la concentración de aditivo sobre el número de partículas agregadas. La tendencia predice que, a mayores concentraciones, menor es la cantidad de agregados que se forman. Sin embargo, esta tendencia tiene un límite, el máximo de adsorción del aditivo sobre los asfaltenos. Por ello, las diferencias entre usar 50 o 100 ppm apenas son significativas. En cuanto al efecto sobre el umbral de precipitación, apenas se aprecian diferencias, tanto de forma gráfica, como en las tablas. No obstante, como ya se demostró en el párrafo anterior, no es tanto el efecto que sufre el umbral, sino el efecto que produce sobre las distribuciones.

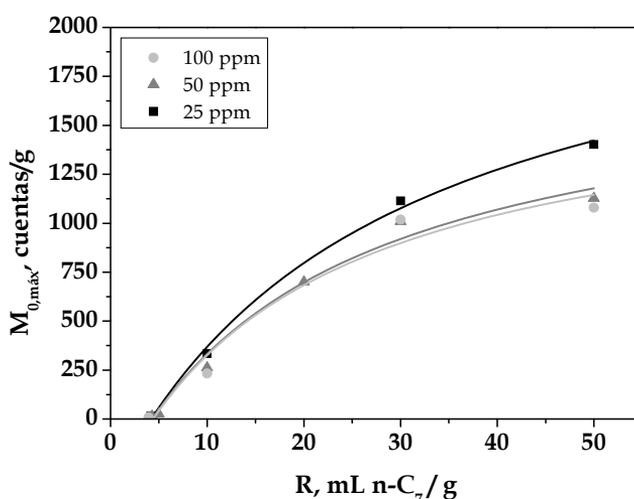


Figura IX.10. Parámetros del modelo de agregación. 30°C, aditivo AA32 y el crudo D11.

En vista del efecto de la concentración de aditivo, se hace necesaria la comparación entre aditivos, ya no tanto en los valores de umbral, sino sobre todo en la forma de agregación. Para ello, se han representado la Figura IX.11. para evaluar la cantidad de agregados formados, y la Figura IX.12. para evaluar la distribución de tamaños de partículas en el umbral en función del tipo de aditivo a una temperatura determinada (en este caso 30°C).

El aditivo AA36 predice menores valores de cantidad de agregado que el aditivo AA32, y en general, mayores de umbral.

Este hecho supondría en una primera aproximación el poder afirmar que el aditivo AA36 es más efectivo que el AA32. Sin embargo, no sólo es necesario tener menor cantidad de agregados, sino que es igual de importante, o tal vez más, la forma en que quedan agregadas las partículas. La mayor ventaja de la técnica FBRLM es que permite observar las grandes diferencias de agregación entre ambos aditivos. Mientras que el aditivo AA36 genera menos partículas, todas ellas son de pequeño tamaño, es decir, las más propensas a quedar embebidas en la rugosidad de las tuberías, generando consecuentemente mayores problemas de taponamiento de flujo. Sin embargo, en el aditivo AA32, aun generando una ligera porción adicional de agregados conforme aumenta la concentración de aditivo, los agregados tienen un mayor tamaño, teniendo una menor afinidad a quedar atrapados en las rugosidades y generando menores problemas.

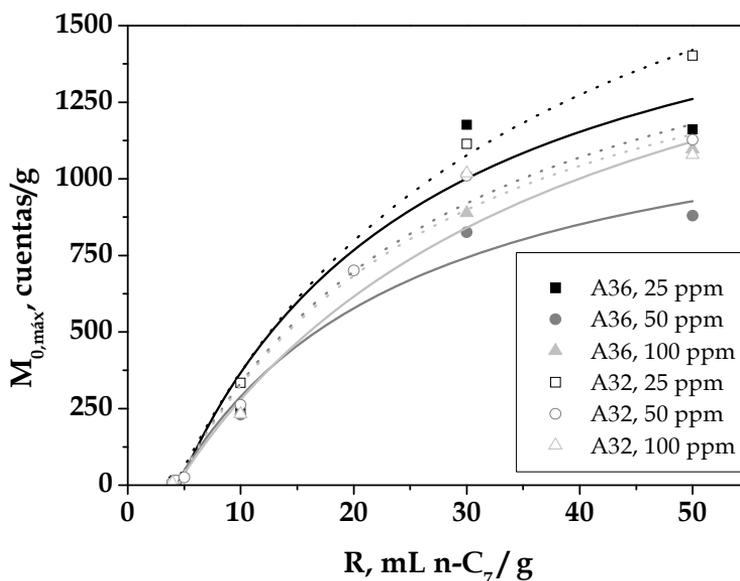


Figura IX.11. Parámetros del modelo de agregación a 30°C para los aditivos AA32 y AA36. Crudo D11.

Por tanto, el aditivo AA32 presenta un mayor efecto como disgregante de asfaltenos, pero el aditivo AA36 es más eficaz desde el punto de vista de aseguramiento de flujo. Una combinación de efectos disgregagante y de desplazamiento del umbral, sería lo ideal a la hora de diseñar un aditivo funcional.

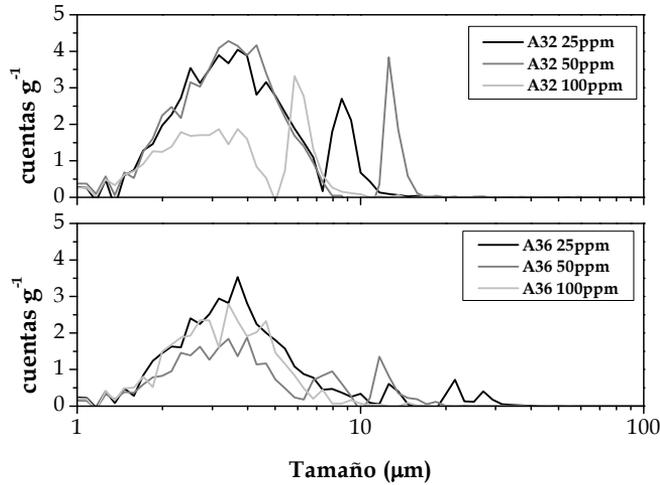


Figura IX.12. DTPs en el umbral + 10% para los aditivos AA32 y AA36. Crudo D11. 30 °C.

Retomando el análisis del efecto térmico, en la Figura IX.13. se recogen los valores del ajuste de los parámetros de la segunda ecuación del modelo de agregación para 30 y 45 °C para el aditivo AA32.

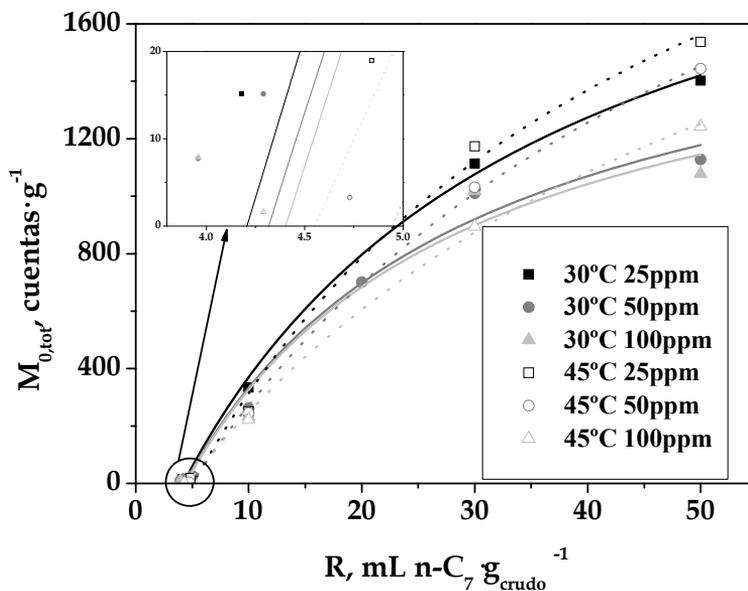


Figura IX.13. Ajuste de parámetros del modelo de agregación para el aditivo AA32 a a 30 y 45 °C.

Para una concentración de aditivo determinada se observa que el número de partículas agregadas se incrementa cuando aumenta la temperatura. Sin embargo, como se ha explicado anteriormente, cuanto mayor es la temperatura se requiere una mayor cantidad de disolvente para que comience la floculación. De esta forma, parece que los agregados se estabilizan al aumentar la temperatura, pero precipitan en mayor cantidad. Esto se corresponde con los efectos térmicos descritos en las teorías de cristalización.

Para poder comprobar este efecto, la Figura IX.14. recoge las distribuciones de tamaños de partículas para los experimentos de umbral a 30 y 45 °C. A simple vista se observan dos efectos: que el efecto antiagregante es mayor a 30 °C, salvo para la concentración de aditivo más elevada; el menor tamaño de los agregados al aumentar la temperatura.

Por ello, a pesar de detectarse mayor número de partículas a mayor temperatura, los porcentajes en peso de agregados asfálticos son menores, ya que

presentan menores tamaños. Este efecto se observaba también en la Tabla VIII.4, donde los mayores porcentajes de precipitados se registraban a 45 °C.

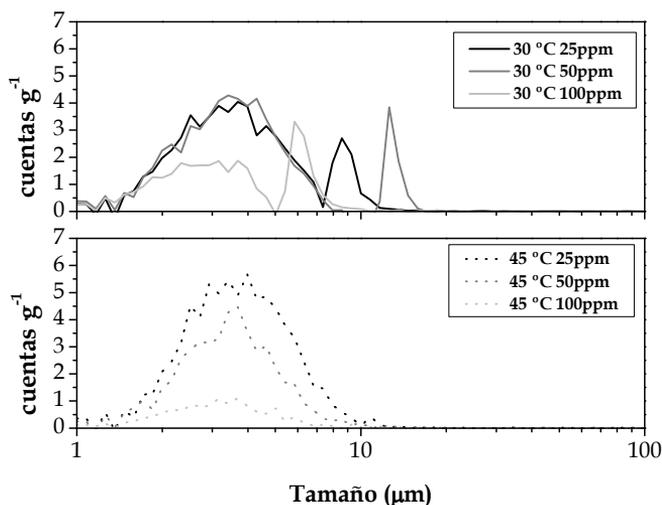


Figura IX.14. DTPs para el aditivo AA32 a 30 y 45°C. Crudo D11. R U + 10 %.

1.4. Comparación de umbrales con los modelos.

Por último, se realiza una comparación de los valores de los umbrales experimentales y los obtenidos mediante cada uno de los modelos empleados. Los resultados de esta comparativa para los crudos se muestran en la Tabla IX.18.

A la vista de los resultados se puede determinar que los modelos reproducen de forma aceptable los umbrales experimentales. Cabe señalar la influencia, a la hora de los valores, de la partida de crudo usada. Los datos experimentales de las dos columnas de la derecha representan los valores de umbral experimental obtenidos con dos partidas de crudo diferentes, lo cual tiene su reflejo en los valores predichos. Esto se pone de manifiesto en el crudo D11 de una forma muy clara.

Dadas las similitudes entre los resultados de los modelos, su uso dependerá de las técnicas experimentales disponibles en el laboratorio y de su aplicabilidad en función de la cantidad de muestra o el tiempo disponible para la caracterización.

Además, la información proporcionada por las técnicas de análisis no es la misma y depende del uso a futuro de los datos el interés. Por ejemplo, si es necesario

usar el tamaño de los agregados, se hace necesario usar la técnica FBRLM y la modelización con el modelo de agregación.

Tabla IX.18. Comparación umbrales.

	T, °C	Ecuación de escalado	R ₀ , mL/g		R ₀ , mL/g	
			Modelo de solubilidad	Modelo de agregación	Exp1	Exp2
D03	30	0,6	0,6	1,2	2,5	
	45	0,7	0,7	0,8	2,6	
	60	0,8	0,7	0,8	2,6	
	98,4	1,0	0,7	-		
D11	30	1,8	4,1	4,1	1,2	3,5
	45	1,9	4,8	4,8	1,2	4,6
	60	1,3	5,9	5,9	1,2	4,7
	98,4	1,4	-	-		
D11-190	30	-	4,0	4,0	3,4	
	45	-	4,3	4,3	3,5	
	60	-	4,7	4,7	3,6	

X. Asfaltenos de presión

X. Asfaltenos de presión

La experimentación contenida en este capítulo se realizó durante la estancia breve predoctoral realizada en el *Laboratoire des Fluides Complexes et leurs Reservoirs* de la **Université de Pau et des Pays de l'Adour** (Pau, Francia) durante 4 meses.

Las muestras de crudos empleadas fueron las mismas de las que se disponía en el Laboratorio de Caracterización de Crudos (*PETROLAB*) de la Universidad Rey Juan Carlos.

En este capítulo se determina el umbral de precipitación de asfaltenos y la estabilidad de los mismos en términos de relaciones presión/temperatura para una concentración de metano añadida al crudo muerto (STO).

Para ello, se dispuso de una celda agitada que puede operar en altas condiciones de presión y temperatura (similares a las de un yacimiento) y de la que se puede tomar muestra y filtrarla sin modificar sus condiciones internas cada 24h.

El interés de este punto radica en poder comprender de una forma más profunda los mecanismos de agregación y precipitación de asfaltenos, dado que en el resto del trabajo se usan sistemas de laboratorio en los que se induce la agregación y precipitación de asfaltenos con disolventes, lo que se aleja mucho de las condiciones de yacimiento.

1. METODOLOGÍA

1.1. Muestra.

Todo lo estudiado hasta este punto ha hecho referencia a asfaltenos cuya agregación se simula en un laboratorio por adición precipitante. No obstante, en los sistemas naturales o industriales, el proceso de inestabilización suelen estar

relacionados más bien con otros fenómenos como son las disminuciones de presión por pérdida de carga, que generan la disminución del contenido en volátiles disueltos.

El crudo seleccionado ha sido el CS. Este crudo es un crudo muerto. Además, es muy inestable, de ahí su interés.

Para la realización de los ensayos a presión, se adicionó metano a la muestra para aumentar su presión hasta la presión de yacimiento. La proporción de metano añadida se realizó a partir de los cálculos realizados a partir del contenido en GLPs que tiene la muestra original al ser extraída del yacimiento. La cantidad de GLPs fue proporcionada por las medidas de Repsol y se estimó en un 5%. El valor de gas añadido fue entonces del mismo porcentaje, pero en este caso, por sencillez, se añadió solo metano.

1.2. Montaje y procedimiento experimentales.

El montaje experimental utilizado se muestra en las Figuras X.1. a X.5. En ellas se pueden observar las siguientes partes principales:

1. Celda de presión.
2. Sistema de monitorización de datos y control de variables.
3. Control de temperatura.
4. Sistema de visualización interna.
5. Sistema de agitación.
6. Sistema de adición del gas a presión.
7. Sistema de equilibrio de presiones para toma de muestras y filtrado a alta presión.

El equipo principal de medida (1) se denominará a partir de ahora como celda PVT, ya que permite regular estas 3 magnitudes. La presión se regula por adición de metano y por el movimiento de un émbolo a través de un sistema de control y registro de datos. La temperatura se controla a través de un baño externo con un fluido calefactor y un termopar asociado en el interior de la celda. El volumen va íntimamente ligado a la presión y se regula por el movimiento del pistón de la celda.

Las condiciones experimentales de temperatura seleccionadas se correspondieron a aquellas cercanas a las que presenta el yacimiento de forma real, es decir, una temperatura máxima en torno a 95 °C.

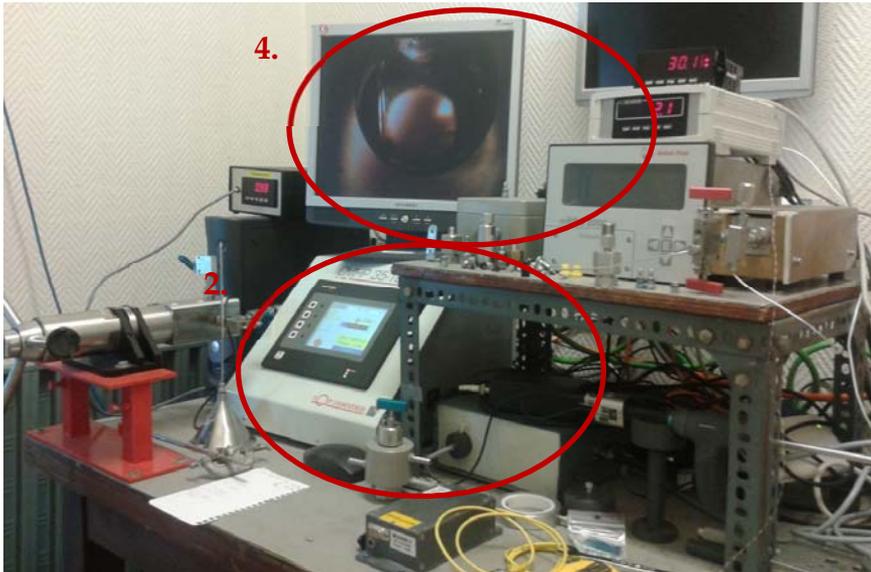


Figura X.1. Instalación experimental a presión. Sistema de control de presión.

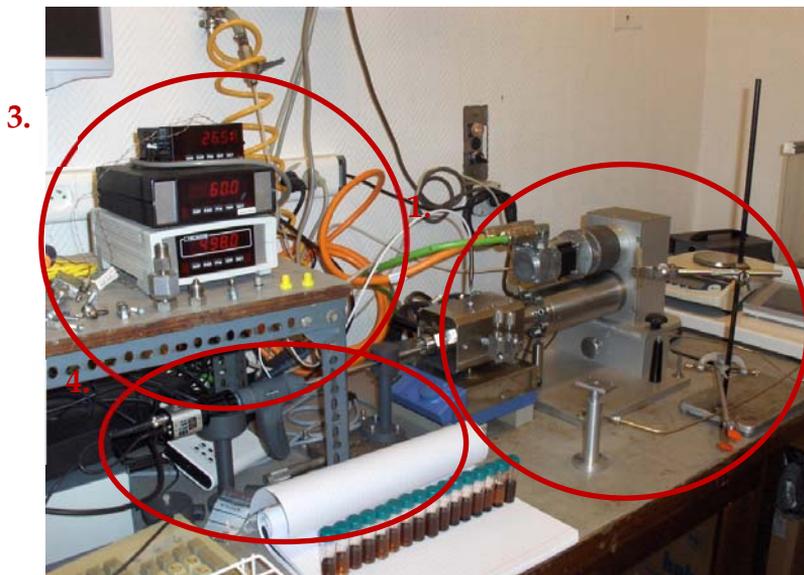


Figura X.2. Instalación experimental a presión. Celda PVT.



Figura X.3. Sistema de presurización del filtro en la celda PVT para filtrar en condiciones isoterma e isóbaras.



Figura X.4. Detalle de las conexiones del sistema de filtrado.

La preparación de la muestra viene precedida de la preparación de la celda PVT. Para ello, se procede a su lavado a fondo con tolueno hasta que el interior de la celda se observe limpio. Una vez finalizada la limpieza, se sube la temperatura para eliminar los sobrantes de disolvente y se baja la presión haciendo vacío con una

bomba externa de alto vacío. El vacío se mantiene durante, al menos, 6 h. de esta forma se garantiza la total limpieza del interior de la celda PVT.

Una vez que la celda está limpia, el primer paso para poder realizar ensayos en la celda PVT consistió en el calibrado de presiones. Para ello, se deben determinar con exactitud las presiones que proporciona el sistema de medida mediante un sensor externo conectado en una de las salidas del equipo, el sensor de la celda PVT. El proceso se realiza siempre después del lavado y secado de la celda. Consiste en cerrar totalmente las válvulas de la celda, salvo la conectada al sistema de calibración externo de presión, que ha de estar totalmente abierta, conectando a continuación el sistema de calefacción y midiendo la presión cuando la temperatura es estable. Esto se realiza para diferentes valores de punto de consigna ("Set Point, SP") del control de la bomba de pistón.

De esta forma se obtienen las curvas de calibrado del medidor de presión de la Figura X.5. y X.6.

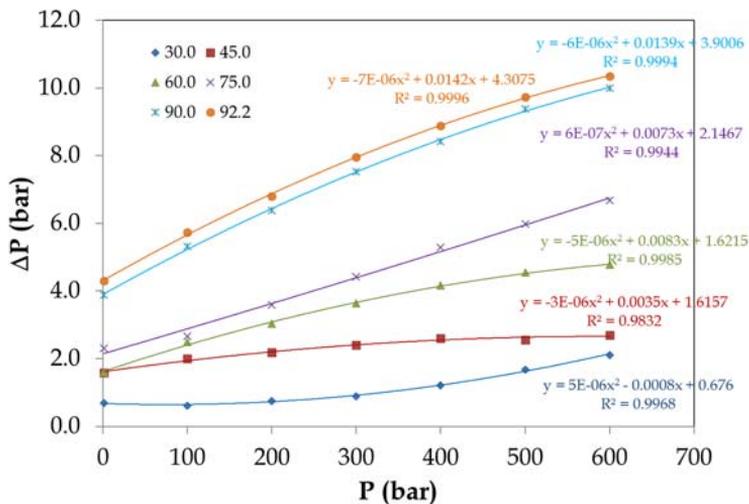


Figura X.5. Calibrado del sensor de presión. Curvas de diferencia de presión entre los sistemas de medida frente a la medida de presión a diferentes temperaturas.

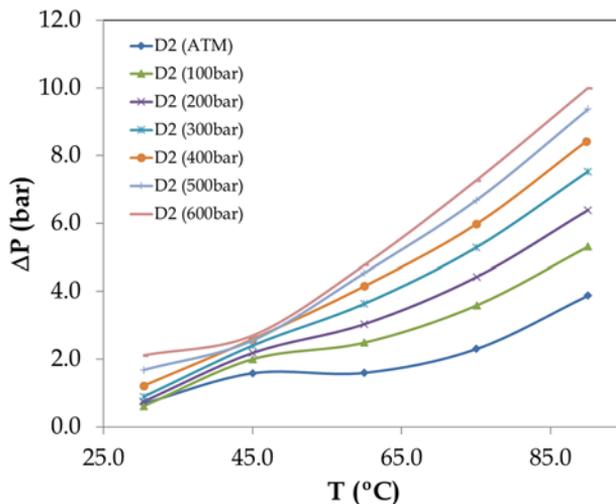


Figura X.6. Calibrado del sensor de presión. Curvas de diferencia de presión entre los sistemas de medida frente a la temperatura a diferentes valores de presión fijados.

A partir de este calibrado, se determinan los intervalos de trabajo de P y T que, en este caso, son de: entre 1 y 600 bar; entre 30 y 92,2 $^{\circ}\text{C}$.

Una vez que se tienen estas curvas se pueden realizar los cálculos para determinar la presión real.

A partir de las ecuaciones a presión constante (Figura X.6.) se determina la ecuación de Δp vs p a una temperatura. Empleando esta ecuación se podrá recalculer la Δp para el valor real de presión. Además, permitirá calcular el valor real de presión mediante sustracción directa del valor de Δp al valor medido de la presión.

Un ejemplo de este cálculo se recoge en las siguientes Tablas (X.1. y X.2.), en el que se realiza el cálculo para una temperatura de 60,1 $^{\circ}\text{C}$. Con este valor de temperatura y los ajustes de la Figura X.6., se determina para cada isobara el valor de ΔP , que es una función de la presión. A partir del ajuste de la Figura X.7., se puede determinar el ΔP para una presión medida en el indicador de presiones de la instalación experimental de 143,8 bar. Corrigiendo este valor con los datos de la Tabla X.2., se recalcula el valor real de presión, 141 bar, que se corresponden con un valor indicado de 143,8 bar a 60,1 $^{\circ}\text{C}$.

Tabla X.1. Calibrado del sensor de presión. Determinación de la curva Δp vs T a 60,1 °C. Ajuste polinomio 3° grado.

Ajuste polinomio 3° grado						
P_{REAL} , bar	x^3	x^2	x	indep	x (T, °C)	y ΔP , bar
1	0,0000442	-0,0073	0,4148	-6,374	60,1	1,7
100	0,0000388	-0,0066	0,4173	-70,382	60,1	2,6
200	0,0000298	-0,0049	0,3319	-56,377	60,1	3,1
300	0,0000225	-0,0035	0,2653	-45,865	60,1	3,7
400	0,000013	-0,00157	0,158	-2,49	60,1	4,1
500	-0,0000136	0,0036	-0,1495	32,207	60,1	4,4
600	-0,000031	0,0071	-0,3549	72,256	60,1	4,7

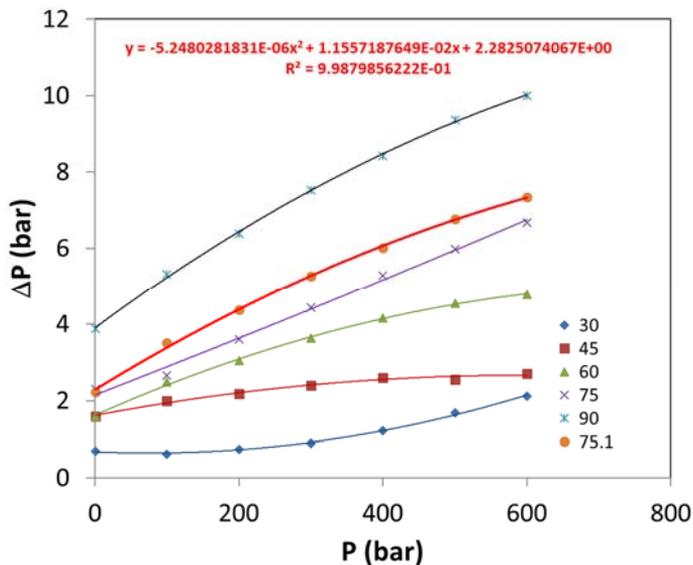


Figura X.7. Calibrado del sensor de presión. Curvas de diferencia de presión entre los sistemas de medida frente a la presión a 60,1 °C.

Tabla X.2. Calibrado del sensor de presión. Valor real de la presión a esa temperatura de 60,1 °C.

Ajuste polinomio 2° grado						
T, °C	x^2	x	Indep	x (P, bar)	y (ΔP , bar)	P_{REAL} , bar
60,1	-5,31E-06	8,06E-03	1,77E+00	143,8	2,8	141

2. Resultados y discusión.

Una vez realizado el calibrado se pasa al empleo de la muestra real seleccionada, es decir, el crudo CS.

La muestra de crudo se introduce en la celda PVT mediante succión a vacío por la parte opuesta a la entrada de muestra. Para garantizar la homogeneidad de la muestra, ésta permanece en estufa durante 2h a 50 °C y se agita previamente a la succión.

Una vez que se ha llenado la celda, se determina la masa introducida por diferencia y se calcula la masa necesaria de metano para alcanzar el 5 % de gas en disolución. El gas se introduce por pesada a contrapresión desde una bala situada en una balanza para, de esta forma, recalcular la concentración másica de gas en la muestra.

Cuando la celda contiene todo el gas y el líquido en su interior, se cierran las válvulas. Se calienta y presuriza hasta las condiciones de partida de ensayo. Dichas condiciones se determinan a partir de la información proporcionada por Repsol, S. A. para el yacimiento en el que se encuentra el crudo y que son:

$$P_{\text{YACIMIENTO}} = 6.000 \text{ psi } (\cong 415 \text{ bar}).$$

$$T_{\text{YACIMIENTO}} = 130 \text{ }^\circ\text{C}.$$

$$P_{\text{UMBRAL}} = 5.000 - 6.000 \text{ psi } (\cong 345 - 415 \text{ bar}).$$

Crudo vivo:

- contenido en metano (C1): 5% en p/p (aproximadamente un 35% en mol).
- contenido en \leq C5: 55% en mol.

Para asegurar que los asfaltenos se encuentran estables en el crudo en dispersión, se eligen unas condiciones de estabilización de 24 horas a 90 °C y 600 bar, siendo 90 °C la temperatura más alta que se puede alcanzar en el sistema y 600 bar una presión muy superior a la de burbuja y superior también a la de umbral

proporcionada por la empresa, que está entre 345 y 415 bar. Tras realizar un filtrado de la muestra en estas condiciones para determinar si efectivamente los sólidos no se agregan, se obtuvo una cantidad de sólido muy elevada en el filtro. Por lo tanto, se bajó la cantidad de metano para los ensayos realizados a partir de este punto a un 1 % en masa.

Se han realizado dos tipos de ensayos. En los primeros se determina la curva Pv de los asfaltenos en unas condiciones constantes de temperatura. El segundo tipo de ensayo, consiste en una filtración de sólidos a unas T y P fijadas.

2.1. Determinación de las curvas Pv.

Los diagramas Pv a diferentes temperaturas para las muestras anteriores se muestran en la Figura X.8.

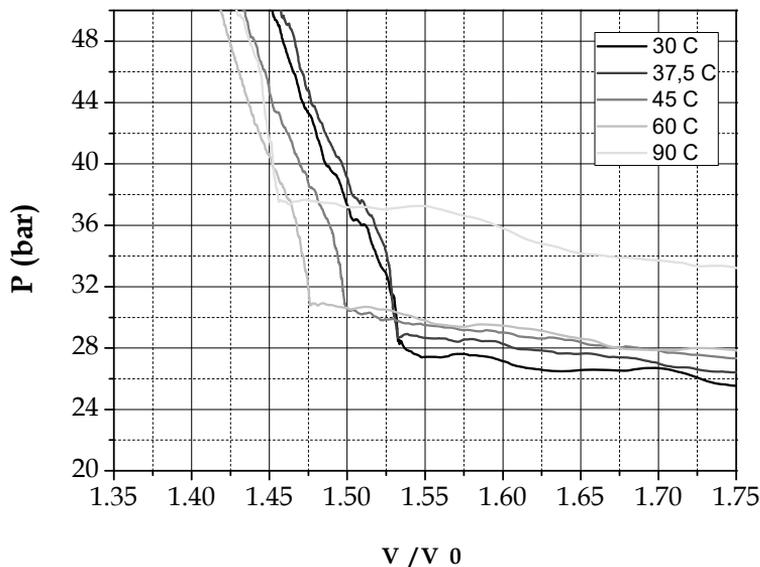


Figura X.8. Curvas Pv para el crudo CS + 5% de C1 p/p a diferentes temperaturas.

A partir de los datos recogidos en esta Figura, se calculan las presiones de burbuja a las diferentes temperaturas (aplicando el método del factor corrector

expuesto con anterioridad). De esta forma, las presiones de burbuja resultantes son las que se recogen en la Tabla X.3.

Se puede observar que un aumento en la temperatura lleva, como es de esperar, a un aumento en la presión de burbuja en el sistema, que está muy por debajo de la zona de estabilidad estudiada a 600 bar y muy lejos de las condiciones reales de precipitación en pozo. La zona de inestabilidad de asfaltenos se sitúa en el entorno de la presión de burbuja, por lo que se deben alcanzar estos valores de presión para inestabilizar a los asfaltenos.

Tabla X.3. Presiones de burbuja para el crudo CS + 1 % de C1 p/p.

T, °C	P_B, bar	P_B Corregida, bar
30	27,5	26,8
37,5	29,0	27,7
45	29,5	27,8
60	30,0	28,1
75	-	-
90	37,0	32,6

Durante el análisis de estos resultados se determinó que el ruido de la señal era excesivo, por lo que aplicaron suavizados a las señales obtenidas, tal y como muestra la Figura X.9. Esto se determinó tras realizar las curvas P_v, por lo que se repitieron todas para evitar posibles desviaciones en los resultados, determinándose pequeñas diferencias (no significativas) en la determinación de las presiones de burbuja.

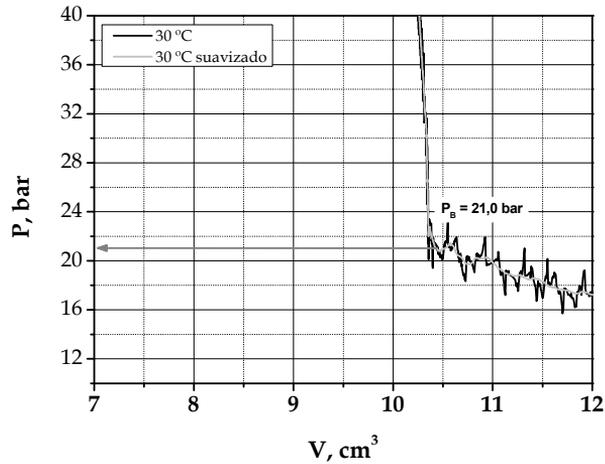


Figura X.9. Ejemplo de suavizado empleado para la curva Pv para el crudo CS + 5% de C1 p/p a 30°C.

2.2. Determinación de la estabilidad.

Para ello, se realizan filtrados de la muestra a alta P y T determinando la presencia de sólidos en el filtro como parámetro que justifica la estabilidad de los asfaltenos. En la Figura X.10. se recogen las estabilidades estudiadas para el crudo CS.

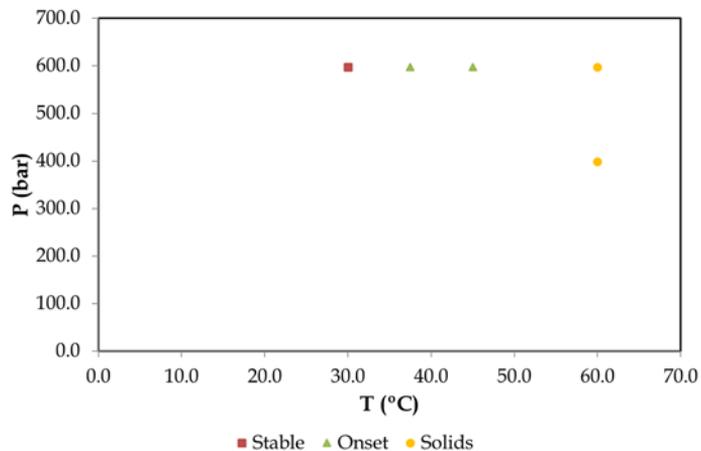


Figura X.10. Ensayos de estabilidad realizados para el crudo CS + 1% de C1 p/p.

En estos ensayos se determina que, en el caso de la temperatura, un aumento de la misma conduce a una mayor inestabilidad de los asfaltenos en el crudo de petróleo. La explicación a este comportamiento puede realizarse desde la definición de la solubilidad de tal forma que cambios en la energía interna y densidad de líquido cuando la temperatura es menor hacen que el parámetro de solubilidad aumente. Otra explicación de este comportamiento se basa en las mayores colisiones entre los agregados asfálticos a elevadas temperaturas.

De acuerdo con los resultados presentados en la Figura X.10, parece que a elevadas presiones (600 bar) el límite de estabilidad con la temperatura se encuentra entre 37,5 y 30 °C, estando entre estos 2 valores el umbral de agregación. En el caso del efecto de la presión, no se ha podido detectar el valor umbral de la misma dado que no se disponía de suficiente muestra.

Debe notarse que se han realizado más experimentos que los que se muestran en la Figura X.10, incluidos aquellos que nos llevan a asegurar la repetitividad del resultado de la no-aparición de sólidos a 30 °C y 600 bar. Esta repetición de algunos puntos se debe a que con la secuencia inicial de ensayos a 600 bar, que fueron desde los 60 °C descendiendo a los 30 °C, en un primer momento aparecían bastantes sólidos a 30°C, pero tras dejar un tiempo de estabilización mayor de 48 h se determinó que estos sólidos desaparecían totalmente, por lo que se justificó que la cinética de desaparición de los sólidos formados era mucho más lenta que la de formación de los mismos, y a partir de entonces todos los ensayos se han realizado partiendo de las condiciones más favorables, es decir partiendo de bajas temperaturas y elevadas presiones, para ir luego a condiciones más desfavorables (aumentando la temperatura o descendiendo la presión). De esta forma se han repetido los ensayos a elevada presión a todas las temperaturas arrojando los resultados que se muestran en la Figura X.10.

2.3. Aditivación.

A continuación, se estudió el efecto de la adición de un aditivo (AA37). Para ello, se realiza la misma secuencia de ensayos realizada con anterioridad, pero empleando en este caso el aditivo en una concentración relativamente elevada, para determinar su efectividad. Se añaden 250 ppm sobre una muestra de crudo que es homogeneizada e introducida en el sistema según el procedimiento experimental descrito en el apartado 1.2. de este capítulo.

a. Determinación de las curvas P_v .

Los diagramas P_v obtenidos en el caso de aditivación del crudo se muestran a continuación en la Figura X.11.

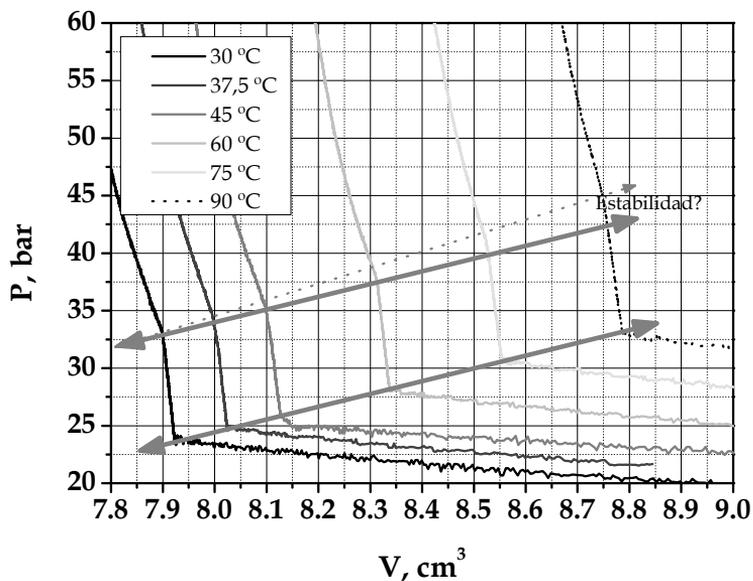


Figura X.11. Isotermas para el crudo CS + 1% de C1 p/p + 250 ppm p/p a diferentes temperaturas.

Se puede observar que, como era de esperar, un aumento de la temperatura lleva a un aumento de la presión de burbuja y que, además, la tendencia que presenta es casi lineal. Un efecto curioso es la aparición de un segundo cambio en la pendiente de las isotermas por encima de la presión de burbuja y que no se debe a ninguna propiedad del C1, por lo que puede deberse a la aparición de un nueva fase (¿una nueva fase líquida precursora de la formación de los sólidos inestables?) quizás relacionada con la estabilidad de los asfaltenos. Sería interesante estudiar esta región, pero por falta de muestra no se ha podido. Este cambio de pendiente debe confirmarse también para las curvas sin aditivo, ya que como su resolución era peor no se observa con tanta claridad, pero sí que parece existir.

Con la corrección de los datos las presiones de burbuja, sus valores son los que se recogen en la Tabla X.4.

Tabla X.4. Presiones de burbuja a diferentes temperaturas para el crudo CS + 1 % de C1 p/p + 250 ppm p/p aditivo AA37.

AA37, ppm p/p	T, °C	P _B , bar	P _B Corregida, bar
0	30	27,5	26,8
	37,5	29,0	27,7
	45	29,5	27,8
	60	30,0	28,1
	75		-
	90	37,0	32,6
250	30	23,5	22,9
	37,5	24,8	23,5
	45	26,0	24,4
	60	28,0	26,0
	75	30,7	28,1
	90	33,0	28,6

Comparando estos resultados con los del crudo sin aditivo se observa que las presiones de burbuja son menores con la presencia de aditivos, lo que podría indicar

una mayor estabilidad de las muestras. En la Figura X.12. se muestra una comparación de las tendencias de los valores con y sin aditivo de la presión de burbuja.

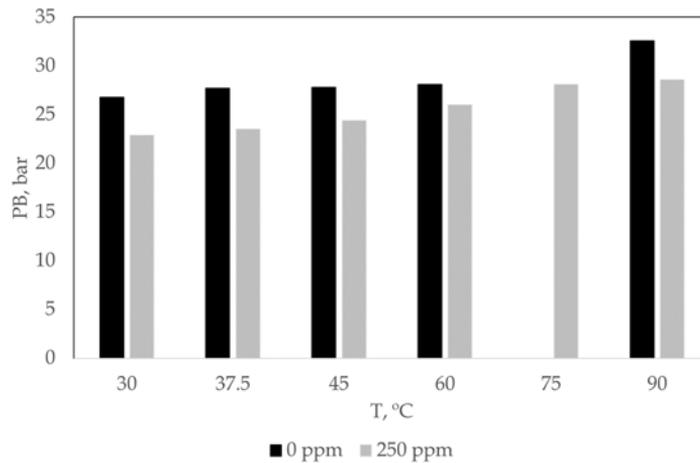


Figura X.12. Comparación de las presiones de burbuja en los ensayos con y sin aditivo.

Para verificar si el aditivo actúa en el caso de un exceso superior de C1 y en condiciones cercanas a las de pozo, se estudió el incremento hasta un 5 % p/p de metano (Figura X.13.).

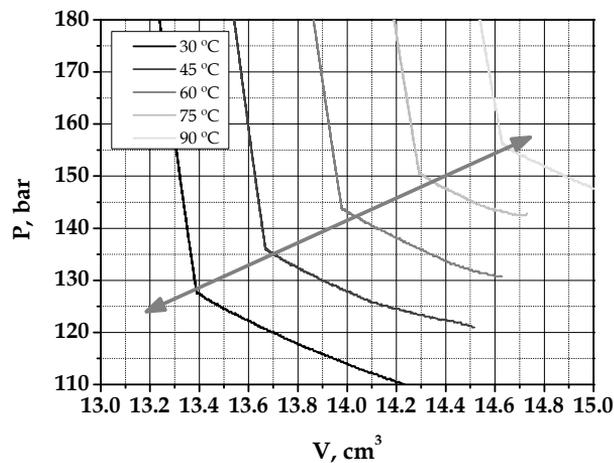


Figura X.13. Isothermas para el crudo CS + 5% de C1 p/p + 250 ppm p/p a diferentes temperaturas.

La Tabla X.5. muestra las presiones de burbuja para estos ensayos. Los valores de las presiones de burbuja son mucho más elevados en este caso, ya que la cantidad de metano añadida es 5 veces superior, siéndolo también aproximadamente la presión de burbuja.

Tabla X.5. Presiones de burbuja a diferentes temperaturas para el crudo CS + 5 % de C1 p/p + 250 ppm p/p aditivo AA37.

T, °C	P_B, bar	P_B Corregida bar
30,1	127,5	126,9
37,5	-	-
45	136,0	134,0
60,1	143,8	141,0
75,1	150,6	146,7
90,1	156,5	150,5

La Figura X.14. muestra la tendencia lineal en los resultados de las presiones de burbuja.

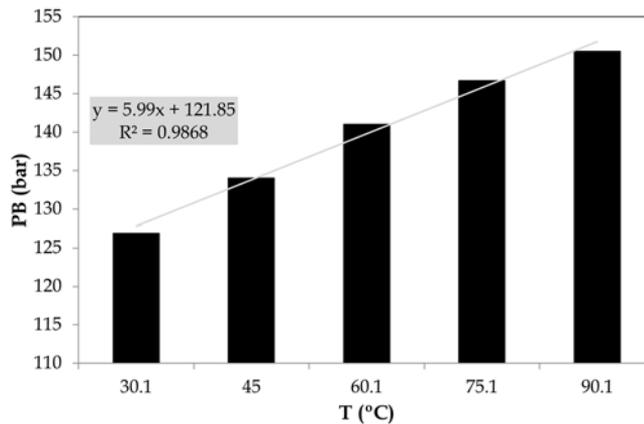


Figura X-14. Isotermas para el crudo CS + 5% de C1 p/p + 250 ppm p/p a diferentes temperaturas.

b. Determinación de la estabilidad.

Los ensayos realizados en este caso (con la misma limitación del apartado anterior de cantidad de muestra que no permitió hacer todos los necesarios para una buena determinación de la zona de inestabilidad) son los que se muestran en la Figura X.15.

Se puede observar que la muestra parece ser estable desde el punto de vista de la precipitación de asfaltenos en todo el intervalo de presiones y temperaturas estudiadas, lo que indica la alta efectividad de este aditivo en las condiciones ensayadas. Debe destacarse que las pruebas iniciales realizadas con un tiempo de estabilización de 24 h, llevaron a resultados equívocos, ya que las filtraciones realizadas presentaban siempre la presencia de muchos sólidos en cualquier temperatura a 600 bar. Tras dejar un tiempo de equilibrio superior a 48 h, el aditivo comenzaba a actuar llevando a la estabilidad de los sólidos formados. Esto concuerda con el procedimiento para las inyecciones de aditivos en pozos que dice que debe darse, tras la adición del mismo, la de una sustancia que lo selle y que lleve a dejar un tiempo de actuación antes de recomenzar con la extracción de crudo.

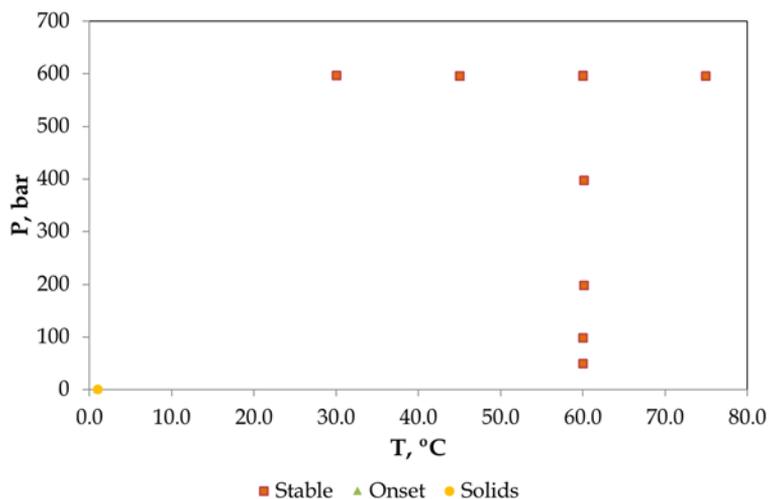


Figura X.15. Ensayos de estabilidad realizados para el crudo CS + 1% de C1 p/p + 250 ppm p/p de aditivo AA37.

En función de los resultados anteriores, y si se confirmase el cambio de pendiente como indicador de la zona de inestabilidad, se podrían hacer ensayos "rápidos" de las isoterma, que actualmente necesitan 2 días para completar el estudio a todas las temperaturas.

La Figura X.16. muestra un ejemplo de filtrado en el que se observa la estabilidad de las muestras. El sólido es estable a baja temperatura (30 °C) pero se vuelve inestable una vez que se sube a 60 °C, lo que se determina por la imagen inferior en la que se ven los sólidos filtrados.

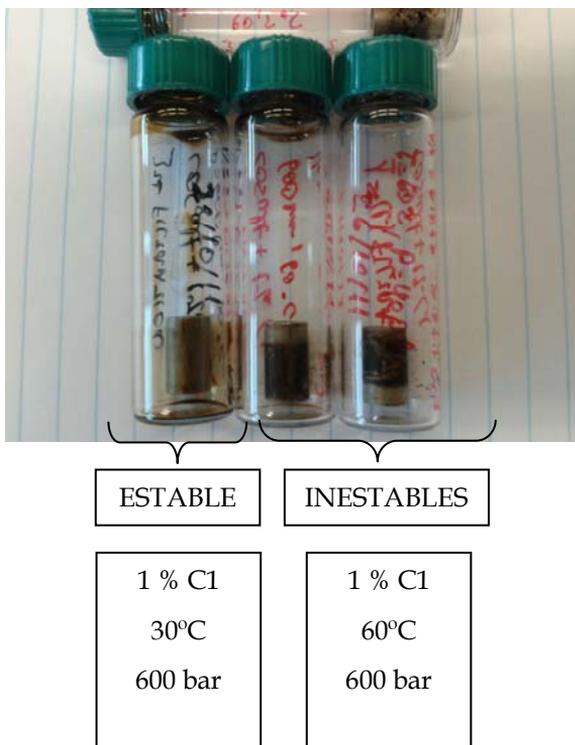


Figura X.16. Determinación de la estabilidad por filtrado a presión de la muestra CS + 1 % p/p de 1 a 600 bar.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

A partir de los resultados recogidos en los capítulos previos de la presente Tesis Doctoral, se pueden extraer una serie de conclusiones en lo que atañe a la estabilidad de los agregados de asfaltenos de crudos de petróleo.

Las **conclusiones generales** se relacionan con las tendencias en la cantidad de A-Cx separados en diferentes casos:

1. Cuando aumenta la relación precipitante a crudo (R), siempre se aumenta la cantidad de A-Cx formados, dado que se añade una mayor cantidad de agente desestabilizador, se disminuye la viscosidad de la muestra y se favorece, por lo tanto, el contacto entre asfaltenos, que tienen una gran tendencia a autoasociarse y precipitar. Esto se logra, en los crudos estables, por la eliminación de resinas de la superficie de los asfaltenos, ya que se disminuye su afinidad por estos compuestos y se aumenta hacia los maltenos al variar la composición del medio.
2. Para Rs superiores a 2 mL/g, la cinética de agregación de asfaltenos deja de ser importante si el crudo tiene una viscosidad moderada o baja, dado que los efectos difusionales no son los que controlan la agregación, que es sólo función de la concentración de agente precipitante.
3. Cuando la longitud de cadena del precipitante, supuesto un n-alcano lineal aumenta, se disminuye la cantidad de sólidos desestabilizados, dada su menor afinidad por las resinas por su elevado volumen molecular y su relativamente elevada viscosidad, que hace que cobren especial importancia los fenómenos difusionales en la agregación de asfaltenos. En n-C₇ es el disolvente de referencia para la inestabilización de los asfaltenos.
4. En cuanto al efecto de la temperatura, un aumento en la misma favorece la movilidad y disminuye la viscosidad, con lo que favorece el contacto entre

moléculas de asfalto y, por lo tanto, su agregación. Además, el aumento de la temperatura puede ser suficiente para que se venzan las fuerzas de unión entre las resinas y los asfaltenos, lo que conlleva una desestabilización más acusada de los mismos. Sin embargo, ha de tenerse precaución con las temperaturas de ensayo elevadas (60 °C), dado que pueden evaporarse componentes del crudo, lo cual estabilizaría a los asfaltenos, ya que parte del precipitante cambiaría a fase gaseosa. Esto cobra especial importancia conforme baja el peso molecular del precipitante.

5. El uso de un residuo 190+ apenas altera los resultados de precipitación ni los de caracterización de las muestras, por lo que es una buena alternativa para evitar los efectos de la pérdida de compuestos volátiles. El mayor problema de su uso puede venir en la técnica FBRLM si se produce un aumento muy severo de la viscosidad. Por la mayor influencia de los problemas difusionales.

Las **conclusiones específicas** de las diferentes técnicas ensayadas son:

- A. El orden de estabilidad de los crudos siempre es:

$$CS < D03 < D09 < D11$$

Esto se encuentra relacionado con el diferente contenido en resinas y la diferente aromaticidad de los asfaltenos. En general, mayores contenidos en resinas indican mayor estabilidad y mayor poliromaticidad, menor estabilidad.

- B. La simulación con diferentes tipos de modelos permite simular de forma correcta la inestabilidad de las muestras, a pesar de tener diferentes fundamentos.
- C. El método FBRLM desarrollado permite no sólo reproducir los datos de umbral de equilibrio, sino las cinéticas y las distribuciones de tamaño de partícula, con lo que proporciona con una sola técnica una

gran variedad de datos experimentales necesarios, por ejemplo, para el uso de modelos de predicción o para el suministro de datos importantes a producción.

- D. El modelo de agregación desarrollado permite su uso para la determinación de la estabilidad de mezclas de crudos (compatibilidad) antes de introducirlos en un oleoducto o en un sistema de refino, o la determinación del tipo de aditivo necesario para estabilizar a los asfaltenos, así como la dosificación óptima.
- E. Los experimentos realizados a presión y con metano, proporcionan valores de inestabilidad de la muestra cercanos al real.

A partir de la caracterización de los sólidos obtenidos, se ha determinado la estructura de varias familias de asfaltenos mediante su fraccionamiento con mezclas de disolvente de diferente polaridad que han llevado a que, en función de la estabilidad de los asfaltenos, la fracción más aromática y mayoritaria es diferente. Asimismo, se ha determinado con un análisis termogravimétrico de los sólidos formados, que aquellos que menos masa pierden en un proceso de pirólisis a 750 °C son los más inestables desde el punto de vista de la agregación de asfaltenos.

En lo que se refiere a las *recomendaciones* para continuar con esta línea de estudio, se encuentran aquellas enfocadas a aumentar la base de datos de crudos en lo que se refiere a la determinación de su estabilidad con la técnica FBRLM, para, de esta forma y junto con alguna caracterización adicional, poder emplear un único modelo que ya no sea sólo de simulación, sino de predicción. Una buena aproximación puede ser el uso de la ecuación de Einstein de relación de las viscosidades del medio continuo y disperso con la forma de los asfaltenos para lograr, a partir de este valor, un punto de unión en el cálculo del parámetro de solubilidad y el resto de datos experimentales, relacionando parámetros como el umbral con la viscosidad relativa o factores de forma.

$$\eta_i = \eta_{if} \cdot (1 + [\eta] \cdot \phi) \quad [\text{CR.1}]$$

Dónde: η_i , es la viscosidad de la fase resultante; η_{if} , es la viscosidad de la fase continua; $[\eta]$, es la viscosidad intrínseca.

Otra recomendación consistiría en la adquisición de un sistema a presión para poder realizar ensayos a presión en diferentes condiciones que permitan relacionar los datos de los asfaltenos de presión y los de adición de un precipitante externo. También se deben repetir los experimentos ya hechos para tener una cantidad de muestra tal que permita su caracterización.

Además, se deberá completar la cartera de datos de curvas de precipitación de asfaltenos, completando y mejorando la cantidad de datos para ajustar los modelos.

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

Abutaqiya, M. I. L.; Sisco, C. J.; Khemka, Y.; Safa, M. A.; Ghloum, E. F.; Rashed, A. M.; Gharbi, R.; Santhanagopalan, S.; Al-Qahtani, M.; Al-Kandari, E.; Vargas, F. M. "Accurate Modeling of Asphaltene Onset Pressure in Crude Oils Under Gas Injection Using Peng-Robinson Equation of State". *Energy Fuels*. 34. **2020**. 4055 – 4070.

Acevedo, S.; Méndez, B.; Rojas, A.; Layrisse, I.; Rivas, H. "Asphaltenes and resins from the Orinoco basin". *Fuel*. 64(12). **1985**. 1741-1747.

Akbarzadeh, K.; Alboudwarej, H.; Svrcek, W.; Yarranton, H. W. "A generalized regular solution model for asphaltene precipitation from *n*-alkane diluted heavy oils and bitumens". *Fluid Phase Equilibria*. 232. **2005**. 159-170.

Akbarzadeh, K.; Dhillon, A.; Svrcek, W. Y.; Yarranton, H. W. "Methodology for the characterization and modeling of asphaltene precipitation from heavy oils diluted with *n*-alkanes". *Energy & Fuels*. 18(5). **2004**. 1434-1441.

Aladwani, H. A.; & Riazi, M. R. "Some guidelines for choosing a characterization method for petroleum fractions in process simulators". *Chemical Engineering Research and Design*. 83(2). **2005**. 160-166.

Alayon, M. "Asfaltenos: Ocurrencia y floculación". Cuaderno FIRP S369-PP. Laboratorio de formulación, interfases, reología y procesos. 2004. Universidad de los Andes (Venezuela).

Alboudwarej, H.; Akbarzadeh, K.; Beck, J.; Svrcek, W. Y.; Yarranton, H. W. "Regular solution model for asphaltene precipitation from bitumens and solvents". *AIChE Journal*. 49(11). **2003**. 2948-2956.

Ali, L.H.; Ghannam, K.A. "Investigations into asphaltenes in heavy crude oils. I: effect of temperature on precipitation by alkane solvents". *Fuel*. 60(11). **1981**. 1043-1046. 1981.

Ali, S. A.; Clarck, W. J.; Moore, W. R.; Dribus, J. R. "La diagnosis y l calidad de los yacimientos". *Oilfield Review* 22 (2). **2010**. 14-29

Ali, S. I.; Lalji, S. M.; Haneef, J.; Ahsan, U.; Tariq, S. M.; Tirmizi, S. T.; Shamim, R. "Critical analysis of different techniques used to screen asphaltene stability in crude oils". Fuel 299. **2021**. 120874.

Almehaideb, R.A. "Asphaltene precipitation and deposition in the near wellbore region: a modeling approach". Journal of Petroleum Science and Engineering. 42 (2-4). **2004**. 157-170.

Alimohammadi, S; Zendeboudi, S; James, L. "A comprehensive review of asphaltene deposition in petroleum reservoirs: Theory, challenges, and tips". Fuel. 252. **2019**. 753 - 791.

Andersen, S. I. "Effect of precipitation temperature on the composition of n-heptane asphaltenes". Fuel Science & Technology International. 12(1).**1994**. 51-74.

Andersen, S. I. "Flocculation onset titration of petroleum asphaltenes". Energy & Fuels. 13(2). **1999**. 315-322.

Andersen, S. I. *Effect of precipitation temperature on the composition of n-heptane asphaltenes part 2*. Fuel Science & Technology International. 13(5). **1995**. 579-604.

Andersen, S. I., & Birdi, K. S. "Influence of temperature and solvent on the precipitation of asphaltenes". Petroleum Science and Technology. 8(6). **1990**. 593-615.

Andersen, S. I.; Speight, J. G. "Petroleum resins: separation, character, and role in petroleum". Petroleum science and technology. 19 (1-2). **2001**. 1-34.

Andersen, S. I.; Speight, J. G. "Thermodynamic models for asphaltene solubility and precipitation". Journal of Petroleum Science and Engineering. 22(1-3).**1999**. 53-66.

Arellano, M., y col. "Online ice cristal size measurements by the focused beam reflectance method (FBRM) during sorbet freezing". Procedia Food Science. 1. **2011**. 1256-1264.

Ashoori, S.; Abedini, A.; Abedini, R.; Nasheghi, K.Q. "Comparison of scaling equation with network model for prediction of asphaltene precipitation". Journal of Petroleum Science and Engineering. 72(1-2). **2010**. 186-194.

Ashoori, S.; Sharifi, M.; Masoumi, M.; Salehi, M. M. "The relationship between SARA fractions and crude oil stability". Egyptian Journal of Petroleum. 26 (1). **2017**. 209 - 213.

ASTM D-86. "Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products and Liquid Fuels at Atmospheric Pressure". American National Standard, Pennsylvania (USA): **2003**.

ASTM D-2503. "Standard Test Method for Relative Molecular Mass (Molecular Weight) of Hydrocarbons by Thermoelectric Measurement of Vapor Pressure". American National Standard, Pennsylvania (USA): **2004**.

ASTM D-2887. "Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography". American National Standard, Pennsylvania (USA): **2004**.

ASTM D-2892. "Standard Test Method for Distillation of Crude Petroleum (15-Theoretical Plate Column)". American National Standard, Pennsylvania (USA): **2004**.

ASTM D-4124. "Standard Test Method for Separation of Asphalt into Four Fractions". American National Standard, Pennsylvania (USA): **2004**.

ASTM D-4377. "Standard Test Method for Water in Crude Oils by Potentiometric Karl Fischer Titration". American National Standard, Pennsylvania (USA): **2004**.

ASTM D 4530. "Standard Test Method for Determination of Carbon Residue (Micro Method)". American National Standard, Pennsylvania (USA): **2003**.

ASTM D-6560. "Standard Test Method for Determination of Asphaltenes (Heptane Insolubles) in Crude Petroleum and Petroleum Products". American National Standard, Pennsylvania (USA): **2004**.

ASTM D-7042. "Standard Test Method for Dynamic Viscosity and Density of Liquids by Stabinger Viscometer (and the Calculation of Kinematic Viscosity)". American National Standard, Pennsylvania (USA): **2004**.

ASTM D-7061. "Standard Test Method for Measuring n-Heptane Induced Phase Separation of Asphaltene-Containing Heavy Fuel Oils as Separability Number by an Optical Scanning Device". American National Standard, Pennsylvania (USA): **2004**.

Babir, B.; Nematy, M.; Mehrabi, A.R.; Rassamdana, H. "Asphalt flocculation and deposition. III. The molecular weight distribution". Fuel. 75(14). **1996**. 1633 - 1645.

Baskin, D. K. "Atomic H/C ratio of kerogen as estimate of thermal maturity and organic matter conversion". AAPG Bulletin. 81 (9). **1997**. 1437-1450.

Borgna, A.; Di Cosimo, J.; y Figoli, N. *"Petróleo y gas natural: reservas, procesamiento y usos"*. Universidad Nacional del Litoral. **2001**. 13-27.

Boussingault, M. *"Memoire sur la Composition des Bitumes"* Annales de Chimie et de Physique. **1837**. 64.

BP Energy Outlook, **2021** Edition.

BP Statistical Review of World Energy. **2021**.

Branco, V. A. M.; Mansoori, G. A.; Xavier, L. C. D. A.; Park, S. J.; Manafi, H. *"Asphaltene flocculation and collapse from petroleum fluids"*. Journal of Petroleum Science and Engineering. 32(2). **2001**. 217-230.

Browarzik, D.; Laux, H.; Rahimian, I. *"Asphaltene flocculation in crude oil systems"*. Fluid phase equilibria. 154(2). **1999**. 285-300.

Buckley, J.S.; Hirasaki G.J.; Liu Y.; Von Drasek, S.; Wang, J-X.; Gill, B. S. *"Asphaltene precipitation and solvent properties of crude oil"*. Petroleum Science and Technology. 16 (3-4). **1998**. 251-285.

Buenrostro-Gonzalez, E.; Lira-Galeana, C.; Gil-Villegas, A.; Wu, J. *"Asphaltene Precipitation in Crude Oils: Theory and Experiments"*. AiChe Journal. **2004**.

Calemma, V.; Rausa, R.; D'Anton, P.; Montanari, L. *"Characterization of asphaltenes molecular structure"*. Energy & Fuels. 12(2). **1998**. 422-428.

Calles, J.A.; Dufour, J.; Marugán, J.; Peña, J.L.; Giménez-Aguirre, R.; Merino-García, D. *"Properties of asphaltenes precipitated with different n-alkanes. A study to assess the most representative species for modeling"*. Energy and Fuels. 22 (2). **2008**. 763 – 769.

Carnahan, N. F.; Salager, J. L.; Antón, R.; Dávila, A. *"Properties of resins extracted from Boscan crude oil and their effect on the stability of asphaltenes in Boscan and Hamaca crude oils"*. Energy & Fuels. 13(2). **1999**. 309-314.

Centeno, G.; Trejo, F.; Ancheyta, J.; Carlos, A. *"Precipitación de asfaltenos del crudo Maya en un sistema a presión"*. Revista de la Sociedad Química de México. 48(3). **2004**. 179-188.

Chew, J.W. *"Experimental investigation on the applicability of FBRM in the control of bath cooling crystallization"*. National University of Singapore. PHD. **2006**.

Christopher, J.; Sarpal, A. S.; Kapur, G. S.; Krishna, A.; Tyagi, B. R.; Jain, M. C.; Bhatnagar, A. K. "Chemical structure of bitumen-derived asphaltenes by nuclear magnetic resonance spectroscopy and X-ray diffractometry". *Fuel*. 75(8). **1996**. 999-1008.

Chung, F., Sarathi, P. y Jones, R. *Modelling of Asphaltene and Wax Precipitation*. Topical Report in NIPER-498, DOE, **1991**.

Cimino, R. "Thermodynamic Modelling for Prediction of Asphaltene Deposition in Live Oils". SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, 14-17 February **1995**, San Antonio, Texas.

Correra, S. "An Asphaltene Precipitation Model Using a Lattice Approach." *Progress in Industrial Mathematics at ECMI 2006*. **2008**. 302-306.

Correra, S.; Donaggio, F. 2000. *Proceedings 2000 SPE International Symposium on Formation Damage*. Lafayette, Louisiana, Feb. 23-24. SPE Paper 58724.

Creek, J.L. "Freedom of action in the state of asphaltenes: escape from conventional wisdom". *Energy and Fuels*. 19 (1). **2005**. 1212-1224.

Dabir, B.; Nematy, M.; Mehrabi, A. R.; Rassamdana, H.; Sahimi, M. "Asphalt flocculation and deposition. III. The molecular weight distribution". *Fuel*. 75(14). **1996** 1633-1645.

Dávila, A. "Floculación de los asfaltenos. Parte III". Tesis de pregrado FIRP (Laborat. de fenómenos interfaciales y recuperación del petróleo) Univ. Mérida, Venezuela. **1997**.

De Boer, R.B.; Leerlooyer, K.; Eigner, M.R.P.; Van Bergen, A.R.D. "Screening of crude oils for asphalt precipitation: theory, practice, and the selection of inhibitors" *SPE Production and Facilities*. 10 (1). **1995**. 55-61.

Delgado, J.G. "Asfaltenos: Composición, agregación y precipitación". Cuaderno FIRP S369-A. Laboratorio de formulación, interfases, reología y procesos. 2006. Universidad de los Andes (Venezuela).

Dong, X. G.; Lei, Q. F.; Fang, W. J.; Yu, Q. S. "Thermogravimetric analysis of petroleum asphaltenes along with estimation of average chemical structure by nuclear magnetic resonance spectroscopy". *Thermochemica acta*. 427(1). **2005**. 149-153.

Du, J.L.; Zhang, D. "A Thermodynamic Model for the Prediction of Asphaltene Precipitation". *Petroleum Science and Technology*. 22. **2004**. 1023-1033.

Dufour, J.; Calles, J. A.; Marugán, J.; Giménez-Aguirre, R.; Peña, J. L.; Merino-García, D. "Influence of hydrocarbon distribution in crude oil and residues on asphaltene stability". *Energy & Fuels*. **2009**. 24(4), 2281-2286.

Duran, J. A.; Casas, Y. A.; Xiang, L.; Zhang, L.; Zeng, H.; Yarranton, H. W. "Nature of asphaltene aggregates". *Energy Fuels*. 33. **2019**. 3694 – 3710

Faraldos, M.; Goberna, C. (Eds.). "Técnicas de análisis y caracterización de materiales". Editorial CSIC Consejo Superior de Investigaciones Científicas. **2011**.

Fischer, K. "Neues Verfahren zur maßanalytischen Bestimmung des Wassergehaltes von Flüssigkeiten und festen Körpern". *Angewandte Chemie*. 48(26). **1935**. 394-396.

Flory, P. J. "Thermodynamics of heterogeneous polymers and their solutions". *The Journal of Chemical Physics*. 12(11). **1944**. 425-438.

Gafanhao, M.; Iglesias, E.; Delgado, J. "Determinación del punto de precipitación de los asfaltenos en crudos venezolanos". *Revista Ciencia e Ingeniería*. 29(3). **2008**. 225-232.

Galarraga, F.; Márquez, G.; Reategui, K.; Martínez, A. "Comparative study of crude oils from the Machete area in the Eastern Venezuela Basin". *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 80 (2). **2007**. 289-296.

Gharbi, K.; Benyounes, K.; Khodja, M. "Removal and prevention of asphaltene deposition during oil production: A literature review". *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 158. **2017**. 351 – 360.

Goual, L. Role of Resins on Asphaltene Stability. *Proceedings 10th Petroleum Phase Behaviour and Fouling Conference, Rio de Janeiro, 14-18 June, 2009*.

Groenzin, H.; Mullins, O. C. "Molecular size and structure of asphaltenes". *Petroleum Science and Technology*. 19(1-2). **2001**. 219-230.

Groenzin, H.; Mullins, O. C.; Eser, S.; Mathews, J.; Yang, M. G.; & Jones, D. "Molecular size of asphaltene solubility fractions". *Energy & Fuels*. 17(2). **2003**. 498-503.

Guzman, R.; Ancheyta, J.; Trejo, F.; Rodríguez, S. "Methods for determining asphaltene stability in crude oils". *Fuel*. 188. **2017**. 530 – 543

Hammami, A.; Ratulowski, J. "Precipitation and deposition of asphaltenes in production systems: a flow assurance overview. In *Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics*". 617-660. Springer New York. **2007**.

Hauser, A.; Bahzad, D.; Stanislaus, A.; Behbahani, M. "Thermogravimetric analysis studies on the thermal stability of asphaltenes: peryolysis behavior of heavy oil asphaltenes". *Energy & Fuels*. 22. **2008**. 449-454.

Heinemann, J. "Upgrading Petroleum Residues and Heavy Oils," Marcel Dekker, INC, New York, **1994**.

Hirschberg, A.; DeJong, L.N.J.; Schipper, B.A.; Meijer, J.G. "Influence of Temperature and Pressure on Asphaltene Flocculation". *Soc. Pet. Eng. J.* 24. **1984**. 283-293.

Hong, E.; Watkinson, P. "A study of asphaltene solubility and precipitation". *Fuel*. 83(14). **2004**. 1881-1887.

Hotier, G.; Robin, M. "Effects of different diluents on heavy oil products: measurement, interpretation and forecast of asphaltene flocculation". *Rev. IFP*. 38. **1983**. 101-120.

Hu, Y. F.; Chen, G. J.; Yang, J. T.; Guo, T. M. "A study on the application of scaling equation for asphaltene precipitation". *Fluid phase equilibria*. 171(1). **2000**. 181-195.

Hu, Y.F.; Guo, T.M. "Effect of temperature and molecular weight of n-alkane precipitants on asphaltene precipitation". *Fluid Phase Equilibria*. 192 (2). **2001**. 13-25.

Huanquan, P.; Firoozabadi, A. "Thermodynamic Micellization Model for Asphaltene Precipitation Inhibition". *AIChE journal*. 46(2). **2000**. 416-426.

Huggins, M. L. "Some Properties of Solutions of Long-chain Compounds". *The Journal of Physical Chemistry*. 46(1). **1942**. 151-158.

Hukkanen, Eric J., and Richard D. Braatz. "Measurement of particle size distribution in suspension polymerization using in situ laser backscattering." *Sensors and Actuators B: Chemical* 96 (1). **2003**. 451-459.

Hung, J.; Castillo, J.; Reyes, A. "Kinetics of Asphaltene Aggregation in Toluene-Heptane Mixtures Studied By Confocal Microscopy". *Energy & Fuels*. 19(3). **2005**. 898-904.

Hussam, H. Ibrahim., Raphael, O., "Interrelationships between Asphaltene Precipitation Inhibitor Effectiveness, Asphaltenes Characteristics, and Precipitation Behavior during *n*-Heptane (Light Paraffin Hydrocarbon)-Induced Asphaltene Precipitation". *Energy and Fuels*. 18 (4). **2004**. 1038-1048.

IP 143/04. *Standards for Petroleum and its Products*. Institute of Petroleum, London. **2004**.

Jamialahmadi, M.; Soltani, B.; Müller-Steinhagen, H.; Rashtchian, D. "Measurement and prediction of the rate of deposition of flocculated asphaltene particles from oil". *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 52(19). **2009**. 4624-4634.

Juyal, P.; Merino-Garcia, D.; Andersen., S.I. "Effect on molecular interactions of chemical alteration of petroleum asphaltenes". *Energy & Fuels*. 19. **2005**. 1272-1281.

Kallevik, H.; Kvalheim, O. M.; Sjöblom, J. "Quantitative determination of asphaltenes and resins in solution by means of near-infrared spectroscopy. Correlations to emulsion stability". *Journal of Colloid and Interface Science*. 225(2). **2000**. 494-504.

Kawanaka, S., Park, S. J., & Mansoori, G. A. "Organic Deposition from Reservoir Fluids: A Thermodynamic Predictive Technique". *SPE Reservoir Engineering*. 6 (02). **1991**. 185-192.

Kokal, S. L.; Sayegh, S. "Asphaltenes: The cholesterol of petroleum". In *Middle East Oil Show*. Society of Petroleum Engineers. **1985**.

Kumar, R.; Voolapallia, R.K.; Upadhyayula S. "Prediction of crude oil blends compatibility and blend optimization for increasing heavy oil processing". *Fuel Processing Technology*. 177. **2018**. 309 – 327.

Leon, O.; Rogel, E.; Espidel, J.; Torres, G. "Asphaltenes: structural characterization, self-association, and stability behavior". *Energy & Fuels*. 14(1). **2000**. 6-10.

León, V. "Nuevos enfoques sobre la visión molecular de un crudo pesado". *Visión Tecnológica*. 5(2). **1998**. 131-138.

Leontaritis, K.J.; Mansoori, G.A. "Asphaltene Flocculation During Oil Production and Processing: A Thermodynamic Colloidal Model". *SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, San Antonio, Texas*. 4-6 February **1987**. SPE Paper 16258.

Lhioreau, C.; Briant, J.; Tindy, R. "Influence de la Pression sur la Flocculation des Asphaltenes". Rev. Inst. Fr. Pet. 22. **1967**. 797-808.

Long, R.B. Chemistry of asphaltenes (the concept of asphaltenes). Simposio de la Division de Petroquímica en The 178th meeting ACS, Washington D.C. **1981**. 17-27.

Luiz, C.; Marques, C.; Monteiro, J.B.; González, G. "Asphaltenes Flocculation in Light Crude Oils: A Chemical Approach to the Problem". Journal of Dispersion Science and Technology. 28. **2007**. 391-397.

Madhi, M.; Kharrat, R.; Hamoule, T. "Screening of inhibitors for remediation of asphaltene deposits". Petroleum. 4. **2018**. 168 – 177.

Mansoori, G.A. "A unified perspective on the phase behavior of petroleum fluids". Oil, Gas and Coal Technology. 2(2). **2009**. 141-167.

Mansoori, G.A. "Nanoscale Structures of Asphaltene Molecule, Asphaltene Steric-Colloid and Asphaltene Micelles and Vesicles." 1^a ed. Singapur: World Scientific Publishing Company. **2005**. 360.

Martínez, A. "Modificación química de betunes". Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid, **2006**.

Martos, C.; Coto, B.; Espada, J. J.; Robustillo, M. D.; Gómez, S.; Peña, J. L. "Experimental determination and characterization of wax fractions precipitated as a function of temperature". Energy & Fuels. 22(2). **2007**. 708-714.

Marugán, J.; Calles, J. A.; Dufour, J.; Giménez-Aguirre, R.; Peña, J. L.; Merino-García, D. "Characterization of the asphaltene onset region by focused-beam laser reflectance: a tool for additives screening". Energy and Fuels. 23. **2009**. 1155-1161.

Melendez-Alvarez, A. A.; Garcia-Bermudes, M.; Tavakkoli, M.; Doherty, R. H.; Meng, S.; Abdallah, D. S.; Vargas, F. M. "On the evaluation of the performance of asphaltene dispersants". Fuel. 179. **2016**. 210 – 220.

Merino-García, D.; Andersen, S. I. "Calorimetric investigations of asphaltene self-association and interaction with resins". (Doctoral dissertation, Technical University of Denmark Technical University of Denmark). **2004**.

Merino-García, D.; Corraera, S. "Production chemistry and flow assurance". ENI E&P Division Report. Milán. **2006**. 60.

Merino-García, D.; Simon I., A. "Thermodynamic characterization of asphaltene-resin interaction by microcalorimetry." *Langmuir*. 20(11). **2004**. 4559-4565.

Mohamed, R.; Ramos, A.; Loh, H. "Aggregation behaviour of two asphaltenic fraction in aromatic solvents". *Energy and Fuels*. 13. **1999**. 323-327.

Molina, D.; Uribe, U.N.; Murgich, J. "Correlations between SARA fractions and physicochemical properties with ¹H NMR spectra of vacuum residues from Colombian crude oils". *Fuel*. 89(1). **2010**. 185-192.

Moschopedis, S. E.; Fryer, J. F.; Speight, J. G. "Investigation of asphaltene molecular weights". *Fuel*. 55(3). **1976**. 227-232.

Moschopedis, Speros E.; Speight, J. G. "Investigation of hydrogen bonding by oxygen functions in Athabasca bitumen". *Fuel*. 55(3). **1976**. 187-192.

Mostowfi, F.; Indo, K.; Mullins, O. C.; McFarlane, R. "Asphaltene nanoaggregates studied by centrifugation". *Energy & Fuels*. 23(3). **2008**. 1194-1200.

Murray, G.R. "Consistency of asphaltene chemical structures with pyrolysis and coking behavior". *Energy & Fuels*. **2003**. 1566-1569.

Nakhli, H., Alizadeh, A., Moqadam, M. S., Afshari, S., Kharrat, R., & Ghazanfari, M. H. "Monitoring of asphaltene precipitation: experimental and modeling study". *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 78(2). 2011. 384-395.

Nalwaya, V.; Tantayakom, V.; Piumsomboon, P.; Fogler, S. "Studies on Asphaltenes through Analysis of Polar Fractions". *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 38(3). **1999**. 964-972.

Nghiem, L. X.; Hassam, M. S.; Nutakki, R.; George, A. E. D. "Efficient modelling of asphaltene precipitation". In *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*. Society of Petroleum Engineers. **1993**.

Oh, K.; Ring, T. A.; Deo, M. D. "Asphaltene aggregation in organic solvents". *Journal of colloid and interface science*. 271(1). **2004**. 212-219.

Pak, T., Kharrat, R., Bagheri, M., Khalili, M., & Hematfar, V. "Experimental study of asphaltene deposition during different production mechanisms". *Petroleum Science and Technology*. 29(17). 2011. 1853-1863.

Park, S.J.; Mansoori, G.A. "Aggregation and deposition of heavy organics in petroleum crudes". *Int. J. Energy Sources*. 10 (6). **1988**. 109-125.

Parra Iglesias, E. "Transporte de petróleo y gas natural. *Petróleo y gas natural: industria, mercados y precios*". Madrid: Akal. **2003**. 149-156.

Pasadakis, N.; Varotsis, N.; Kallithrakas, N. "The influence of pressure on the asphaltene content and composition in oils". *Petroleum Science and Technology*. 19(9-10). **2001**. 1219-1227.

Peramanu, S., Clarke, P. F., & Pruden, B. B. "Flow loop apparatus to study the effect of solvent, temperature and additives on asphaltene precipitation". *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 23(2). **1999**. 133-143.

Pffeifer, J.P-H.; Saal, R.N.J. "Asphaltic bitumen as colloid system". *Journal of Physical Chemistry*. 44(2). **1949**. 139-149.

Priyanto, S.; Mansoori, A.; Suwono, A. "Measurement of property relationships of nano-structure micelles and coacervates of asphaltene in a pure solvent". *Chemical Engineering Science*. 56(24). **2001**. 6933-6939.

Qin, X.; Wan, P.; Sepehrnoori, K.; Pope, G. "Modeling asphaltene precipitation in reservoir simulation". *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 39(8). **2000**. 2644-2654.

Ramos, M.A. "Refino del petróleo, gas natural y petroquímica". Madrid: Fundación Fomento Innovación Industrial. Editorial Síntesis. **1997**.

Rassamdana, H.; Dabir, B.; Nematy, M.; Farhani, M.; Sahimi, M. "Asphalt flocculation and deposition: I. The onset of precipitation". *AIChE Journal*. 42(1). **1996**. 10-22.

Rassamdana, H.; Sahimi, M. "Asphalt flocculation and deposition: II. Formation and growth of fractal aggregates". *AIChE journal*. 42(12). **1996**. 3318-3332.

Rocha Junior, L.C.; Silva Ferreira, M.; da Silva Ramos, A.C. *"Inhibition of asphaltene precipitation in Brazilian crude oils using new oil soluble amphiphiles"*. Journal of Petroleum Science & Engineering. 51(1-2). **2006**. 26-36.

Rogacheva, O.V.; Gimaev, R.N.; Gubaidullin, V.Z.; Danilyan, T.D. *"The aggregate stability of petroleum dispersed systems"*. Colloid Journal of the USSR. 46(5). **1984**. 828-832.

Rongbao, L.; Zengmin, S.; Bailing, L. *"Structural analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons derived from petroleum and coal by ¹³C and ¹H-nmr spectroscopy"*. Fuel. 67(4). **1988**. 565-569.

Rubinson, K. A. R.; Rubinson, J. F. K. A.; Rubinson, J. F. *"Análisis instrumental"*. Prentice Hall, **2000**.

Schulze, M.; Lechner, M. P.; Stryker, J. M.; Tykwinski, R. R. *"Aggregation of asphaltene model compounds using a porphyrin tethered to a carboxylic acid"*. Org. Biomol. Chem. 13. **2015**. 6984-6991.

Shadman, M. M.; Dehaghani, A. H. S.; Badizad, M. H. *"How much do you know about the methods for determining onset of asphaltene precipitation?"* Petroleum. 3. **2017**. 287 - 291.

Sirota, E. B. *"Physical structure of asphaltenes"*. Energy & Fuels. 19(4). **2005**. 1290-1296.

Skoog, D. A.; Holler, F. J. N. T. A.; Timothy, A. D. A. *"Principios de análisis instrumental"* (No. 543.4/. 5). McGraw-Hill Interamericana de España, **2001**.

Speight, J. G. *"In Characterization of heavy crude oil and petroleum residue"*. Technip, Paris, **1984**.

Speight, J. G. *"The chemical and physical structure of petroleum: effects on recovery operations"*. Journal of Petroleum Science and Engineering. 22(1). **1999**. 3-15.

Speight, J. G.; Long, R. B.; Trowbridge, T. D.; Linden, N. *"On the definition of asphaltenes"*. Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem. 27(3). **1982**. 268-275.

Speight, J. G.; Moschopedis, S. E. *"Chemistry of asphaltenes, Advances in chemistry series"*. Washington OC, 1981. 195.

Speight, James G. *"The chemistry and technology of petroleum"*. CRC press, 2014.

Taher A. Al-Sahhaf, Mohammed A. Fahim., Amal S. Elkilani. "Retardation of asphaltene precipitation by addition of toluene, resins, deasphalted oil and surfactants". *Fluid Phase Equilibria*. 194. **2002**. 1045-1057.

Thawer, R.; Nicoll, D.; Dick, G. "Asphaltene deposition in production facilities." *SPE Production Engineering*. 5(04). **1990**. 475-480.

Tissot, B.; Durand, B., Espitalié, J.; Cambaz, A. "Influence of nature and diagenesis of organic matter in formation of petroleum". *AAPG Bulletin* 58 (3). **1974**. 499-506.

Tojima, M.; Suhara, S.; Imamura, M.; Furuta, A. "Effect of heavy asphaltene on stability of residual oil". *Catalysis Today*. 43(3). **1998**. 347-351.

Trick, M. "Flow assurance in wellbores and pipelines: what you need to know". Society of Petroleum Engineers. Calgary. **2005**.

Vian Ortuño, A. "El Petróleo y el Gas Natural, materias primas para la Industria Química. Introducción a la Química Industrial". Madrid. Editorial Reverte, S.A. **1999**. 293-334.

Victorov, A. I.; Smirnova, N. A. "Description of asphaltene polydispersity and precipitation by means of thermodynamic model of self-assembly". *Fluid Phase Equilibria*. 158. **1999**. 471-480.

Victorov, A. I.; Smirnova, N. A. "Thermodynamic model of petroleum fluids containing polydisperse asphaltene aggregates". *Industrial & Engineering Chemistry research*. 37(8). **1998**. 3242-3251.

Villarino Medina, D. A.; Luna Brito, M. "Asfaltenos: problemática y posible reutilización". **1995**.

Wang, J.X.; Buckley, J.S. "Asphaltene Stability in Crude Oil and Aromatic Solvents-The Influence of Oil Composition". *Energy & Fuels*. 17. **2003** 1445-1451.

Wauquier, J.P. "El refino del petróleo: Petróleo crudo, productos petrolíferos y esquemas de fabricación." Editorial Díaz de Santos. **2004**.

Whittaker, S. "Flow assurance: fluid sampling and analysis service". Schlumberger Marketing Communications. **2006**.

Wiehe, I.A.; Yarranton, H.W.; Akbarzadeh, K.; Rahimi, P.M.; Teclemariam, A. *"The Paradox of Asphaltene Precipitation with Normal Paraffins"*. Energy & Fuels. 19(4). **2005**. 1261-1267.

Wu, J.; Prausnitz, J.M.; Firoozabadi, A. *"Molecular Thermodynamics of Asphaltene Precipitation in Reservoir Fluids"*. AIChE journal. 46(1). **2000**. 197-209.

Yarranton, H. W.; Alboudwarej, H.; Jakher, R. *"Investigation of asphaltene association with vapor pressure osmometry and interfacial tension measurements"*. Industrial & Engineering Chemistry Research. 39(8). **2000**. 2916-2924.

Yen, T. F., & Chilingarian, G. V. *"Asphaltenes and asphalts, 2"*. Elsevier. **2000**.

Yu-Feng, H.; Tian-Min, G. *"Effect of temperature and molecular weight of n-alcane precipitants on asphaltene precipitation"*. Fluid Phase Equilibra. 72. **2001**. 13 - 25.

ANEXOS. Resultados y discusión

ANEXO I. Resultados y discusión. Capítulo III

Tabla A.1. Resultados del análisis mediante IP-143/04 del crudo D03-190 diversos n-alcanos.

	Asf n-C _x			
	R, mL / g	% p / p	desviación	% / % max
n-C ₅	1,5	1,177	0,094	0,29
	2,0	1,967	0,077	0,48
	3,0	2,515	0,145	0,62
	5,0	3,099	0,255	0,76
	10,0	3,616	0,040	0,89
	30,0	3,701	0,148	0,91
	50,0	4,079	0,120	1,00
	70,0	3,724	0,090	0,91
n-C ₆	0,5	0,572	0,042	0,22
	1,0	0,674	0,080	0,26
	1,5	0,950	0,020	0,36
	2,0	1,412	0,076	0,54
	3,0	1,843	0,029	0,70
	5,0	2,281	0,097	0,87
	10,0	2,407	0,156	0,92
	30,0	2,562	0,302	0,98
n-C ₇	50,0	2,622	0,656	1,00
	0,5	0,543	0,049	0,26
	1,0	0,665	0,035	0,31
	1,5	0,994	0,098	0,47
	2,0	1,224	0,019	0,58
	3,0	1,518	0,080	0,72
	5,0	1,748	0,119	0,82
	5,0	1,724	0,066	0,81
	7,5	1,925	0,012	0,91
	10,0	2,118	0,172	1,00
	30,0	2,049	0,258	0,97
	40,0	2,120	0,237	1,00
50,0	2,120	0,041	1,00	

Tabla A.2. Resultados de la cantidad de asfaltenos obtenidos mediante el análisis mediante IP-143/04 del crudo D 03-190 diversos n-alcenos (R = 30 mL/g).

	Asf n-CX	
	% p / p	desviación
n-C ₅	3,853	0,245
n-C ₆	2,348	0,109
n-C ₇	2,203	0,002
n-C ₈	1,837	0,026
n-C ₁₀	1,902	0,306
n-C ₁₂	1,690	0,260
n-C ₁₆	0,963	0,032

Tabla A.3. Resultados de la cantidad de resinas obtenidas mediante el análisis mediante IP-143/04 del crudo D 03-190 diversos n-alcenos (R = 30 mL/g).

	R n-CX		A+ Rn-CX	
	% p / p	desviación	% p / p	desviación
n-C ₅	0,151	0,216	4,005	0,186
n-C ₆	0,196	0,089	2,544	0,069
n-C ₇	0,375	0,020	2,578	0,037
n-C ₈	0,654	0,044	2,490	0,061
n-C ₁₀	0,531	0,296	2,433	0,286
n-C ₁₆	1,604	0,043	2,567	0,053

Tabla A.4. Resultados del porcentaje de sólidos obtenidos mediante la modificación del procedimiento de separación a diferentes temperaturas (crudo D03-190).

	R, mL/g	T, °C	A n-C _x			R n-C _x		A + R n-C _x	
			% p/p	desv	%/%max	% p/p	desv	% p/p	desv
n-C ₅	10	25,0	3,943	0,021	0,89	0,007	0,009	3,950	0,015
		36,5	4,130	0,024	0,93	0,032	0,010	4,161	0,017
	30	25,0	4,435	0,042	1,00	0,018	0,023	4,453	0,033
		BT (36,5°C)	4,359	0,019	0,98	0,050	0,000	4,409	0,009
n-C ₆	10	25,0	3,282	0,045	0,94	2,333	1,698	5,615	0,872
		36,5	3,244	0,062	0,93	0,000	0,000	3,244	0,031
		50,0	3,215	0,152	0,93	2,289	2,038	5,504	1,095
	30	25,0	3,475	0,150	1,00	0,000	0,000	3,475	0,075
		36,5	3,200	0,246	0,92	0,144	0,598	3,343	0,422
		50,0	3,131	0,072	0,90	2,450	0,967	5,581	0,520
		BT (69°C)	2,759	0,017	0,79	0,261	0,054	3,019	0,035
	n-C ₇	10	25,0	2,729	0,054	0,92	0,096	0,008	2,825
36,5			2,854	0,002	0,97	0,289	0,011	3,143	0,007
50,0			2,348	0,004	0,80	0,051	0,139	2,399	0,072
30		25,0	2,950	0,136	1,00	0,404	0,082	3,355	0,109
		36,5	2,572	0,013	0,87	0,169	0,128	2,741	0,071
		50,0	2,518	0,005	0,85	0,104	0,219	2,623	0,112
BT (98,4°C)	2,278	0,159	0,77	0,000	0,000	2,278	0,079		
n-C ₁₀	10	25,0	1,146	0,104	-	4,150	1,022	5,295	0,563
	30	25,0	1,164	0,036	-	10,627	1,960	11,791	0,998

Tabla A.5. Caracterización básica de los crudos D12 y D14.

Muestra	Metales, ppm				S. A. R. A., % m/m			
	V	Ni	API	K _{UOP}	S	A	R	A
D12	27	19	19,3	Nafténico	31	42	7	7
D14	108	39	24,3	Nafténico	37	32	4	9

Tabla A.6. Porcentajes precipitados de los crudos D03, D03-190, D09, CS, D12 y D14.

	A-C7, R = 30 mL/g	A-C7, R = 10 mL/g	A-C7, R = 5 mL/g
D03	1,83	-	-
D03-190	2,64	-	-
D09	8,65	-	-
CS	1,29	1,26	0,38
D12	2,83	1,77	-
D14	4,23	4,09	0
	A-C5, R = 30 mL/g	A-C12, R = 30 mL/g	
CS	1,79	1,33	
D12	5,5	1,69	
D14	6,27	4,53	

ANEXO II. Resultados y discusión. Capítulo IX

La puesta a punto del modelo de determinación de umbrales con los datos del FBLRM se realizó con datos del crudo D10. A continuación, se recogen los principales datos empleados en dichos ajustes.

Tabla A.7. Parámetros de ajuste del modelo empírico FBLRM para el crudo D10, 25 °C y usando diferentes n-alcános.

	$M_{0,max}$ (cuentas/g)	$t_{1/2}$ (s)	R^2
n-C ₅	1794	120	0.988
n-C ₇	485.7	175	0.99999
n-C ₈	349.7	201	0.99987
n-C ₁₀	213.7	412	0.99998
n-C ₁₂	128.3	447	0.99997
n-C ₁₆	53.07	475	≅ 1

Tabla A.8. Parámetros de ajuste del modelo empírico FBLRM para el crudo D10, n-C7, 25 °C.

	$M_{0,max}$ (cuentas/g)	$t_{1/2}$ (s)	R^2
R5	112.7	413	0.99994
R10	495.3	317	0.99679
R15	891.7	250	0.99994
R20	1152	165	0.99973
R30	1506	119	0.99995
R50	1820	220	0.99979
R100	2032	843	0.99632

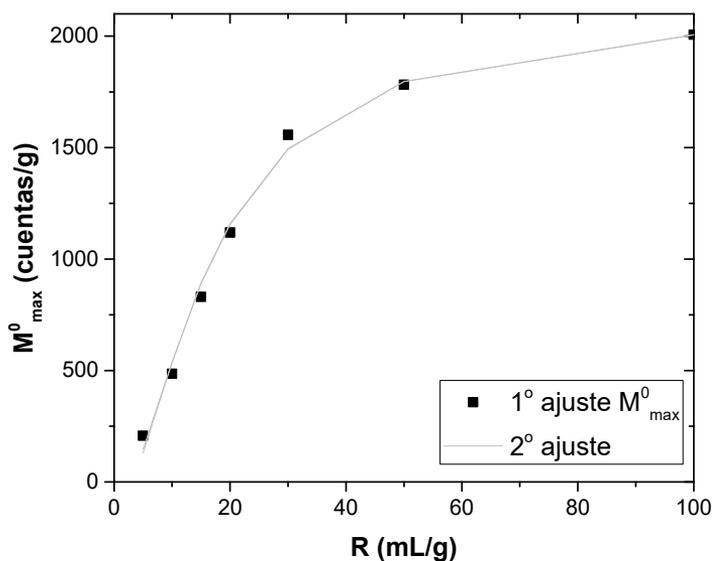


Figura A.1. Ajuste de los datos del modelo empírico para la determinación del umbral del crudo D10 a 25°C y con n-C7.

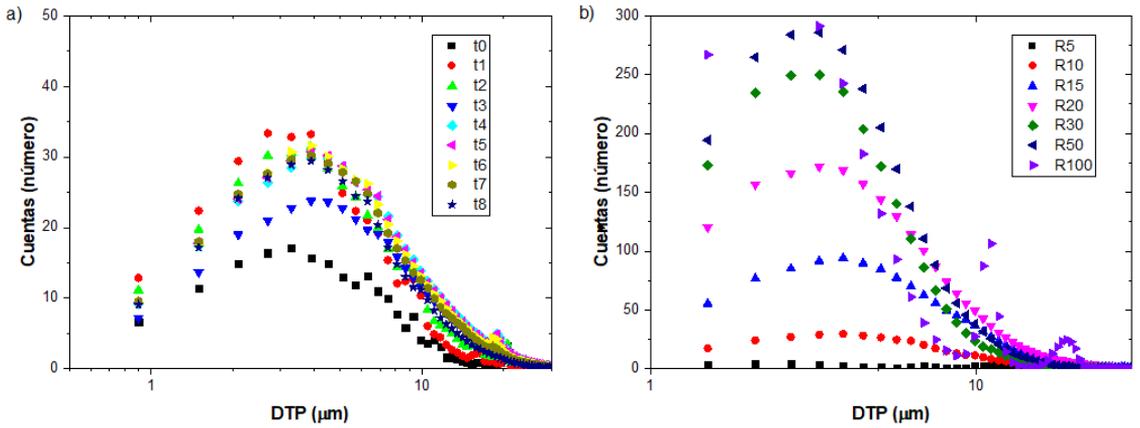


Figura A.2. CLDs para el crudo D10 a 25°C y n-C7: a) R = 10 mL /g; b) para todas las ratios empleadas en el punto final del experimento.

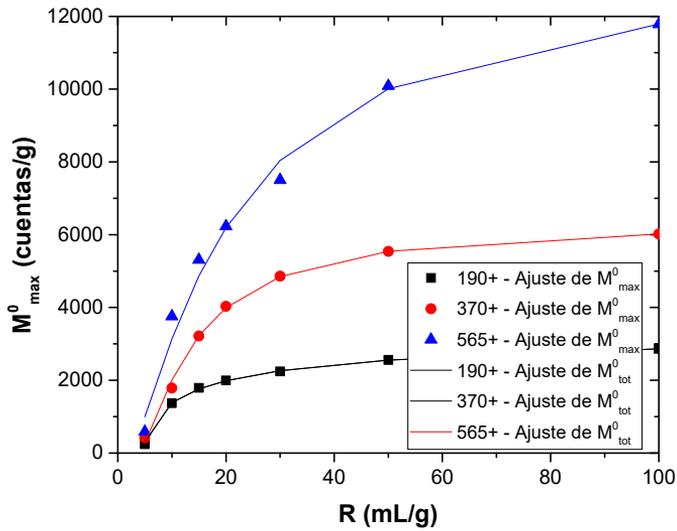


Figura A.3. Ajustes del modelo para los cortes del crudo D10, 25 °C y n-C7.

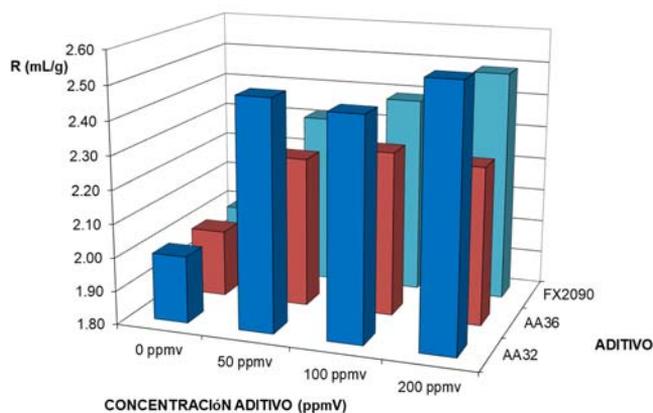


Figura A.4. Umbral obtenido del ajuste del modelo para las muestras aditivadas del crudo D10, 25 °C y n-C7.

Tabla A.8. Parámetros de ajuste del modelo empírico FBLRM para el crudo D10, n-C7, 25 °C, AA32, 100 ppm.

	$M_{0,max}$ (cuentas/g)	$t_{1/2}$ (s)	R^2
R5	112.7	360.69	0.99998
R10	505.2	353.78	$\cong 1$
R15	871.8	254.18	0.99983
R20	1152	145.3	0.99997
R30	1506	155.7	0.99992
R50	1820	540.1	0.95718
R100	2032	608.39	0.99772