

Universidad Rey Juan Carlos

Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología



INGENIERO QUÍMICO

Curso académico 2008-09

Trabajo fin de carrera

**OBTENCIÓN DE DATOS DE EQUILIBRIO EN LA
PRECIPITACIÓN DE ASFALTENOS DE CRUDOS DE
PETRÓLEO**

Autor: Pablo Díez Galán

Directores: José Antonio Calles Martín

Raúl Giménez Aguirre

JOSÉ ANTONIO CALLES MARTÍN, profesor titular del Departamento de Tecnología Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos y RAÚL GIMÉNEZ AGUIRRE, Becario Docente del Departamento de Tecnología Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos.

INFORMAN: que el presente trabajo de investigación titulado: “Obtención de datos de equilibrio en la precipitación de asfaltenos de crudos de petróleo” constituye la memoria del Trabajo Fin de Carrera que presenta PABLO DÍEZ GALÁN como parte de su formación para aspirar al título de Ingeniero Químico y que ha sido realizado en los laboratorios del Departamento de Tecnología Química y Ambiental bajo nuestra dirección.

Y para que conste firman el presente certificado, en Móstoles, a miércoles 8 de Julio de dos mil nueve.

Fdo: JOSÉ ANTONIO CALLES MARTÍN

Fdo: RAÚL GIMÉNEZ AGUIRRE

ÍNDICE

- 1. RESUMEN.** Página 5
- 2. INTRODUCCIÓN.** Página 7
 - 2.1 EL PETRÓLEO.** Página 7
 - 2.1.1 GENERALIDADES.** Página 7
 - 2.1.2 COMPOSICIÓN.** Página 7
 - 2.2 ASFALTENOS.** Página 9
 - 2.2.1 GENERALIDADES, COMPOSICIÓN Y ESTRUCTURA.** Página 9
 - 2.2.2 AGREGACIÓN, DEPOSICIÓN Y PRECIPITACIÓN.** Página 15
- 3. OBJETIVOS.** Página 26
- 4. METODOLOGÍA.** Página 29
 - 4.1 MATERIALES Y REACTIVOS.** Página 29
 - 4.2 EQUIPOS.** Página 30
 - 4.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.** Página 30
 - 4.3.1 PREPARACIÓN DE MUESTRAS.** Página 32
 - 4.3.2 ETAPA DE EQUILIBRIO.** Página 32
 - 4.3.3 ETAPA DE LAVADO CON n-HEPTANO.** Página 33
 - 4.3.4 ETAPA DE REDISOLUCIÓN CON TOLUENO.** Página 34
 - 4.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.** Página 35
 - 4.4.1 ESPECTROSCOPÍA INFRARROJOS POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)** Página 35
 - 4.4.2 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE PROTÓN (RMN DE ¹H).** Página 36



5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN. Página 39

5.1 TIEMPOS DE EXPERIMENTACIÓN Y COMPARACIONES.

Página 39

5.2 PORCENTAJE DE ASFALTENOS. Página 42

5.3 CARACTERIZACIÓN DE ASFALTENOS. Página 53

**5.3.1 ESPECTOMETRÍA INFRARROJA POR TRANSFORMADA
DE FOURIER (FT-IR). Página 53**

**5.3.2 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE PROTÓN
(RMN ¹H). Página 59**

6. CONCLUSIONES. Página 65

7. BIBLIOGRAFÍA. Página 67

8. ANEXO I

9. ANEXO II

1.RESUMEN:

El presente proyecto de investigación se enmarca dentro de la línea de investigación sobre Aseguramiento de Flujo de Crudos de Petróleo que se está desarrollando en el Departamento de Tecnología Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos en colaboración con el Centro de Tecnología de Repsol.

Actualmente, la problemática de la extracción de petróleo se hace cada día más complicada ya que se explotan pozos cada vez más profundos y con crudos de peor calidad (más pesados y complejos de predecir en su comportamiento cinético y termodinámico). Debido a la profundidad, la despresurización es tal que se produce una desestabilización de los asfaltenos, estables en el crudo en las condiciones de yacimiento, que hace que se depositen en forma sólida en las paredes de las conducciones, provocando obturaciones en las mismas. En el laboratorio, debido al alto coste y la complicación de trabajar a tan altas presiones (alrededor de 100 atm), y altas temperaturas, se simula esta desestabilización del crudo añadiendo una n-parafina que provoca la precipitación de los asfaltenos.

El principal objetivo del presente proyecto es el desarrollo y la puesta a punto de una metodología que permita la obtención de datos de equilibrio en la precipitación de asfaltenos. Estos datos podrán utilizarse en modelos termodinámicos de equilibrio para predecir así, el comportamiento de los asfaltenos en condiciones reales de explotación. Las variables que se han estudiado a lo largo del proyecto son la relación n-parafina/crudo, y los tiempos de las tres etapas del procedimiento: equilibrio, centrifugación y ultrasonidos. Por último, se han caracterizado todas las muestras de asfaltenos mediante FT-IR y RMN de ^1H con el objetivo de obtener sus grados de aromaticidad y ramificación.

Se ha comprobado que 15 minutos como tiempo de centrifugación es más que suficiente para poder llevar a cabo la separación de los asfaltenos. El tiempo de ultrasonidos afecta significativamente al porcentaje de sólidos obtenidos, ya que su uso



mejora el proceso de lavado. En cuanto al tiempo de equilibrio, se ha comprobado que a partir de un tiempo crítico de 1 hora, no se aumenta significativamente el porcentaje de asfaltenos precipitados. Finalmente, se observó que se obtiene mayor porcentaje de asfaltenos cuanto mayor es la relación n-parafina/crudo.

2. INTRODUCCIÓN

2.1 EL PETRÓLEO

2.1.1 GENERALIDADES

La formación del petróleo, así como la de sus derivados como el gas natural, los asfaltos, los bitúmenes y la del carbón, es consecuencia de una serie de procesos biológicos y geológicos combinados, que han tenido lugar a lo largo de millones de años. Su estado fluido le ha proporcionado una gran movilidad, pudiéndose encontrar en yacimientos muy alejados de donde se inicio el proceso de su generación [1,12].

El crudo, tal y como se obtiene de sus yacimientos, no tiene aplicaciones prácticas. Sin embargo, sometido a las operaciones básicas de la industria de refino, da lugar a un conjunto de productos de uso energético directos, y también a otros que son utilizados posteriormente como materia prima de la industria de síntesis orgánica y petroquímica. De forma genérica, pueden detallarse los siguientes productos de refino: gases licuados del petróleo, gasolinas, kerosenos, gasóleos (de automoción o calefacción), fuelóleos (para buques, hornos y calderas y centrales térmicas), disolventes, lubricantes, betunes para asfaltos, coque (como combustible) y productos derivados y especialidades (azufre, extractos aromáticos, parafinas etc.). El rendimiento de cada producto que se obtiene en una refinería dependerá de la naturaleza del crudo procesado y del esquema de refino utilizado. La actividad de una refinería esta dirigida por el abastecimiento de su mercado cautivo, contratos y el aprovechamiento de oportunidades de negocio. [1]

2.1.2 COMPOSICIÓN:

El crudo de petróleo es la materia prima de la industria del refino. Es de naturaleza hidrocarbonada y está constituido por una mezcla compleja de diferentes tipos de hidrocarburos. Se compone principalmente de carbono (84 – 87 % en peso) e

hidrógeno (11 – 14 % en peso), con un pequeño porcentaje de otros elementos o heteroátomos como azufre (0 – 5 % en peso), oxígeno (1 - 8 % en peso), nitrógeno (0-0,2 % en peso) y metales integrados en hidrocarburos de estructura más o menos complejas. Su composición detallada, varía en función de la procedencia del mismo [1,12].

En las fracciones ligeras en las que se destila un crudo, se encuentran mayoritariamente hidrocarburos saturados de cadena abierta (alcanos o parafinas) y cíclicos (cicloalcanos o naftenos). Los alquenos y alquinos sólo están presentes excepcionalmente en los crudos, pero aparecen en sus fracciones, como consecuencia de los tratamientos térmicos o catalíticos a que se les somete en las refinerías.

En general, es posible agrupar a los constituyentes del petróleo en cuatro grupos orgánicos bien definidos, a saber: a) Saturados, b) Aromáticos, c) Resinas y d) Asfaltenos [28] conjunto conocido como análisis SARA. A continuación, se describirán brevemente las dos primeras familias, dejando los otros dos últimos para más adelante.

Dentro de los compuestos saturados se encuentran las parafinas y los naftenos. Las parafinas (la mayoría de cadena recta, denominadas también ceras) tienen un efecto importante sobre la viscosidad. Cristalizan con facilidad, incluso a temperaturas superiores a las del medio ambiente, formando suspensiones que fluyen con dificultad o llegando incluso a sedimentar, disminuyendo el diámetro de las conducciones. Los naftenos pueden tener varios anillos en la misma molécula y algún doble enlace insaturado y cuentan, casi siempre, con ramificaciones alquílicas [12].

Los aromáticos empiezan a aparecer en las fracciones ligeras, primeramente los BTX (benceno, tolueno y xileno), y después otros compuestos más complejos. En los destilados más pesados abundan las moléculas mixtas de alto peso molecular con uno o varios anillos nafténicos en los que aparecen dobles enlaces. La cantidad de aromáticos presentes en los crudos es muy variable, pero en las fracciones destiladas suele ser inferior a la de parafinas o naftenos. En función del contenido aromático, la mayoría de los crudos se clasifican como base nafténica, de base parafínica o de base intermedia.

Sin embargo, en algunos yacimientos de EEUU se encuentran crudos con naturaleza aromática (80 % en peso de aromáticos) [12]. Esta clasificación se establece a partir del cálculo del factor de Watson (Kuop) que depende de su temperatura de ebullición y de su densidad.

Las fracciones de los crudos que no llegan a vaporizarse en los ensayos de destilación atmosférica y a vacío se denominan residuos atmosféricos y de vacío, respectivamente. Estos residuos están constituidos por distintos tipos de compuestos químicos cuya estructura molecular es muy difícil de concretar, sin embargo sus diferencias se ponen ya de manifiesto en unos sencillos ensayos de solubilidad en distintos disolventes, concretamente en n-heptano y en tolueno. El material soluble en n-heptano agrupa dos tipos de compuestos: los aceites y resinas. Ambos se agrupan bajo la denominación de maltenos [12].

Los aceites son hidrocarburos parafínicos y nafténicos con algunos anillos bencénicos aislados y largas ramificaciones periféricas, más o menos ramificadas, de peso molecular inferior a 1.000 g/mol. Son relativamente ricos en hidrógeno y totalmente apolares. Las resinas son hidrocarburos aromáticos tipo II (aquellas en donde cada molécula presenta zonas planas de anillos aromáticos polinucleares que facilitan el acoplamiento con otras de estructura similar), policíclicos no saturados, con menor contenido de hidrogeno que los aceites y peso molecular entre 300 g/mol y 1600 g/mol. Son ligeramente polares [12].

La porción insoluble en n-heptano se disuelve fácilmente en tetracloruro de carbono o tolueno, cuando el residuo procede de la destilación de un petróleo virgen, a diferencia de los que pasa con los residuos procedentes de los procesos de craking. Dentro de esta fracción pesada se encuentran los asfaltenos, compuestos de los que se hablará de una forma más extensa a lo largo de este trabajo experimental [12].

A modo introductorio, se comentará que los asfaltenos son la fracción de crudo soluble en tolueno ó benceno e insoluble en un exceso de n-alcano (n-pentano o n-heptano). En el apartado 2.2 se ampliará esta definición.

A continuación se hablará de los heteroátomos que constituyen el petróleo. El azufre aparece unido a todo tipo de hidrocarburos; hay ocasiones en que se encuentra en su estado elemental, como SH_2 y como sulfuro de carbonilo (SCO^+). En el grupo de los alcanos, el azufre, puede aparecer unido a un carbono y a un hidrógeno o unido a dos carbonos, formando parte de la cadena molecular (abierta en las parafinas o cerrada en los naftenos); en los aromáticos el azufre aparece muy frecuentemente en estructuras derivadas del tiofeno. Adicionalmente, el azufre forma parte de moléculas de mayor tamaño y altamente polares (resinas y asfaltenos), en las que están presentes junto con otros heteroátomos [12].

El nitrógeno, siempre en bajos contenidos, forma parte de grandes moléculas de tipo aromático con estructuras derivadas de la piridina o del pirrol y proporciona a la molécula una fuerte polaridad. El oxígeno se presenta casi siempre en forma de ácidos carboxílicos y está en las grandes moléculas que forman los residuos de destilación con estructuras derivadas del furano. [12].

Los crudos de petróleo pueden contener trazas de casi todos los metales en su estructura, además de los presentes en las sales del agua que los acompaña. Sin embargo, los metales más frecuentes son el vanadio y el níquel, formando compuestos organometálicos de alto peso molecular y baja volatilidad, concentrándose en su mayor parte en el residuo de las destilaciones, tanto atmosféricas como de vacío. La estructura de las moléculas organometálicas de las que forma parte el vanadio y el níquel es muy compleja. Parece claro que estos metales promueven la unión cristalina de las láminas aromáticas de diferentes moléculas polares, ayudando a la formación de agregados de alto peso molecular (asfaltenos). También existen moléculas relativamente pequeñas y volátiles, tipo porfirinas, que contienen vanadio o níquel [12].

Ante la complejidad de su composición, no hay ningún tipo de clasificación de crudos que se pueda considerar como definitiva. Todas las clasificaciones pretenden distinguir la naturaleza de los crudos en función de sus contenidos relativos en hidrocarburos parafínicos, nafténicos y aromáticos. Algunas de las clasificaciones más importantes son: clasificación del Bureau of Mines, clasificación de Sachanin,

clasificación de Creanga y la basada en el factor de corrección o Kuop. Este tipo de clasificaciones no permite dar una idea de la valoración económica de un crudo, y por lo tanto su utilización práctica es muy limitada [1]. A pesar de esto, las dos clasificaciones más empleadas se basan tanto en el Kuop así como en la densidad API. La densidad API, de sus siglas en inglés *American Petroleum Institute*, es una medida de densidad relativa a la del agua. Si la densidad API es mayor que 10, el crudo es más ligero que el agua. La densidad API no tiene unidades y se mide con un instrumento denominado hidrómetro.

2.2 ASFALTENOS:

2.2.1 GENERALIDADES, COMPOSICION Y ESTRUCTURA:

A pesar de la diversidad de criterios que se adoptan al definir los asfaltenos [2], se ha llegado a un consenso al catalogarlos como la fracción de crudo soluble en tolueno ó benceno e insoluble en un exceso de n–alcano (n-pentano o n-heptano) [3-5].

Actualmente, el estudio de diversos parámetros relativos al equilibrio de asfaltenos de precipitación, se ha incrementado debido a la escasez cada vez mayor de petróleos que no presenten problemas derivados de su precipitación. Estos compuestos se depositan en líneas de flujo y en los conductos de perforación y debido a esto último, Kokal y Sayegh los denominaron como el ‘colesterol del petróleo’ [7].

A medida que la deposición se incrementa dentro de la tubería, el caudal de crudo, como es lógico, va disminuyendo. Ésta disminución continua, afecta directamente a los costes de producción, llegando al punto de tener que requerir la rehabilitación de las canalizaciones. Un ejemplo notable de esta problemática, es comentado por Jefferson L. Creek en su informe *Freedom of Action in the State of Asphaltenes* [8]. En él, expone que para un caso concreto, una eliminación o reducción de los asfaltenos depositados, puede costar desde los \$ 0,5 MM para tuberías en tierra, pasando por los \$ 3 MM en aguas someras. El coste se multiplica para aguas profundas alejadas del continente. Estas

cifras son estimaciones aproximadas y no incluyen la pérdida de producción, que puede llegar a 1.200.000 dólares por día 8 (dólares en 2005).

Estructuralmente, los asfaltenos están constituidos principalmente por anillos aromáticos ligados con cadenas alquílicas y cicloalcanos, además de compuestos heterocíclicos que poseen N, S y O [6]. Estudios recientes de Mullins y col. muestran que la relación C/H en los asfaltenos está en el orden de 1/1.1; y aproximadamente el 40% del carbono presente es aromático [3].

Hay dos modelos aceptados ampliamente por la comunidad científica que describen la estructura de los asfaltenos: en forma de isla o de archipiélago. Los asfaltenos en forma de isla poseen un centro aromático único y a su alrededor diversas cadenas saturadas de emergen de él. Por otra parte, los asfaltenos de estructura de archipiélago, poseen varios centros aromáticos unidos entre si mediante numerosas cadenas saturadas. Esta última estructura es la más discutida en diversas publicaciones [29]. En la Figura 1, se pueden observar diferentes propuestas de estructuras de asfaltenos en función del crudo al que pertenecen:

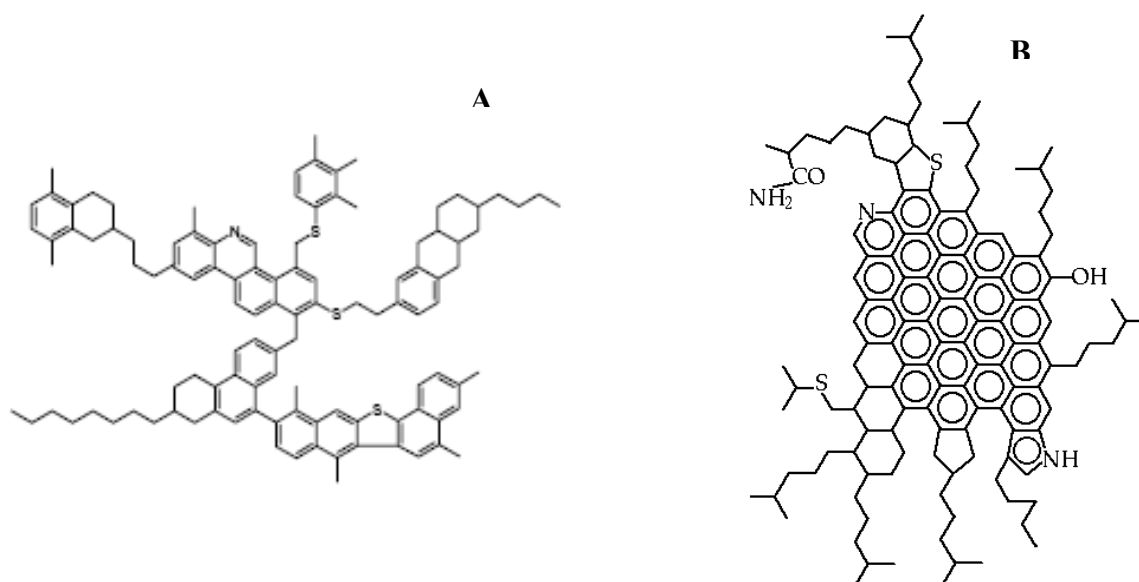


Figura 1. Modelos de asfaltenos: A) isla y B) archipiélago [34, 3]

Estructuralmente, existe una diferencia de los asfaltenos precipitados con n-heptano respecto a los precipitados con n-pentano ya que la relación H/C de los

primeros es más baja, lo que indica su alto grado de aromaticidad. Las relaciones N/C, O/C y S/C son usualmente más altas en los asfaltenos precipitados con n-heptano, lo que se debe a la alta proporción de heteroátomos en esta fracción [2].

Los heteroátomos constituyentes de los asfaltenos se encuentran en las siguientes estructuras típicas:

- Estudios sobre la disposición del nitrógeno en los constituyentes de los asfaltenos indican la existencia de nitrógeno en diferentes tipos de heterociclos. La aplicación de absorción de rayos X ha llevado a la conclusión de que una gran parte del nitrógeno presente se encuentra en forma de posición pirrolítica en lugar de en forma piridinica [10].
- El oxígeno se ha identificado en posiciones carboxílicas, fenólicas, y cetónicas. No se puede considerar que este compuesto ocupe mayoritariamente posiciones en anillo aromático [10].
- La posiciones mayoritarias del azufre dentro de la estructura asfáltica son aquellas que forman benzotiofenos, dibenzotiofenos, y naftenos benzotiofenados. Otras formas de azufre que se observan en los asfaltenos incluyen los alquil-alkil sulfuros, alquil aril-sulfuros, arilo y aril-sulfuros [10].
- Metales (como por ejemplo níquel y vanadio) son mucho más difíciles de integrar en la estructura asfáltica. Se han observado como estos compuestos forman parte de estructuras de porfirinas pero no como parte constituyente principal de los asfaltenos [10].

El análisis de la estructura de los asfaltenos se realiza mediante diversas técnicas tales como la difracción de rayos X, la resonancia magnética nuclear, espectrometría molecular de fluorescencia, difracción de neutrones a pequeños ángulos, espectrometría de masas y microscopía electrónica de barrido [3,30].

El peso molecular de los asfaltenos varía sustancialmente, debido a la tendencia de sus constituyentes en asociarse incluso en soluciones diluidas de disolventes polares. Estudios más antiguos, han obtenido resultados usando disolventes altamente polares (y que previenen por tanto su asociación) indicando que el peso molecular de los

asfaltenos se encuentran en un rango de aproximadamente 2000 ± 500 g/mol [9]. A pesar de esto en estudios posteriores se ha rebajado esta cantidad de manera sustancial a los 750 g/mol. A pesar de esto, el peso molecular varía de forma significativa en función en el método de obtención y en las condiciones de medida. Actualmente el método de la osmometría de presión de vapor (VPO) ha llegado a ser el más usado. Sin embargo, dicho método ha de ser llevado con cautela, ya que el valor del peso molecular varía con la temperatura y el disolvente utilizado [10].

Como se puede observar en la Figura 2, el peso molecular de los asfaltenos varía en función de su estado: cuando se encuentra ligado a un disolvente posee un menor peso molecular que cuando se encuentra precipitado en forma sólida.

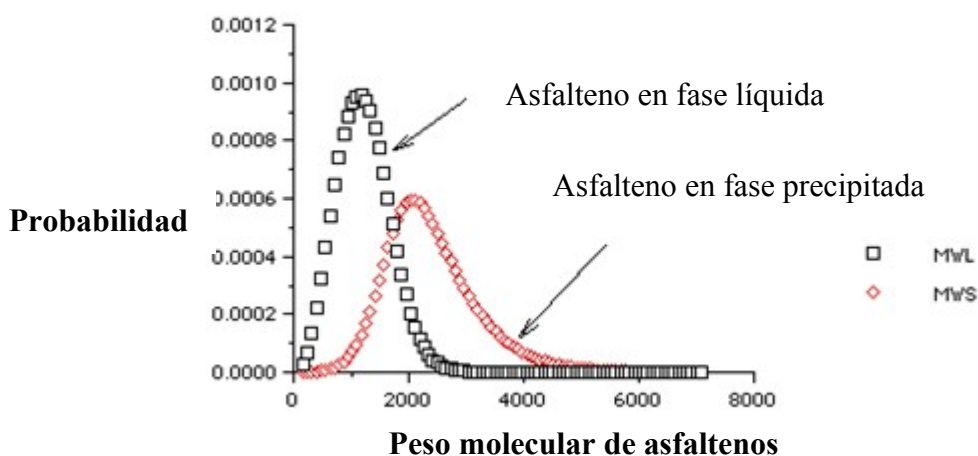


Figura 2. Distribución del peso molecular de los asfaltenos [2].

Al hacer referencia de los asfaltenos se hace necesario considerar a las resinas, ya que el comportamiento de los asfaltenos depende mucho de la presencia de éstas. 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 por ejemplo tierra de Fuller). Las resinas son oscuras, semisólidas, muy adhesivas, de peso molecular alto, y su composición depende del precipitante empleado. Marck [11] consideró que las resinas son un producto intermedio originado en la transformación del crudo en asfaltenos, proceso que ocurre tanto por oxidación aérea como por tratamiento directo con oxígeno y azufre [11].

Swanson y col. observaron que los asfaltenos requieren a las resinas para “disolverse” en la porción destilable del crudo. Mientras que Yen y col. [11] hacen una mención más específica de la función de éstas considerando que las resinas suponen 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. [11]

En la Figura 3 se puede observar la estructura simplificada de una resina representada en forma de su comportamiento polar/apolar.

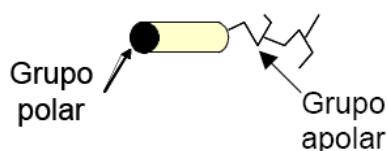


Figura 3. Representación esquemática de una molécula de resina [11].

2.2.2 AGREGACIÓN, DEPOSICIÓN Y PRECIPITACIÓN:

Los asfaltenos se encuentran en suspensión coloidal en el petróleo. Estos se difunden en el crudo siguiendo un movimiento aleatorio conocido como ‘movimiento Browniano’. Las resinas son las responsables de mantener separados a los asfaltenos manteniendo al sistema estable. Sin embargo, si a este sistema en estabilidad coloidal se le inyecta un disolvente como n-heptano o n-pentano, o existe alguna perturbación fisicoquímica ocasionada en el campo petrolífero, se provoca que la concentración de moléculas de resina cambie, alterando por tanto su estabilidad. Cuando dos partículas de asfalteno presentan aéreas libres de resina, aumentando la probabilidad de quedar pegadas a otras partículas individuales. A este fenómeno se le conoce como agregación [2].

Cuando el proceso de agregación transcurre en el tiempo, el número de partículas individuales y cúmulos asfálténicos disminuye, debido a que se juntan para formar agregados más grandes y pesados. Existen otros elementos externos que afectan a la

deposición tales como la gravedad (que ocasiona que las películas y agregados tiendan a depositarse hacia el fondo) y la adsorción metálica (que provoca que los asfaltenos se peguen a las paredes de las tuberías). A este fenómeno se le conoce como deposición orgánica. [2]

En la Figura 4 se puede observar en primer lugar la molécula de asfalto en estado coloidal y micelar. A continuación se muestra de forma simplificada, la forma que tiene la micela de asfaltenos:

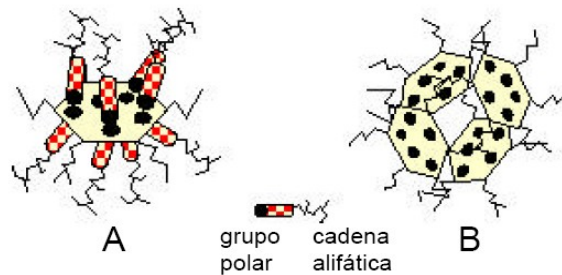


Figura 4 . Representación esquemática de una molécula de asfalto en estado coloidal (A) y formación de micela de asfaltenos (B) [11]

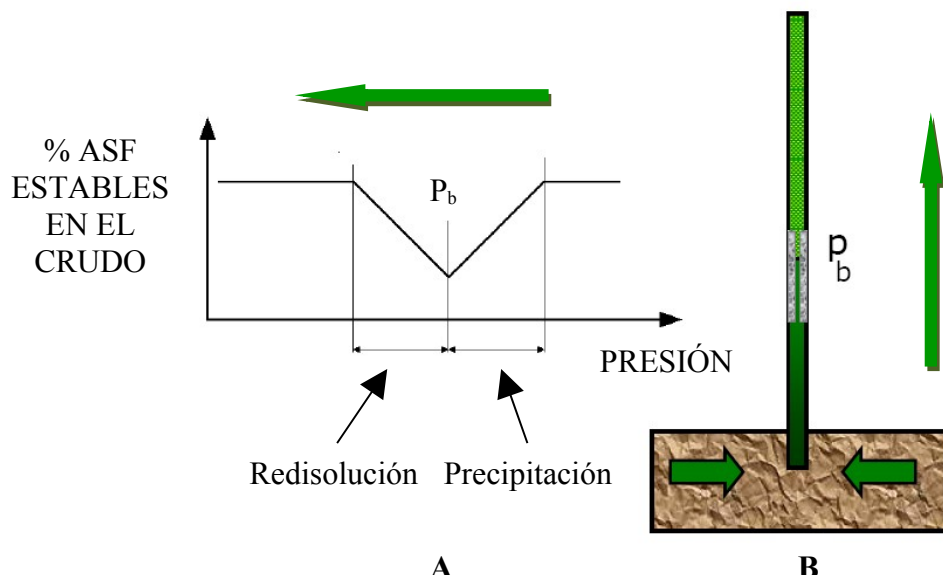
La precipitación de asfaltenos se refiere al fenómeno mediante el cual un crudo, bajo ciertas condiciones de presión, temperatura, composición y régimen de flujo, se separa en una o dos fases fluidas de grandes proporciones (gas y/o líquido) y en una fase insoluble, de menor tamaño, constituida principalmente por los asfaltenos [11

]. Existen evidencias firmes de que existen cambios de dispersabilidad de los asfaltenos en el crudo. Estos cambios se producen por diferentes agentes que promueven su precipitación. Estos agentes alteran el balance termodinámico que mantiene a los coloides en solución. Los principales parámetros que controlan la dispersabilidad de los asfaltenos son la presión, temperatura y la composición del crudo. Por esto, cualquier acción de naturaleza química, eléctrica o mecánica, en el proceso de producción, que altere dichos parámetros, tiende a comprometer la dispersabilidad, ocasionando la floculación y precipitación de los asfaltenos en el crudo. De esta manera, este fenómeno puede originarse debido a los siguientes factores:

1. Factores Termodinámicos

Efecto de la Temperatura: Cuando la temperatura del crudo disminuye el poder de solubilización de los componentes del petróleo, sin considerar a los asfaltenos, también disminuye. Entonces algunas micelas resina-asfalteno se desestabilizan y se agregan entre ellas formando grandes cúmulos.

Efecto de la Presión: La disminución de la presión del crudo se asocia con la disminución de la densidad del fluido y, correspondientemente con la disminución de la solubilidad. La separación promedio entre moléculas de la fase líquida y las micelas de resina-asfalteno es mayor en densidades bajas, resultando interacciones menos atractivas. Por tal motivo al disminuir la presión y por consiguiente la densidad, algunas micelas de resina-asfalteno se agregan formando grandes cúmulos que pueden llegar a precipitar. Dicho problema se puede observar en las Figuras 5A y 5B :



Figuras 5A y 5B. Representación de la deposición de asfaltenos en una tubería de extracción de petróleo [31]

En la anterior figura se puede observar cómo los asfaltenos se agregan en un determinado lugar de la tubería de extracción del crudo. En la figura 5A se muestra el % de asfaltenos en el crudo frente a la presión, a la vista de la misma, se concluye lo

siguiente: en un primer momento con presiones altas la concentración de asfaltenos no cambia, cuando nos aproximamos al punto de burbuja, la bajada de presión provocada en la extracción por la pérdida de carga hace que aumente el contenido de parafinas ligeras (compuestos asociados normalmente a altas presiones). Dichas parafinas desestabilizan el equilibrio hacia la formación de asfaltenos que se depositan en las paredes de la tubería. Una vez pasado el punto de burbuja (y formándose una nueva fase gaseosa) los compuestos parafínicos más volátiles descritos pasan a formar parte de la nueva fase, provocando que el equilibrio varíe hacia la estabilidad de los asfaltenos en el crudo. A continuación se muestra la Figura 7 en donde se estudia una nueva variable más: la temperatura:

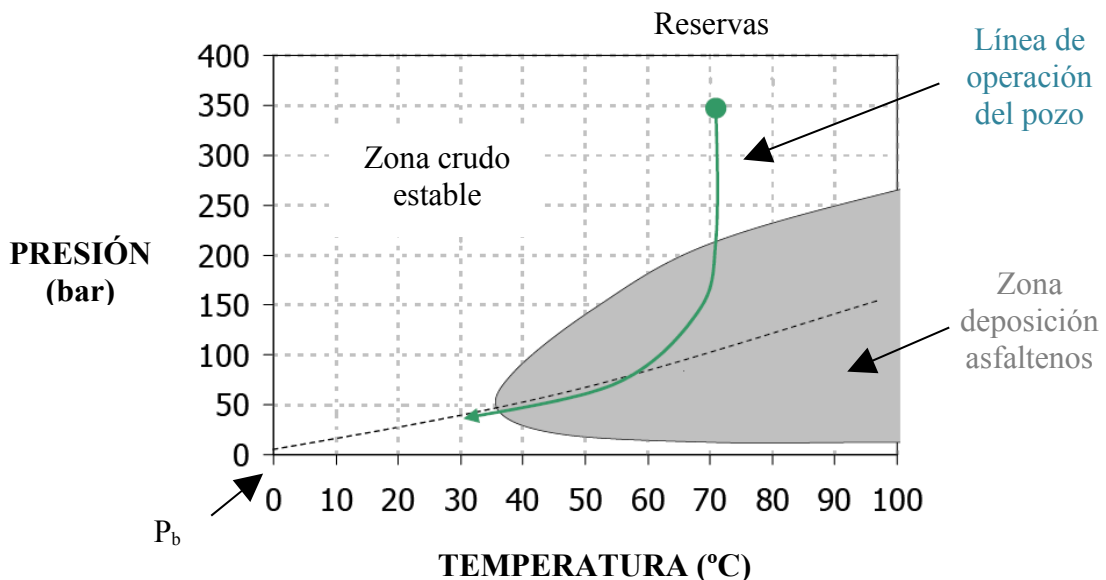


Figura 6. Representación de la curva de operación de un pozo [31]

En este caso se cuenta lo mismo pero de diferente forma. En ella se observan dos zonas bien diferenciadas, una en donde no hay deposición de asfaltenos y otra en donde si lo hay. Además incluye la línea de operación del pozo en función de la temperatura y de la presión y la línea que separa la dos fases (P_b). En un principio a temperaturas y presiones altas, el crudo se encuentra en la zona estable, a continuación y a medida que se aproxima a la superficie, empieza la deposición de asfaltenos y la creación de una nueva fase. El razonamiento es el mismo que el empleado en la Figura anterior.

2. Factores Químicos

Existen diferentes vías a través de las cuales se pueden provocar cambios en la composición del crudo, y por consiguiente, la floculación de los asfaltenos. Estas se encuentran asociadas a los casos de contacto íntimo del crudo con sustancias no involucradas en el proceso natural de producción. Estos factores exógenos que más influencia tienen en la estabilidad de los asfaltenos son: inyección de gas natural y mezcla con disolventes tales como condensados y livianos; inyección de CO₂; tratamientos de estimulación con ácidos, solventes, surfactantes y álcalis; mezcla de crudos de diferentes orígenes

3. Factores Eléctricos

La generación de un potencial de corriente producido por el flujo de fluidos a través del medio poroso o la aplicación de un potencial externo suficientemente grande, puede neutralizar las cargas eléctricas y perturbar el balance de fuerzas entre las micelas causando la floculación.

4. Factores Mecánicos

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

5. Otros factores

Hay evidencias de que cualquier sólido suspendido en el crudo (finos de arcillas o minerales, limaduras de metales, sedimentos y grava) a menudo favorecen los procesos de precipitación de los asfaltenos. Esas pequeñas partículas, suspendidas en el crudo, pueden servir de núcleos o “sitios de nucleación” que promueven la adhesión de los coloides de asfaltenos, formándose así grandes cadenas de moléculas o partículas que tienden a precipitar más rápidamente de la solución de crudo. Este efecto ocurre, sobre todo, a nivel de las perforaciones y es más marcado a nivel de las tuberías donde las

rugosidades internas también representan “sitios de nucleación” para estos compuestos. [11]

Una vez expuestos los agentes que modifican la precipitación de los asfaltenos a nivel de campo petrolífero, se analizarán los agentes que perturban las características de la precipitación en un laboratorio de análisis. Como ya se ha indicado, es muy complicado reproducir fielmente las condiciones de pozo con lo que en el laboratorio se suele recurrir a la definición de asfalteno referida a solubilidades, para diseñar métodos de asilamiento de asfaltenos precipitándolos con un n-alcano. Los factores que afectan a la precipitación son:

1. Tipo de agente precipitante.

Para un crudo en particular, la cantidad de material precipitado generalmente es mayor a medida que disminuye el número de carbonos del agente precipitante [14]. Por ejemplo, la cantidad de precipitado usando n-pentano puede ser dos y hasta tres veces mayor que la cantidad precipitada cuando se utiliza n-heptano, tal como se ilustra en la Figura 7 [11

].

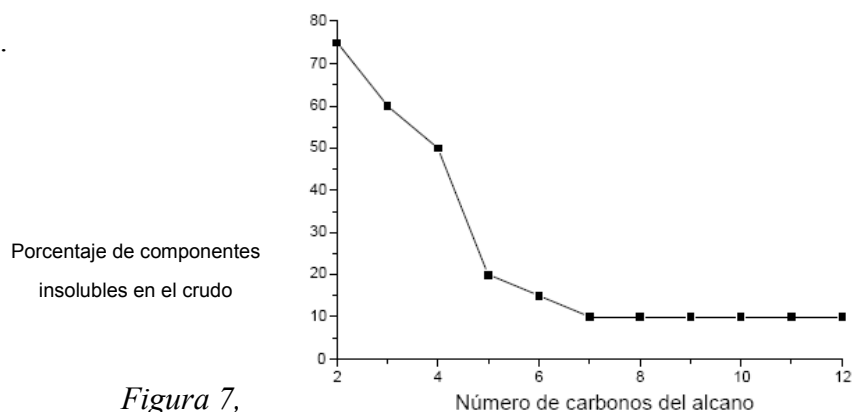


Figura 7, Efecto del número de carbonos del agente precipitante en función de la cantidad de precipitado [11

]

Además, se puede observar, que a partir del n-heptano no hay una variación significativa de la cantidad de precipitado con respecto a las n-parafinas con mayor número de carbonos. Con esto se puede afirmar que los componentes más polares precipitan con parafinas que contienen 7 o más átomos de C. Como ya se ha comentado anteriormente, la elección de disolvente hace cambiar la estructura del asfalteno: si se

utilizan parafinas de cadena larga, los asfaltenos tienen mayor polaridad y mayor peso molecular que si usan una de cadena corta [15].

En la Figura 8, se muestra la diferencia en la polaridad y aromaticidad del peso molecular respecto a la selección como agente precipitante de nC5 o nC7. Representando el crudo como un continuo, los compuestos más apolares y de menos peso molecular son las parafinas. En el extremo contrario se encuentran los asfaltenos [2]

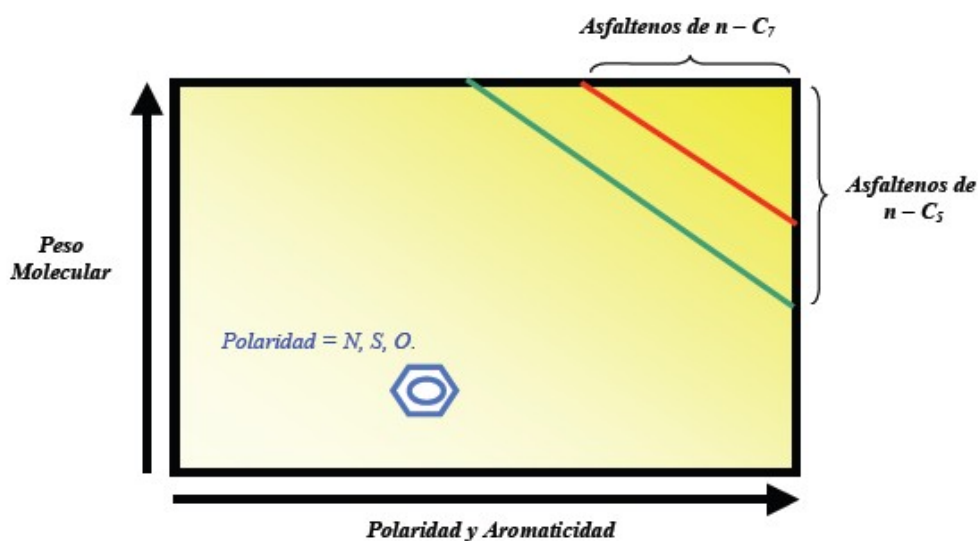


Figura 8 . Asfaltos precipitados con n-pentano y n-heptano en cuanto a la polaridad y el peso molecular [2]

De acuerdo con la Figura 8, los asfaltenos precipitados a partir de un alcano de alto peso molecular, representa los compuestos de alta polaridad, aromaticidad y de peso molecular en el crudo.

2. Relación precipitante/crudo

Se define como el volumen de agente precipitante utilizado con una determinada masa de crudo como:

$$R = \frac{\text{volumen agente precipitante (mL)}}{\text{masa de crudo (g)}} \quad [\text{Ec. 1}]$$

La precipitación de asfaltenos se incrementa con el aumento de la relación disolvente/crudo hasta un valor crítico. Por encima de este valor la precipitación se incrementa en muy pequeñas cantidades e incluso podría disminuir [6,14,16]. Para relaciones de dilución menores de 10 cm³ (valor crítico), los datos de precipitación no son muy precisos debido a la viscosidad de las soluciones disolvente/crudo, no obstante la exactitud de los resultados mejora para elevadas relaciones de dilución. Sin embargo, los datos de R muy bajos son necesarios para definir de forma más precisa la curva de precipitación y, en su caso, poder extrapolar el umbral de precipitación de asfaltenos. La Figura 9 que se muestra a continuación representa la precipitación de asfaltenos respecto a R con diferentes alcanos:

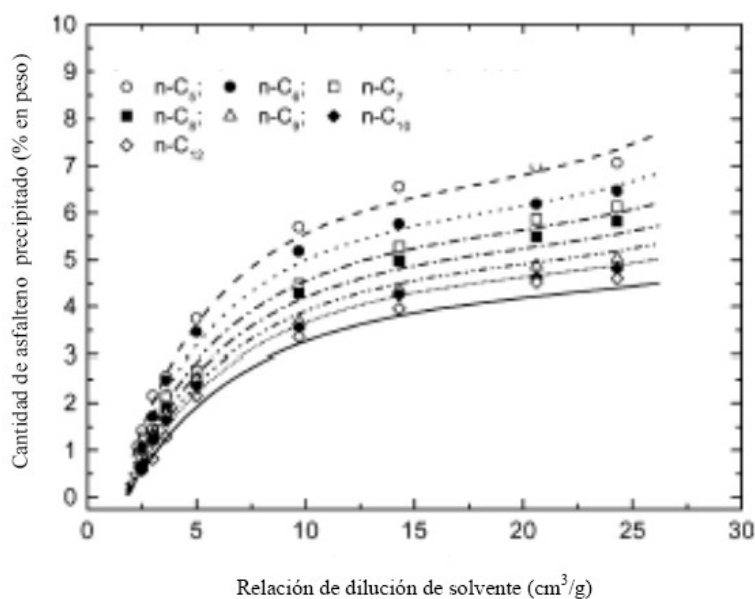


Figura 9, Comparación de la precipitación de asfaltenos por varios alcanos a 20 °C (curvas de superior a inferior: n-C5, n-C6, n-C7, n-C8, n-C9 n-10, n-C12) [2]

3. Tiempo de contacto

Este es uno de los apartados más controvertidos en el mundo del equilibrio de precipitación de asfaltenos. La influencia del tiempo de contacto es muy importante para determinar el valor total de asfaltenos presentes en una muestra. Mientras que hay

autores que han llegado a la conclusión de que el equilibrio se alcanza 24 horas en poner en contacto la n-parafina con los crudos (teniendo en cuenta que tiempos prolongados de contacto pueden llevar la redisolución de parte de los asfaltenos) [8], hay otros autores que dictaminan que con 8 horas es más que suficiente para poder llegar a tiempos óptimos tal y como se ve en la siguiente Figura 10: [19,13]

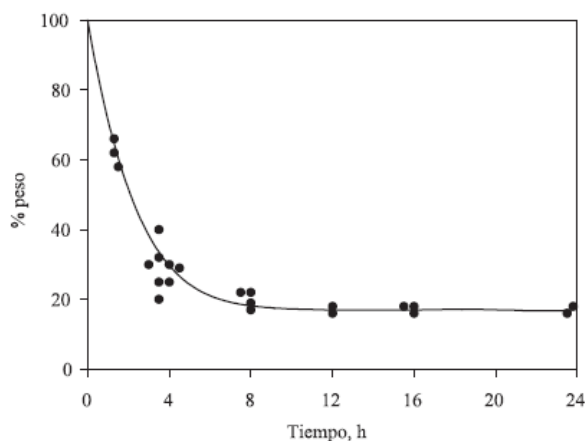


Figura 10, Contenido de asfaltenos en función del tiempo de contacto [19]

Estudios recientes han mostrado resultados esclarecedores sobre la influencia del tiempo en la precipitación de asfaltenos. En este estudio, en todos los experimentos se llegan al equilibrio muy rápido [32] tal y como se observa en la Figura 11. Para compararlo con otro orden de magnitud, Rastegari y col.[33], han obtenido resultados bastante más altos (100 minutos) en el equilibrio de mezclas con heptano/tolueno. Según estos autores, la explicación de esta diferencia puede encontrarse en el hecho de que probablemente los asfaltenos están más asociados en su estado líquido en el crudo que en tolueno antes de la adición de n-alcano.

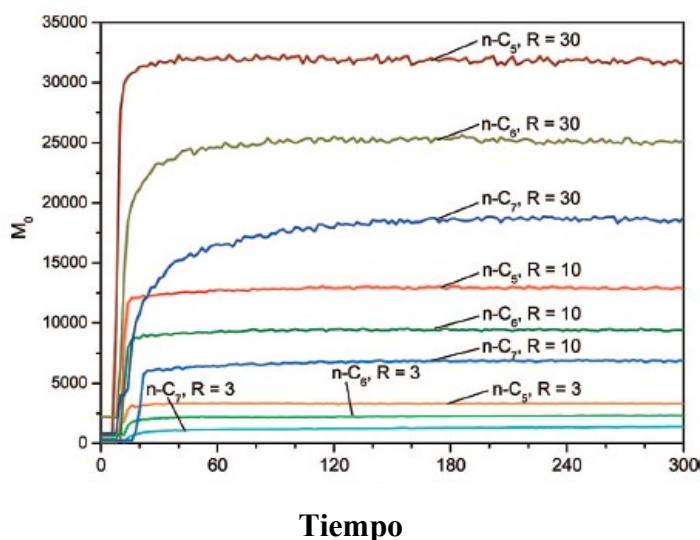


Figura 11, Cinética de precipitación de asfaltos en función de R y n -parafina [32]

A pesar de esto, se puede considerar que a medida que aumentes la relación R , el tiempo de equilibrio de precipitación disminuye.

4. Temperatura de equilibrio:

Para este apartado se han tenido en cuenta varios trabajos realizados por diferentes autores. Los resultados mas significativos son los siguientes:

Lhioireau y col [20] trabajaron con n -pentano, n -hexano y n -heptano encontrando que con el incremento de temperatura la cantidad de asfaltenos precipitada aumentaba, para los casos de n -hexano y n -pentano, en tanto que usando n -heptano había una disminución en el porcentaje de asfaltenos precipitados. La precipitación de los asfaltenos del crudo ligero Kirkuk disminuye con el aumento de la temperatura trabajando con diferentes disolventes, y para los asfaltenos del crudo pesado Qaiyarah se observó un una disminución de la cantidad precipitada, seguido por una reducción a temperaturas superiores a 23°C usando n -C5, n -C6 y n -C7 [21].

Speight [23] ha demostrado que la solubilidad de los asfaltenos se reduce a altas temperaturas, ya que se logra que la tensión superficial del agente precipitante

disminuya y con ello su poder de solvatación hacia las moléculas de asfalto, por lo cual éstas precipitan. Hotier y Robin [24] también presentaron resultados similares.

Andersen [25] estudió el efecto de la temperatura sobre la precipitación de los asfaltenos de un residuo de Kuwait usando diferentes disolventes parafínicos, n-C5 a n-C8, y temperaturas desde 4°C hasta la temperatura de reflujo del agente precipitante y encontró que para todos los disolventes usados, la cantidad máxima precipitada de asfaltenos se obtenía a aproximadamente 25°C. Su explicación es que cuando la temperatura sube de 4 a 25°C la viscosidad del medio disminuye, lo que conduce a la asociación de moléculas de asfaltenos. Aumentando la temperatura por encima de los 25°C comienzan a romperse los enlaces que mantienen unidos a los agregados de asfaltenos y la solubilidad se incrementa. Andersen [26] también obtuvo asfaltenos a partir de los crudos Kuwait y Boscan usando n-heptano y trabajando en un intervalo de temperaturas de -2 a 80°C. Los resultados mostraron una disminución en el contenido de asfaltenos con el incremento de la temperatura.

Feng y col [14] realizaron estudios sobre el efecto de la temperatura en la precipitación de asfaltenos en un crudo chino. Trabajaron en el intervalo de 20 a 65°C usando como disolventes una serie de n-parafinas desde 6 a 12 átomos de C. En todos los casos, se observó que el contenido de asfaltenos disminuyó ligeramente (de 6.12 a 4.12 % peso) con el aumento de temperatura.

Para muchos sistemas y moléculas se espera un incremento de la solubilidad cuando se aumenta la temperatura si no existen en el sistema interacciones como enlaces por puente de hidrógeno.

Calles y col. [32] obtuvieron un aumento de la solubilidad, al aumentar la temperatura en un intervalo de 25 °C hasta la temperatura de ebullición de la n-parafina, trabajando con 3 n-alcanos desde n-c5 a n-c7 y para R=30 ml/g. Los resultados de la separación de asfaltenos siguiendo una modificación del estudio IP-143 en función de la temperatura, Relación (R), y n-alcano se resumen en la Figura 12

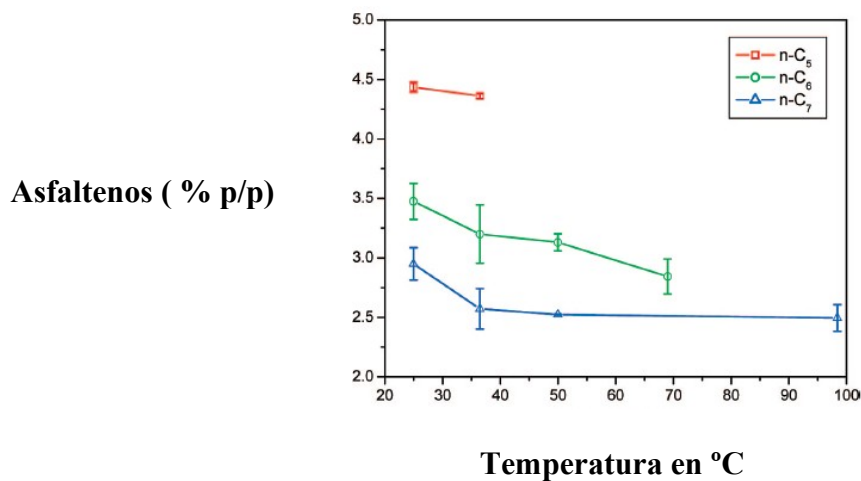


Figura 12. Influencia de la temperatura en función del tipo de disolvente y de R [32].

Como se muestra en la Figura 12, la cantidad de asfaltenos precipitados tiende a disminuir con la temperatura para todos los n-alcenos, lo que confirma los resultados obtenidos por Andersen y col. [25]. Estas observaciones confirman el hecho de que las diferencias en rendimiento obtenido con los n-alcenos son no sólo debido a la n-alceno sino también a la temperatura de separación. No obstante, la disparidad de resultados publicados hace pensar que hay alguna o algunas variables experimentales que también influyen en el proceso de precipitación de asfaltenos.

5. Naturaleza del crudo :

El origen del crudo de petróleo, la profundidad a la que se extrae y su gravedad API son factores que determinan la cantidad de asfaltenos presentados del mismo [27]. En la Figura 13, se presentan los contenidos de asfaltenos de diferentes crudos :

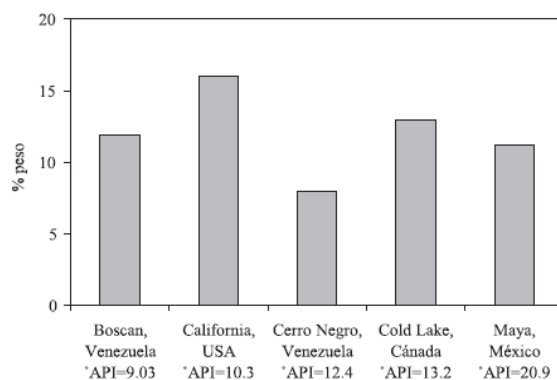


Figura 13. Contenido de asfaltenos en diferentes crudos [19]

En la Figura 14 se puede apreciar cómo la composición de un crudo (análisis SARA) condiciona la estabilidad respecto a la precipitación de asfaltenos. Se aprecia como aquellos crudos que poseen un menor número de saturados no dan problemas a la hora de precipitar sus asfaltenos mientras que los que poseen un mayor número sí. Además se puede comprobar que pese a lo que se pueda pensar en un principio, no por tener un mayor número en porcentaje de asfaltenos esos crudos van a presentar mayores problemas asociados a su deposición, ya que estos asfaltenos pueden ser estables en el crudo. Se observa también cómo los crudos mas problemáticos son los que menor cantidad de resinas poseen, algo que se corresponde con lo anteriormente descrito ya que estas estabilizan a los asfaltenos en el crudo.

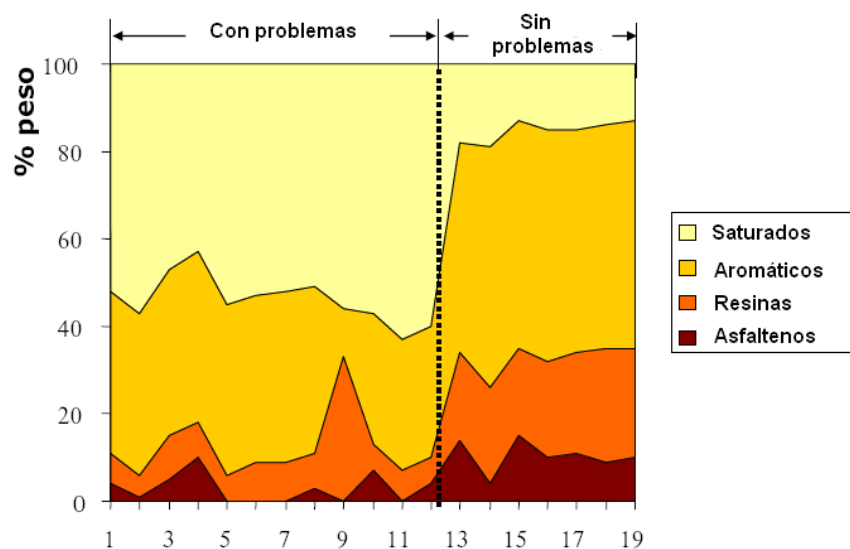


Figura 14, Composición SARA de diferentes crudos y su problemática referida a la precipitación de asfaltenos [31]

3. OBJETIVOS

El objetivo principal del presente proyecto de investigación es la puesta a punto de una metodología para la obtención de datos de equilibrio en la precipitación de asfaltenos con n-heptano en el laboratorio. Estos datos pueden ser utilizados posteriormente en modelos termodinámicos para predecir lo que ocurre en los pozos de extracción de petróleo y así, evitar la deposición de los asfaltenos en las conducciones.

En base a este objetivo, se realiza la optimización del procedimiento del equilibrio basado en el estudio de diferentes variables que influyen en él como son:

- Variables de centrifugación: tiempo de centrifugación.
- Presencia o no de ultrasonidos para la mezcla de materias primas.
- Tiempo de permanencia en el ultrasonido.
- Relación parafina/crudo (R).
- Tiempo de equilibrio.
- Condiciones de lavado.

4. METODOLOGÍA

La presente investigación parte inicialmente del procedimiento FA-ASPH-07-Pr-003/03 desarrollado en el laboratorio Petrolab del Departamento de Tecnología Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos. Dicho procedimiento se recoge como Anexo I. Sobre este procedimiento se realizan una serie de modificaciones con el objeto de mejorarlo. Además se han realizado dos ensayos correspondientes a la norma IP-143 en donde se verifica la conveniencia o no de utilizar ultrasonidos. Dicho procedimiento se recoge en el Anexo II.

4.1 MATERIALES Y REACTIVOS :

En el presente trabajo experimental se ha empleado un crudo sudamericano. Las características de éste, se recogen en la Tabla 1. Además se emplearon dos disolventes: una parafina para insolubilizar a los asfaltenos: el n-heptano; y un agente para recuperarlos como es el tolueno, cuyas características también se detallan en la tabla 2 las propiedades del crudo:

Tabla 1. Propiedades del crudo sudamericano

| | |
|--------------------------------------|--------------|
| °API (ASTM D-1298) | 24,3 ° |
| Viscosidad 40 °C (ASTM D-445) | 29,4 cSt |
| N (HCNS) | 3500 ppm p/p |
| V (ICP-AES) | 108 ppm p/p |
| Ni (ICP-AES) | 39 ppm p/p |

Tabla 2. Propiedades del n-heptano y del tolueno

| | n-heptano (C₇H₁₆) Para análisis | tolueno (C₇H₈) Grado ACS-ISO | Acetona Grado síntesis | tolueno (C₇H₈) Grado síntesis |
|-----------------------|--|---|---------------------------------------|--|
| Peso molecular | 100,21 g/mol | 92,14 g/mol | 58,09 g/mol | 100,21 g/mol |
| Densidad | 0,68 g/cm ³ | 0,87 g/cm ³ | 0,79 g/cm ³ | 0,68 g/cm ³ |
| Pureza | 99% | 99,7% | 99,5 % | 99,5 % |
| Marcas | Scharlau | Scharlau | Scharlau | Scharlau |

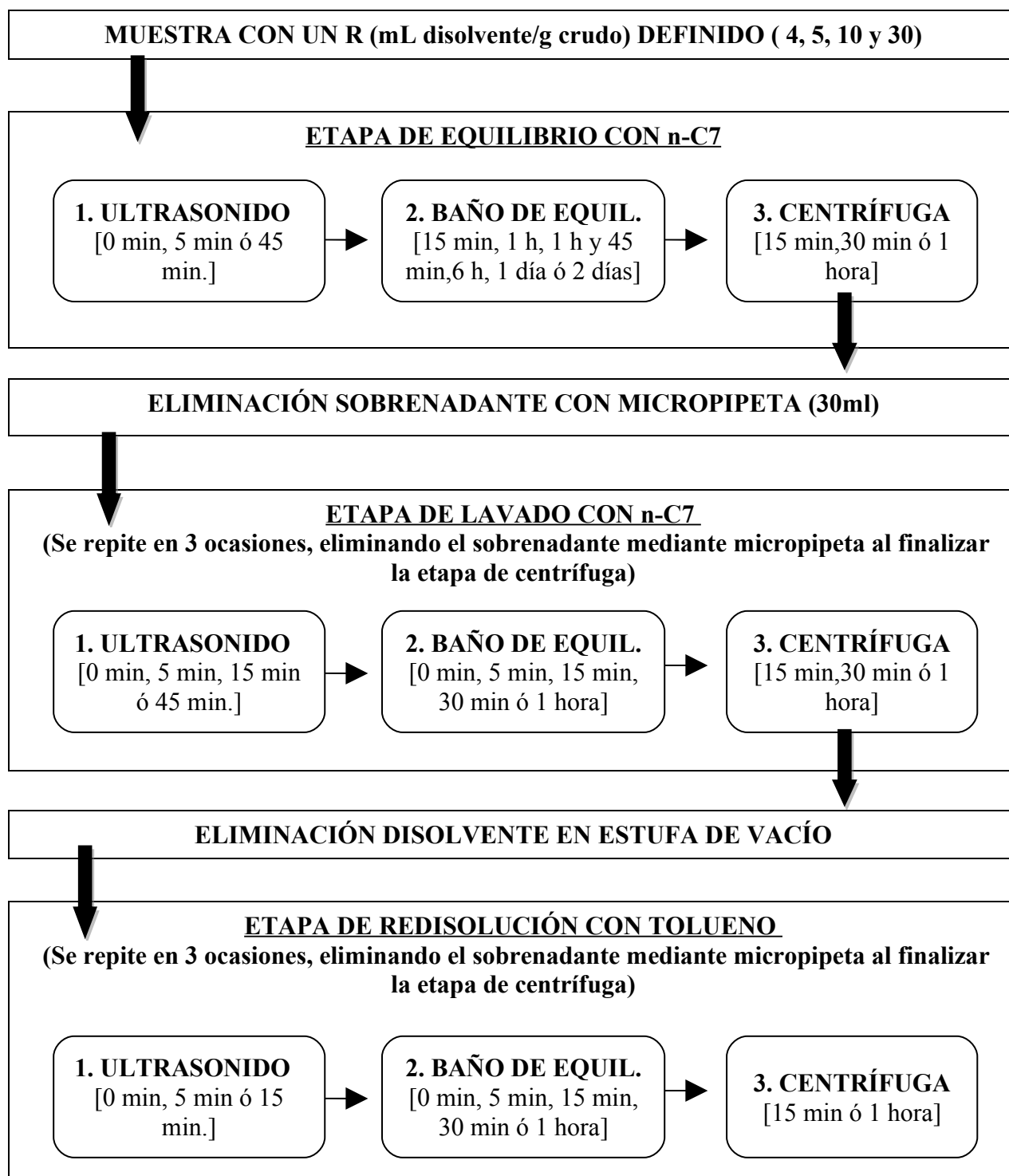
4.2 EQUIPOS :

Para la realización de la experimentación se han utilizado los siguientes equipos:

- Baño de ultrasonido (Branson 5510 / Millian). Este equipo se utiliza para mejorar la mezcla crudo-disolvente.
- Baño termostático de agua (Tectron 200 / P Selecta) con selector de temperatura de 0 a 200 °C. En este equipo se lleva a cabo la etapa de equilibrio a temperatura controlada
- Centrífuga (Digicen20-R / Ortoalresa) con control de temperatura (0-40 °C) y velocidad (0-5000 rpm). Este dispositivo se emplea para separar los sólidos precipitados en la solución
- Estufa de vacío (Vaciotem-TV / JP Selecta), con control de temperatura (temperatura ambiente – 200 °C) y de presión (40 mbar – presión ambiente). Este equipo se encarga de eliminar mediante vacío los disolventes a baja temperatura

4.3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

A modo gráfico, y para poder entender mejor el proceso de experimentación, se presenta un diagrama que resume todas las etapas a las que se somete la muestra de crudo. También, se incluye la variable que se puede variar en cada proceso



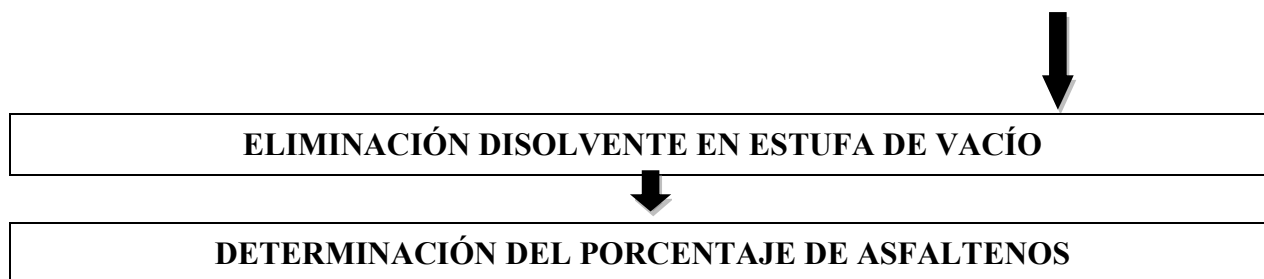


Diagrama 1. Esquema y variables estudiadas en el procedimiento experimental

4.3.1 PREPARACIÓN DE MUESTRAS

En primer lugar hay que limpiar todo el material de laboratorio necesario para impedir que queden en ellos restos de operaciones anteriores. Para ello se utiliza tolueno grado síntesis y acetona grado síntesis. Una vez que se tiene limpio el material, se secan en la estufa, se dejan enfriar en el desecador y se pesan los tubos de centrifuga, con y sin tampón, y también la cantidad requerida de crudo.

Se contemplan tres etapas bien diferenciadas entre sí, ya que cada una tiene un objetivo bien distinto:

4.3.2 ETAPA DE EQUILIBRIO:

Como su nombre indica, el principal objetivo de esta etapa es mantener a las muestras de crudo en contacto con la n-parafina el tiempo que se estime oportuno para que observar cuántos asfaltenos se depositan en los viales en condiciones estables y controladas de temperatura.

En primer lugar, se adicionan 40 mL de n-heptano sobre el crudo. Se define la relación R como el volumen de n-heptano (en mL) por masa de crudo (en gramos) empleada en la precipitación de asfaltenos. Se han utilizado en el presente trabajo de investigación relaciones R=30 mL/g (aproximadamente 1,333 gramos de crudo), R=10 mL/g (aproximadamente 4 gramos de crudo), R=5 mL/g aproximadamente (8 gramos de crudo) y R=4 mL/g (aproximadamente 10 gramos de crudo). Los ensayos de cada condición se realizan por cuadruplicado para poder determinar el error experimental. A

continuación, se introducen las muestras en un baño de ultrasonidos para garantizar una buena mezcla (el tiempo se varía en función del experimento: 0, 5 ó 45 minutos). Posteriormente se introducen los viales en el baño de equilibrio a 25 °C. Al igual que antes, el tiempo se varía en función del experimento (15 min, 1 hora, 1 hora y 45 minutos, 6 horas, 1 día y 2 días). Finalmente se introducen las muestras en la centrífuga con unas condiciones determinadas para separar el sólido del sobrenadante. Se han usado tiempos de 15 minutos, 30 minutos y 1 hora y velocidad de 5000 rpm; el frenado se hace a velocidad libre

Una vez terminado el periodo de centrifugación es necesario retirar, mediante una micropipeta, 30 mL de sobrenadante de cada vial. No se elimina una mayor cantidad para asegurarse de que no se arrastre nada del sólido precipitado. Una vez realizado esto, se pasaría a la siguiente etapa.

4.3.3 ETAPA DE LAVADO CON n-HEPTANO:

El objetivo de esta etapa es retirar del sólido precipitado de todos los compuestos que no son asfaltenos pero que se pueden quedar retenidos durante la precipitación de estos. Estos compuestos son, fundamentalmente, parafinas y otros componentes de la fracción malténica.

En primer lugar se adicionan, nuevamente, 30 mL de n-heptano sobre la muestra obtenida de la etapa anterior y, a continuación se introducen las muestras en un baño de ultrasonidos. El tiempo variará en función del experimento (0, 5, 15 y 45 minutos). Tras pasar por el ultrasonidos, se introducen los viales en el baño termostatzado a 25 °C (el tiempo variará en función del experimento: 0, 5, 15, 30 y 60 minutos). Finalmente se introducen las muestras en la centrífuga en las condiciones de cada ensayo iguales a las de la etapa 4.3.2. Una vez terminado el período de centrifugación, es necesario retirar, mediante una micropipeta, 30 mL de n-heptano de cada vial. Esta etapa se repite otras dos veces más, sabiendo que, cuando se retiren los sobrenadantes por última vez, hay que retirar la máxima cantidad de n-heptano e introducir los viales en la estufa de vacío,

para eliminar por completo el disolvente. Las condiciones de la estufa de vacío son de 35 °C y 70 mbar de presión.

Una vez seco el sólido restante, es necesario introducir los viales en un desecador durante 15 minutos para que se enfríen y a continuación, pesar los viales con y sin tapón. En este sentido, es importante tarar los tapones ya que se pueden quedar retenido parte de crudo en ellos. De esta forma se determina la cantidad de sólidos insolubles en n-heptano.

4.3.4 ETAPA DE REDISOLUCIÓN CON TOLUENO:

El objetivo de esta etapa es disolver los sólidos obtenidos en la etapa anterior en tolueno y separarlos de los sólidos insolubles en él que aún formaban parte de las muestras.

En primer lugar hay se taran los vasos donde se introduce la mezcla tolueno-sólidos. A continuación se adicionan 40 mL de tolueno y se introducen las muestras en un baño de ultrasonidos durante un tiempo que variará en función del experimento pero será el mismo que se usaba con la etapa de lavado con n-C7 en todos los casos. Posteriormente, se introducen los viales en el baño de equilibrio a 25 °C también el mismo tiempo de la etapa 4.2.3. Finalmente se depositan las muestras en la centrífuga con las condiciones fijadas para cada ensayo. Una vez terminado el período de centrifugación, hay que verter la mezcla en los vasos que previamente se han preparado con cuidado para no perder nada. Es necesario repetir otras dos veces más esta etapa hasta finalizar la completa limpieza de los tubos y recuperación de los sólidos asfálticos, disueltos.

Una vez acabado el proceso, se dispone de cuatro vasos con la mezcla tolueno-asfaltenos y de cuatro viales (uno por réplica), que se introducen en la estufa de vacío (a 35°C y 70 mbar) hasta que se evapora el disolvente por completo. Una vez evaporado, se pesan todos ellos en la balanza para determinar tanto el porcentaje de asfaltenos como el de sólidos insolubles en n-C7 y en tolueno.

4.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN:

4.4.1 ESPECTROSCOPIA INFRARROJOS POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR) :

Esta técnica consiste en el estudio de los datos de transmitancia y del número de onda (el espectro infrarrojo) que nos ofrece el espectrofotómetro Mattson Infinity Series FT-IR dotado con dos fuentes y dos detectores. De las tres zonas del espectro infrarrojo, la región comprendida entre 2,5 y 16 μm (4000 a 400 cm^{-1}) es la utilizada en química orgánica para el estudio estructural de las moléculas.

Cuando una molécula absorbe energía de una radiación electromagnética determinada, puede sufrir varios tipos de excitación: excitación electrónica, excitación rotacional, excitación que induce cambios del spin nuclear y excitación de deformación de enlace ionización. Todas estas absorciones aparecen en regiones diferentes del espectro electromagnético, ya que cada modo de excitación requiere una cantidad específica de energía. Cuando una molécula absorbe radiación electromagnética y pasa de un estado de baja energía a otro de energía mayor. La frecuencia de la radiación absorbida viene dada por la ecuación:

$$E = h\nu \quad [\text{Ec. 2}]$$

E es la energía absorbida, ν es la frecuencia de la radiación electromagnética y h es la constante de Planck = $6,624 \cdot 10^{-27}\text{ erg}\cdot\text{s}$. La energía también se puede expresar en función de la longitud de onda de la radiación con la ecuación:

$$E = h \cdot \nu = h \frac{c}{\lambda} \quad [\text{Ec. 3}]$$

Siendo λ la longitud de onda y c la velocidad de la luz. En el espectro se utiliza el inverso de la longitud de onda en cm^{-1} para señalar la posición de las bandas de absorción.

Las regiones ultravioleta e infrarroja están divididas en varias subregiones. La energía de excitación es inversamente proporcional a la longitud de onda, por lo que las radiaciones de menor energía corresponden a las de mayor longitud de onda. Las radiaciones de longitudes de onda más corta que la ultravioleta pueden llegar a ionizar moléculas e incluso producir transformaciones nucleares.

Cada tipo de excitación requiere una cantidad de energía determinada, ya que todos estos fenómenos están “cuantizados”. Por lo tanto, para que ocurra una transición determinada se absorbe energía de un longitud de onda característica. La interpretación de un espectro de absorción se basa en la asignación de energías de absorción a ciertos detalles estructurales de la molécula a los grupos funcionales.

Para la realización de la técnica de IR es necesario la elaboración de una muestra constituida con el asfalteno a analizar y una disolución sólida al 2 % de bromuro de potasio, el cual es invisible a la radiación infrarroja. Para ello, se hace una pesada de aproximadamente 10 mg de asfalteno en 0.4 g de KBr. Es necesario una buena molienda y mezcla de los sólidos para conseguir una pastilla lo más homogénea posible. Se emplea vacío para eliminar posibles degradaciones superficiales de las pastillas fruto de su realización. Las bandas usadas (en cm^{-1}) en la identificación de los distintos grupos han sido: CH_3 , banda 2950 cm^{-1} ; CH_2 , banda 2922 cm^{-1} y por último $\text{C}=\text{C}$, banda 1454 cm^{-1} .

4.4.2 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE PROTÓN (RMN DE ^1H)

La resonancia magnética nuclear es un método espectral basado en las propiedades magnéticas de los núcleos y, en su aplicación más común, en las propiedades del núcleo de hidrógeno. Si sólo implicase los núcleos no tendría interés para el análisis estructural. Afortunadamente, los electrones van a producir modificaciones, débiles pero observables, siendo esos efectos electrónicos los que darán lugar a los desplazamientos químicos y a las constantes de acoplamiento, permitiendo así el estudio detallado de la estructura electrónica de las moléculas orgánicas. Un espectrómetro de RMN consiste esencialmente en un imán, un emisor de radiofrecuencia y un detector de radiofrecuencia.

Cuando una muestra que contiene núcleos, por ejemplo protones, dotados de ciertas propiedades magnéticas, es colocada entre los dos polos de un imán y sometida al campo de radiofrecuencia del emisor, es capaz de absorber energía de radiofrecuencia. Para relaciones bien determinadas entre la fuerza del campo magnético B_0 y la frecuencia del emisor ν , una señal es detectada por el receptor. El entorno químico de átomo analizado modifica esta ν en la que se produce la absorción de energía, produciéndose un desplazamiento químico (δ).

No se hacen variar simultáneamente los dos campos, el magnético y el eléctrico, sino que se fija uno y se hace variar progresivamente el otro, lo que se denomina barrido produciéndose una absorción de energía, una resonancia. Se habla de barrido de frecuencia. Cada vez que la relación frecuencia/campo sea la adecuada, el receptor registrará una señal.

Se distinguen diferentes zonas en estos análisis que se resumen en la Tabla 3 para el análisis de RMN de protón en fase líquida:

Tabla 3. Tipos de protón del RMN

| PICO | INTERVALO (ppm) |
|-------------|------------------------|
| Hdar | 9 – 7.05 |
| Hmar | 7.05 – 6.5 |
| Ha | 4,0 - 1,8 |
| Hc | 1,8 - 1,06 |

| | |
|----|------------|
| Hd | 1,06 - 0,5 |
|----|------------|

Por tanto, en los espectros obtenidos se pueden diferenciar en las siguientes zonas:

- Entre los 9 y 7.05 ppm: en esta región aparece la señal correspondiente a los protones en posición poliaromática y por lo tanto, indica la presencia de anillos aromáticos condensados (Hdar).
- Entre 7.05 y 6.5 ppm: en esta, aparecen las señales de los protones en posición monoaromática es decir los no condensados (Hmar).
- Entre 4 y 1.8 ppm: señal correspondiente a los protones en posición α frente al anillo aromático, es decir, indica la presencia de cadenas alifáticas laterales en los mismos (Ha).
- Entre los 1.8 y 1.06 ppm: aparece la señal de los protones en posición β , $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$ y -CH- de las cadenas lineales laterales (Hc).
- Entre los 1.06 y 0.5 ppm: aparece en esta señal la zona correspondiente a los grupos -CH_3 terminales de las cadenas lineales, es decir, da idea de la ramificación que presentan las mismas (Hd).

Una vez identificados estas zonas, con un tratamiento previo de datos, se integran los picos, y con los valores de las áreas y mediante diferentes correlaciones, se pueden correlacionar las cantidades de los diferentes protones con los carbonos correspondientes:

- CA: átomos de carbono presentes en anillos aromáticos.
- Ca: átomos de carbono situados en la posición alfa del anillo aromático.
- C2. Carbonos en posición beta respecto a los anillos aromáticos.
- C3: incluye los alcanos -CH_3 además de los carbonos terminales y ramificados y los gamma presentes en los anillos aromáticos.

Al realizar los cálculos, se ha de tener en cuenta que a un desplazamiento químico de 7.26 ppm aparece una señal muy intensa correspondiente a los protones no deuterados del cloroformo deuterado que se utiliza como disolvente para disolver los asfaltenos, ya que el análisis se realiza en fase líquida como ya se ha comentado anteriormente. El área

correspondiente a este pico debe ser restada de su zona correspondiente (Hdar) antes de calcular el porcentaje de protones, para no falsear el dato.. El pico de mayor intensidad aparece a un desplazamiento de 0 ppm y corresponde al TMS (tetrametilsilano) que se usa como patrón en este tipo de análisis. Las muestras de asfaltenos se preparan disolviendo 20 mg de la muestra de asfalteno sólido en 700 μ L de cloroformo deuterado.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

5.1 TIEMPOS DE EXPERIMENTACIÓN Y COMPARACIONES:

Se van a estudiar las diferentes variables que afectan al procedimiento FA-ASPH-07-Pr-003/03, explicado en el procedimiento experimental. Lo que se procederá es a identificar las muestras de aquellos experimentos que tienen las mismas variables a excepción de una y, posteriormente, analizar el porcentaje de asfaltenos y sus características estructurales gracias a las dos técnicas de caracterización que se han definido en el apartado 4.4. Dichas variables son:

- El tiempo de ultrasonidos en la etapa de equilibrio (modificándolo en: 0, 15 y 45 minutos).
- El tiempo de centrifugación en la etapa de equilibrio (modificándolo en: 15 minutos, 30 minutos y 1 hora).
- La relación parafina/crudo R (modificándola en: 4, 5, 10 y 30 mL/g).
- El tiempo en la etapa del primer baño de equilibrio (modificándolo en 15 minutos, 1 hora, 1 hora y 45 minutos y 2 días).

Debido a la gran cantidad de experimentos en el presente trabajo de investigación, se hace necesario la elaboración de la Tabla 4, en donde se muestren las condiciones empleadas en cada etapa

Tabla 4. Tiempos de ultrasonidos, baño y centrifuga para cada experimento

| Exp. | ETAPA EQUILIBRIO | | | LAVADO N-C7 | | | REDISOLUCIÓN TOLUENO | | | R mL/g |
|-------|--------------------|------------|--------|-------------|--------|--------|----------------------|--------|--------|--------|
| | US | B | C | US | B | C | US | B | C | |
| 13 08 | 45 min | 1 h | 1 h | 15 min | 15 min | 1 h | 15 min | 15 min | 15 min | 30 |
| 12 08 | 45 min | 1 h | 15 min | 15 min | 15 min | 15 min | 15 min | 15 min | 15 min | 30 |
| 11 08 | 45 min | 1 h | 30min | 15 min | 15 min | 30 min | 15 min | 15 min | 15 min | 30 |
| 10 08 | 45 min | 1 h | 15 min | 15 min | 15 min | 15 min | 15 min | 15 min | 15 min | 30 |
| 9 08 | 45 min | 1 h | 1 h | 45 min | 15 min | 1 h | 15 min | 15 min | 1 h | 30 |
| 8 08 | 45 min | 1 h | 15 min | 45 min | 1 h | 15 min | 15 min | 1 h | 15 min | 30 |
| 7 08 | 0 | 1 h 45 min | 15 min | 0 | 30 min | 15 min | 0 | 30 min | 15 min | 30 |
| 6 08 | 0 | 1 h 45 min | 1 h | 0 | 0 | 1 h | 0 | 0 | 1 h | 30 |
| 5 08 | 0 | 1 h | 15 min | 0 | 30 min | 15 min | 0 | 30 min | 15 min | 30 |
| 4 08 | 0 | 1 día | 15 min | 0 | 30 min | 15 min | 0 | 30 min | 15 min | 30 |
| 3 08 | 0 | 15 min | 15 min | 0 | 0 | 15 min | 0 | 0 | 15 min | 30 |
| 2 08 | IP CON ULTRASONIDO | | | | | | | | | |
| 1 08 | 0 | 1 h | 15 min | 0 | 0 | 15 min | 0 | 0 | 15 min | 30 |
| 0 08 | IP | | | | | | | | | |
| 21 09 | 5 min | 6 h | 15 min | 5 min | 5 min | 15 min | 5 min | 5 min | 15 min | 4 |
| 20 09 | 5 min | 1 día | 15 min | 5 min | 5 min | 15 min | 5 min | 5 min | 15 min | 4 |
| 17 09 | 5 min | 1 h | 15 min | 5 min | 5 min | 15 min | 5 min | 5 min | 15 min | 4 |
| 16 09 | 5 min | 6 h | 15 min | 5 min | 5 min | 15 min | 5 min | 5 min | 15 min | 5 |
| 15 09 | 5 min | 1 día | 15 min | 5 min | 5 min | 15 min | 5 min | 5 min | 15 min | 5 |
| 14 09 | 5 min | 1 día | 15 min | 5 min | 5 min | 15 min | 5 min | 5 min | 15 min | 10 |
| 13 09 | 5 min | 1 día | 15 min | 5 min | 5 min | 15 min | 5 min | 5 min | 15 min | 30 |
| 12 09 | 5 min | 1 h | 15 min | 5 min | 5 min | 15 min | 5 min | 5 min | 15 min | 10 |
| 11 09 | 5 min | 1 h | 15 min | 5 min | 5 min | 15 min | 5 min | 5 min | 15 min | 5 |
| 10 09 | 45 min | 1 h | 15 min | 15 min | 15 min | 15 min | 15 min | 15 min | 15 min | 5 |
| 9 09 | 45 min | 2 días | 15 min | 15 min | 15 min | 15 min | 15 min | 15 min | 15 min | 5 |
| 8 09 | 45 min | 2 días | 15 min | 15 min | 15 min | 15 min | 15 min | 15 min | 15 min | 10 |
| 7 09 | 45 min | 1 h | 15 min | 15 min | 15 min | 15 min | 15 min | 15 min | 15 min | 10 |
| 6 09 | 45 min | 1 h | 15 min | 15 min | 15 min | 15 min | 15 min | 15 min | 15 min | 5 |
| 5 09 | 45 min | 1 h | 15 min | 15 min | 15 min | 15 min | 15 min | 15 min | 15 min | 5 |
| 4 09 | 45 min | 2 días | 15 min | 15 min | 15 min | 15 min | 15 min | 15 min | 15 min | 30 |
| 3 09 | 45 min | 1 h | 15 min | 15 min | 15 min | 15 min | 15 min | 15 min | 15 min | 30 |
| 2 09 | 5 min | 1 h | 15 min | 5 min | 5 min | 15 min | 5 min | 5 min | 15 min | 30 |
| 1 09 | 0 | 1 h | 15 min | 0 | 30 min | 15 min | 0 | 30 min | 15 min | 30 |

Siendo US: tiempo de estancia en ultrasonidos, B: tiempo de estancia en el baño de equilibrio, C: tiempo de duración del tiempo de centrifuga

Las muestras 02_08 y 00_08 son experimentos realizados con el método IP, diferente al resto (su metodología se incluye en el Anexo II). El experimento 5_09, es el mismo que el 6_09 y que el 10_09 pero los dos primeros poseen errores experimental, de ahí que se consideren como definitivo este último. El experimento 10_08, es el mismo que el 12_08 pero el segundo poseía errores experimentales, de ahí que se considere sólo el primero. Los mismo pasa con los experimentos 1_09 y el 5_08 , considerando definitivo el 1_09.

Observando la tabla se puede determinar comparaciones entre experimentos para poder ver la influencia de determinados parámetros. Estos son los que se han realizado:

- A. INFLUENCIA DE TIEMPO DE ULTRASONIDOS : (modificándolo en: 0, 15 y 45 minutos);
 - A1.** Se compara en 1_09 (sin US) y el 10_08 (45 minutos de US).
 - A2.** Se compara en 2_08 (15 minutos US) y el 0_08 (sin US). Ambos con el procedimiento IP.
 - A3.** Se compara en 1_08 (sin US) y el 10_08 (45 minutos de US).

- B. INFLUENCIA DE R: (modificándola en: 4, 5, 10 y 30 mL/g).
 - B1.** Se compara en 17_09 (R=4 mL/g) y el 12_09 (R=10 mL/g).
 - B2.** Se compara en 20_09 (R=4 mL/g), 15_09 (R=5 mL/g), 14_09 (R=10 mL/g) y el 13_09 (R=30 mL/g).
 - B3.** Se compara en 2_09 (R=30 mL/g) y el 11_09 (R=5 mL/g).
 - B4.** Se compara en 16_09 (R=5 mL/g) y el 21_09 (R=4 mL/g).

- C. INFLUENCIA DEL TIEMPO DE CENTRÍFUGA: (modificándolo en: 15 minutos, 30 minutos y 1 hora).
 - C1.** Se compara en 9_08 (1 hora), 10_08 (15 minutos) y el 11_08 (30 minutos).
 - C2.** Se compara en 13_08 (1 hora), 10_08 (15 minutos) y el 11_08 (30 minutos).

- D. INFLUENCIA DEL TIEMPO DE BAÑO DE EQUILIBRIO: (modificándolo en 15 minutos, 1 hora, 1 hora y 45 minutos y 2 días).
 - D1. Se compara en 1_09 (1 hora), 4_08 (1 día) y el 7_08 (1 hora y 45 minutos).
 - D2. Se compara en 10_09 (1 hora), y el 9_09 (2 días).
 - D3. Se compara en 4_09 (2 días), y el 3_09 (1 hora).
 - D4. Se compara en 8_09 (2 días), y el 7_09 (1 hora).
 - D5. Se compara en 3_08 (15 minutos) y el 1_08 (1 hora).
 - D6. Se compara en 1_08 (sin baño de lavados) y el 1_09 (30 minutos de lavados).

- E. OTRAS INFLUENCIAS:
 - E1. Se compara en 10_08 y el 7_08, debido a que tienen el mismo tiempo en total pero empleado en diferentes equipos.
 - E2. Se compara en 2_09 y el 3_09, por reducción de tiempo en la etapa de US

5.2 PORCENTAJE DE ASFALTENOS: ESTUDIOS DE VARIABLES:

En la Tabla 5 se muestran los porcentajes de asfaltenos de cada experimento. En primer lugar se presentan los porcentajes de cada una de las cuatro réplicas seguida de la media y de la desviación estándar

Tabla 5. Porcentaje de asfaltenos y desviación estándar en cada experimento

| EXP. | % ASF 1 | % ASF 2 | % ASF 3 | % ASF 4 | % ASF MEDIA | SD |
|-------|---------|---------|---------|---------|-------------|------|
| 13 08 | 5,96 | 5,84 | 5,86 | 5,67 | 5,83 | 0,12 |
| 12 08 | 5,66 | 5,88 | 5,66 | 6,11 | 5,83 | 0,22 |
| 11 08 | 5,51 | 5,39 | 5,34 | 5,49 | 5,43 | 0,08 |
| 10 08 | 5,49 | 5,52 | 5,52 | 5,63 | 5,54 | 0,06 |

| | | | | | | |
|-------|------|------|------|------|------|------|
| 9 08 | 5,29 | 5,73 | 5,74 | 5,61 | 5,59 | 0,21 |
| 8 08 | - | 5,65 | 5,72 | 5,52 | 5,63 | 0,10 |
| 7 08 | 6,56 | 6,49 | 6,36 | 6,21 | 6,40 | 0,16 |
| 6 08 | 6,29 | 6,40 | 6,33 | 6,57 | 6,40 | 0,12 |
| 5 08 | 6,54 | 6,56 | 6,45 | 6,49 | 6,51 | 0,05 |
| 4 08 | 6,30 | 6,13 | 6,25 | 6,22 | 6,22 | 0,07 |
| 3 08 | 6,85 | 6,97 | 6,98 | 6,86 | 6,92 | 0,07 |
| 2 08 | 4,06 | 3,84 | 4,49 | 4,25 | 4,13 | 0,33 |
| 1 08 | 6,86 | 6,97 | - | 7,19 | 7,01 | 0,17 |
| 0 08 | 4,24 | 4,05 | 4,32 | 4,54 | 4,20 | 0,14 |
| 21 09 | 6,90 | - | 6,69 | 7,07 | 6,89 | 0,19 |
| 20 09 | 7,47 | 7,09 | 7,27 | 7,30 | 7,28 | 0,16 |
| 17 09 | - | 6,12 | 6,35 | 6,92 | 6,46 | 0,41 |
| 16 09 | 6,99 | 7,12 | 7,24 | 7,40 | 7,19 | 0,17 |
| 15 09 | 7,26 | 7,15 | 7,08 | 7,24 | 7,18 | 0,08 |
| 14 09 | 7,01 | 6,85 | 6,78 | - | 6,88 | 0,12 |
| 13 09 | 6,47 | 6,46 | 6,40 | 6,31 | 6,41 | 0,07 |
| 12 09 | 6,22 | 6,20 | 6,17 | 6,20 | 6,20 | 0,02 |
| 11 09 | 6,36 | 6,14 | 5,95 | 5,95 | 6,10 | 0,19 |
| 10 09 | 7,43 | 8,08 | 7,95 | 7,55 | 7,75 | 0,31 |
| 9 09 | 7,82 | 8,24 | 8,42 | 7,40 | 7,97 | 0,46 |
| 8 09 | 7,19 | 6,71 | 6,90 | 7,00 | 6,95 | 0,20 |
| 7 09 | 6,74 | 7,09 | 6,44 | 6,11 | 6,59 | 0,42 |
| 6 09 | 8,47 | 8,76 | 9,00 | 8,74 | 8,74 | 0,21 |
| 5 09 | 6,33 | 6,63 | - | - | 6,48 | 0,21 |
| 4 09 | - | 6,08 | 6,30 | - | 6,19 | 0,15 |
| 3 09 | 6,13 | 6,16 | 5,82 | 5,95 | 6,02 | 0,16 |
| 2 09 | 6,44 | 6,21 | 6,23 | 6,11 | 6,25 | 0,14 |
| 1 09 | 6,09 | 6,06 | 5,99 | 6,01 | 6,03 | 0,04 |

Mediante el empleo de las 4 réplicas se calcula la desviación estándar de cada experimento, lo que permite evaluar la repetitividad de los ensayos. Se toma como un valor máximo permitido de SD el que marca el procedimiento estándar de precipitación de asfaltenos, la IP-143, que es del 10% de la cantidad de asfaltenos precipitados. Se observa que en la tabla anterior todos los SD se encuentran por debajo de este error.

A continuación se comentará las distintas influencias en el porcentaje de asfaltenos obtenidos, que previamente se han definido:

- ESTUDIO DE LA INFLUENCIA A: TIEMPO DE US

En el estudio A1, se comparan 1_09 (sin US) y 10_08 (45 minutos de US), manteniendo constante el tiempo de baño (1 hora) y de centrifuga (15 minutos) en el equilibrio. La Tabla 6 presenta en sombreado la variable que se modifica:

Tabla 6. Variables características del estudio de la influencia A1

| A1 | ETAPA DE EQ. | | | LAV. N-C7 | | | REDIS. TOLUENO | | | R mL/g | % ASF. |
|-------|--------------|-----|--------|-----------|--------|--------|----------------|--------|--------|-----------|-----------|
| | US | B | C | US | B | C | US | B | C | | |
| 1_09 | 0 | 1 h | 15 min | 0 | 30 min | 15 min | 0 | 30 min | 15 min | 30 | 6.03 |
| 10_08 | 45 min | 1 h | 15 min | 15 min | 15 min | 15 min | 15 min | 15 min | 15 min | 30 | 5.54 |

Se comprueba que el porcentaje de asfaltenos disminuye de forma ligera Tabla 6. En la figura 15 se observa de forma gráfica la variación del porcentaje de asfaltenos:

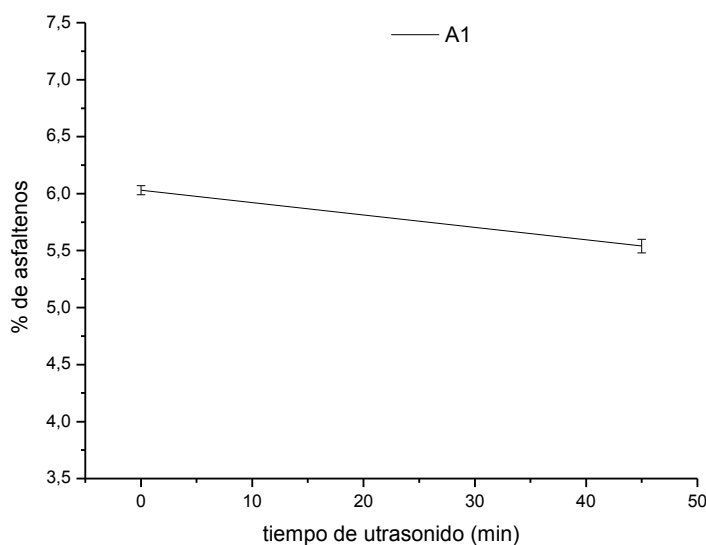


Figura 15. Estudio de la influencia A1

En el estudio A3, se comparan 1_08 (sin US) y 10_08 (45 minutos de US), manteniendo constante el tiempo de baño (1 hora) y de centrifuga (15 minutos). En este caso se omite en el experimento 1_08 los pasos de ambos lavados de US y de baño en el equilibrio. La Tabla 7 presenta en sombreado la variable que se modifica:

Tabla 7. Variables características del estudio de la influencia A3

| A3 | ETAPA DE EQ. | | | LAV. N-C7 | | | REDIS. TOLUENO | | | R mL/g | % ASF. |
|-------|--------------|-----|--------|-----------|--------|--------|----------------|--------|--------|-----------|-----------|
| | US | B | C | US | B | C | US | B | C | | |
| 1_08 | 0 | 1 h | 15 min | 0 | 0 | 15 min | 0 | 0 | 15 min | 30 | 7.01 |
| 10_08 | 45 min | 1 h | 15 min | 15 min | 15 min | 15 min | 15 min | 15 min | 15 min | 30 | 5.54 |

Se comprueba que el porcentaje de asfaltenos disminuye de manera más significativa que la experiencia anterior. En la figura 16 se observa de forma gráfica la variación del porcentaje de asfaltenos:

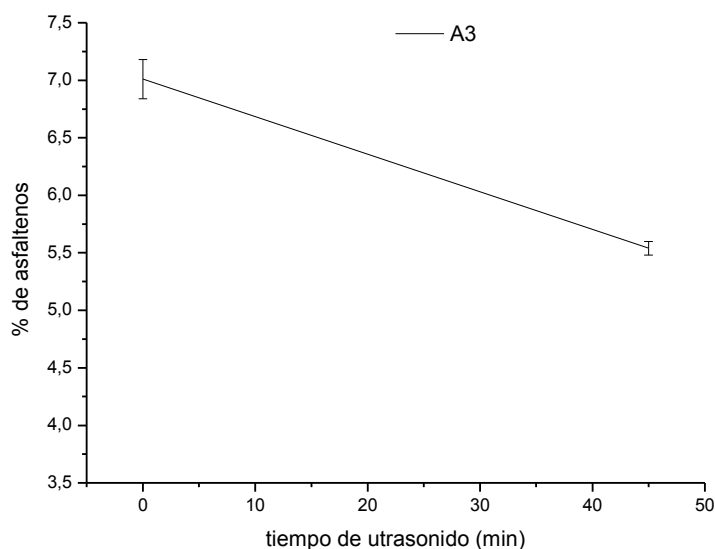


Figura 16. Estudio de la influencia A3

El la Figura 18 se muestran los resultados del estudio de la influencia A2 (IP con y sin ultrasonidos) se puede comprobar como ambos porcentajes son muy parecidos y con una SD en ambos casos alta, por lo se puede afirmar que de nuevo el margen error es muy amplio y no se puede determinar claramente esta influencia. Esto se debe también a la gran influencia en el método IP del lavado del sólido que se realiza a la temperatura de ebullición de la n-parafina empleada en la precipitación, siendo muy efectivo y mostrando más influencia que en el propio US. Para visualizar mejor este resultado, se presenta la siguiente Figura 17:

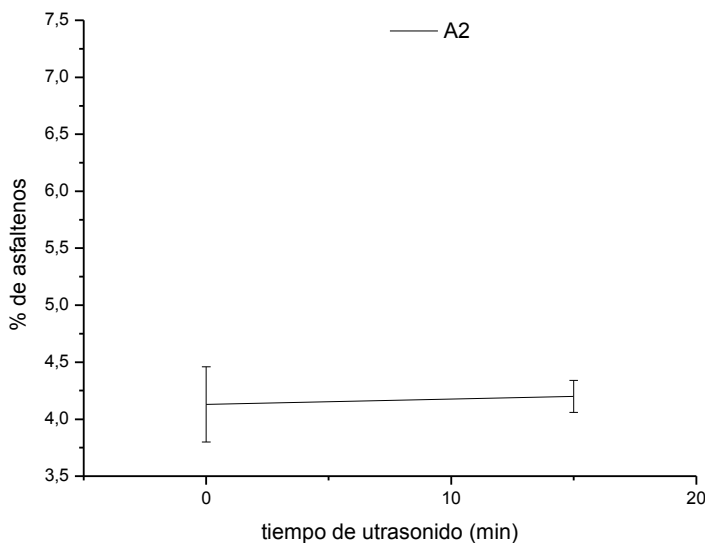


Figura 17 . Estudio de la influencia A2

Se puede afirmar que el ultrasonido, permite una mezcla más íntima entre los componentes del crudo y del disolvente, haciendo que los precipitados sean menores, fundamentalmente porque se mejora la etapa de lavado con n-heptano. Los ultrasonidos tiene la peculiaridad de fomentar la mezcla sin que se vean alterada la estructura de los asfaltenos.

- ESTUDIO DE LA INFLUENCIA B: DIFERENTES RELACIONES (R):

Como ya que se ha comentado anteriormente, a medida que R disminuye (es decir que aumenta la cantidad de crudo), se espera que el porcentaje de asfaltenos disminuya. En los estudios comparativos B1 y B2 no se cumple dicho postulado. En el primer caso, B1, el experimento 17_09, con una relación R de 4 mL/g, posee un porcentaje de asfaltenos mayor que el experimento 12_09, con una relación de 10 mL/g. Lo mismo sucede con el estudio comparativo B2. En él los experimentos 20_09, 15_09, 14_09 y 13_09 poseen R de 4, 5, 10 y 30 mL/g respectivamente. Estos poseen un porcentaje de asfaltenos de 7,28 %; 7,18 %; 6,88 % y 6,41 % respectivamente. A continuación se presentan las Tablas 8 y 9 con las variables características de cada influencia:

Tabla 8. Variables características del estudio de la influencia B1

| B1 | ETAPA DE EQ. | | | LAV. N-C7 | | | REDIS. TOLUENO | | | R mL/g | % ASF. |
|-------|--------------|-----|--------|-----------|-------|--------|----------------|-------|--------|-----------|-----------|
| | US | B | C | US | B | C | US | B | C | | |
| 17 09 | 5 min | 1 h | 15 min | 5 min | 5 min | 15 min | 5 min | 5 min | 15 min | 4 | 6.46 |
| 12 09 | 5 min | 1 h | 15 min | 5 min | 5 min | 15 min | 5 min | 5 min | 15 min | 10 | 6.20 |

Tabla 9. Variables características del estudio de la influencia B2

| B2 | ETAPA DE EQ. | | | LAV. N-C7 | | | REDIS. TOLUENO | | | R mL/g | % ASF. |
|-------|--------------|-----|--------|-----------|-------|--------|----------------|-------|--------|-----------|-----------|
| | US | B | C | US | B | C | US | B | C | | |
| 20 09 | 5 min | 24h | 15 min | 5 min | 5 min | 15 min | 5 min | 5 min | 15 min | 4 | 7.28 |
| 15 09 | 5 min | 24h | 15 min | 5 min | 5 min | 15 min | 5 min | 5 min | 15 min | 5 | 7.18 |
| 14 09 | 5 min | 24h | 15 min | 5 min | 5 min | 15 min | 5 min | 5 min | 15 min | 10 | 6.88 |
| 13 09 | 5 min | 24h | 15 min | 5 min | 5 min | 15 min | 5 min | 5 min | 15 min | 30 | 6.41 |

A continuación se muestran las Figuras 18 y 19 en donde se observa el porcentaje de asfaltenos en forma de gráfica para ambos estudios:

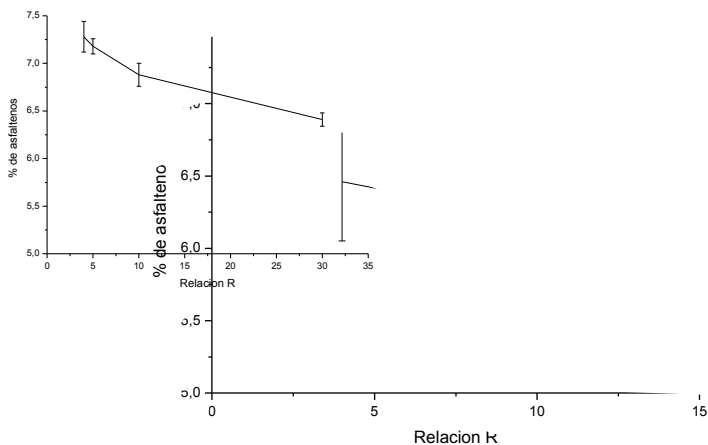


Figura 18. Estudio de la influencia B1



Figura 19. Estudio de la influencia B2

En cambio, en las influencias B3 y B4 se cumple esta tendencia (ambas son directamente proporcionales) aunque también se da el caso que los SD son moderadamente altos en ambos casos. A continuación se presentan las variables características de cada influencia en las tablas 10 y 11. Nótese que la variable a estudio, la relación R, se encuentra sombreada:

Tabla 10. Variables características del estudio de la influencia B3

| B3 | ETAPA DE EQ. | | | LAV. N-C7 | | | REDIS. TOLUENO | | | R mL/g | % ASF. |
|-------|--------------|-----|--------|-----------|-------|--------|----------------|-------|--------|-----------|-----------|
| | US | B | C | US | B | C | US | B | C | | |
| 2 09 | 5 min | 1 h | 15 min | 5 min | 5 min | 15 min | 5 min | 5 min | 15 min | 30 | 6.25 |
| 11 09 | 5 min | 1 h | 15 min | 5 min | 5 min | 15 min | 5 min | 5 min | 15 min | 5 | 6.03 |

Tabla 11. Variables características del estudio de la influencia B4

| B4 | ETAPA DE EQ. | | | LAV. N-C7 | | | REDIS. TOLUENO | | | R mL/g | % ASF. |
|-------|--------------|-----|--------|-----------|-------|--------|----------------|-------|--------|-----------|-----------|
| | US | B | C | US | B | C | US | B | C | | |
| 16_09 | 5 min | 6 h | 15 min | 5 min | 5 min | 15 min | 5 min | 5 min | 15 min | 5 | 7.19 |
| 21_09 | 5 min | 6 h | 15 min | 5 min | 5 min | 15 min | 5 min | 5 min | 15 min | 4 | 6.89 |

A continuación se muestran las Figuras 20 y 21 en donde se observa el porcentaje de asfaltenos en forma de gráfica para ambos estudios:

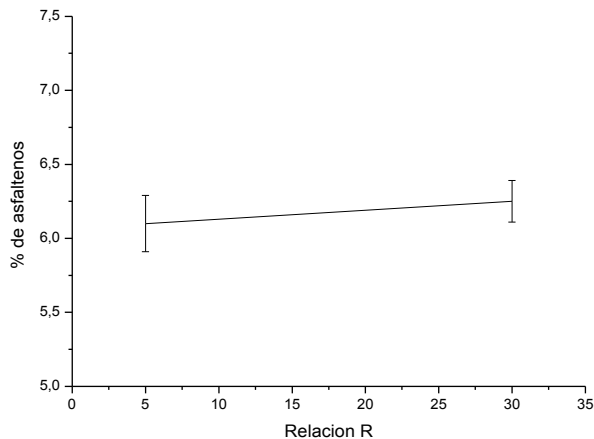


Figura 20. Estudio de la influencia B3

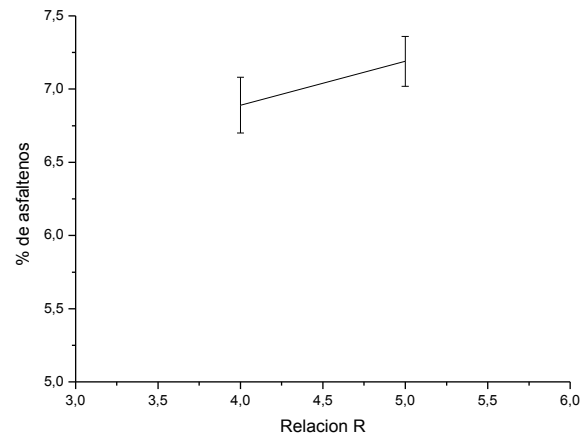


Figura 21. Estudio de la Influencia B4

En el primer caso, en la influencia B3, el experimento 2_09 posee una relación R de 30 mL/g, por otra parte el experimento 11_09 tiene una relación 5 mL/g. Se observa cómo se produce una disminución del % de asfaltenos (de 6.03 a 6.25 respectivamente). Análogamente, pero con la influencia B4 el experimento 16_09 posee una relación R de 5 mL/g, por otra parte el experimento 21_09 tiene una relación 4 mL/g. Se observa cómo se produce una disminución del % de asfaltenos (de 7.19 a 6.89 respectivamente).

- ESTUDIO DE LA INFLUENCIA C: TIEMPO DE CENTRIFUGACIÓN

A continuación se presentan las variables de cada experimento de cada estudio de influencia. Se observa como el dato sombreado es el correspondiente al análisis de este caso.

Tabla 12. Variables características del estudio de la influencia C1

| C1 | ETAPA DE EQ. | | | LAV. N-C7 | | | REDIS. TOLUENO | | | R mL/g | % ASF. |
|-------|--------------|-----|--------|-----------|--------|--------|----------------|--------|--------|-----------|-----------|
| | US | B | C | US | B | C | US | B | C | | |
| 10_08 | 45 min | 1 h | 15 min | 15 min | 15 min | 15 min | 15 min | 15 min | 15 min | 30 | 5.54 |
| 11_08 | 45 min | 1 h | 30 min | 15 min | 15 min | 30 min | 15 min | 15 min | 15 min | 30 | 5.43 |
| 9_08 | 45 min | 1 h | 1 h | 45 min | 15 min | 1 h | 15 min | 15 min | 1 h | 30 | 5.59 |

Tabla 13. Variables características del estudio de la influencia C2

| C2 | ETAPA DE EQ. | | | LAV. N-C7 | | | REDIS. TOLUENO | | | R mL/g | % ASF. |
|-------|--------------|-----|--------|-----------|--------|--------|----------------|--------|--------|-----------|-----------|
| | US | B | C | US | B | C | US | B | C | | |
| 10_08 | 45 min | 1 h | 15 min | 15 min | 15 min | 15 min | 15 min | 15 min | 15 min | 30 | 5.54 |
| 11_08 | 45 min | 1 h | 30 min | 15 min | 15 min | 30 min | 15 min | 15 min | 30 min | 30 | 5.43 |
| 13_08 | 45 min | 1 h | 1 h | 15 min | 15 min | 1 h | 15 min | 15 min | 15 min | 30 | 5.83 |

A continuación se muestran las Figuras 22 y 23 en donde se observa el porcentaje de asfaltenos en forma de gráfica para ambos estudios:

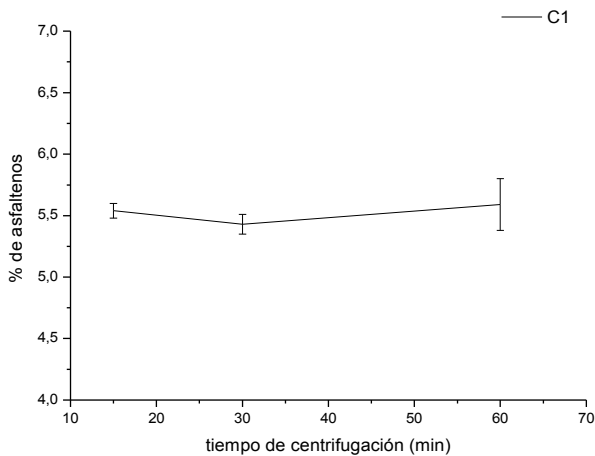


Figura 22. Influencia C1

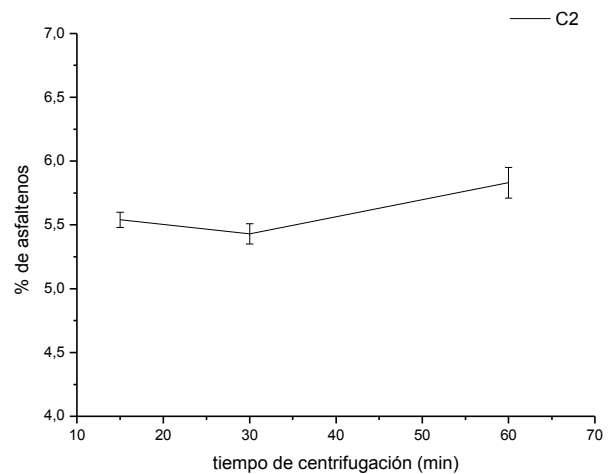


Figura 23. Influencia C2

Como se puede observar, el tiempo de la centrifuga apenas influye en los experimentos realizados. Se han variado en ambos casos los tiempos de centrifuga entre los 15 minutos, 30 minutos y 1 hora en cada una de las etapas que requieren su uso. Se puede comprobar como en la influencia C1 los porcentajes apenas cambian (5.95 %, 5.54 % y 5.43 %) y tampoco en el C2 (5.83 %, 5.54 % y 5.43 %). A partir de estos

resultados puede concluirse que 15 minutos son más que suficientes para poder separar las especies sólidas

- ESTUDIO DE LA INFLUENCIA D: BAÑO DE EQUILIBRIO

En los seis casos estudiados, se cumple que aumentado en tiempo de contacto en la etapa de equilibrio (en el caso D6 el tiempo de la etapa de lavado), se aumenta el porcentaje de asfaltenos tal y como se ha comentado en la introducción experimental. A continuación se exponen las variables de cada caso, sombreando la variable a estudio:

Tabla 14. Variables características de los estudios de las influencias D1, D2, D3, D4, D5 y D6

Si se compararan los experimentos D2, D3 y D4, en donde las diferencias de tiempo

| D1 | ETAPA DE EQ. | | | LAV. N-C7 | | | REDIS. TOLUENO | | | R mL/g | % ASF. |
|--------------|--------------|--------|--------|-----------|--------|--------|----------------|--------|--------|-----------|-----------|
| | US | B | C | US | B | C | US | B | C | | |
| 1 09 | 0 | 1 h | 15 min | 0 | 30 min | 15 min | 0 | 30 min | 15 min | 30 | 6.03 |
| 7 08 | 0 | 1h45m | 15 min | 0 | 30 min | 15 min | 0 | 30 min | 15 min | 30 | 6.40 |
| 4 08 | 0 | 24h | 15 min | 0 | 30 min | 15 min | 0 | 30 min | 15 min | 30 | 6.22 |
| D2 | | | | | | | | | | | |
| 10 09 | 45 m | 1 h | 15 min | 15 min | 15 min | 15 min | 15 min | 15 min | 15 min | 5 | 7.75 |
| 9 09 | 45 m | 2 días | 15 min | 15 min | 15 min | 15 min | 15 min | 15 min | 15 min | 5 | 7.97 |
| D3 | | | | | | | | | | | |
| 3 09 | 45 m | 1h | 15 min | 15 min | 15 min | 15 min | 15 min | 15 min | 15 min | 30 | 6.02 |
| 4 09 | 45 m | 2 días | 15 min | 15 min | 15 min | 15 min | 15 min | 15 min | 15 min | 30 | 6.19 |
| D4 | | | | | | | | | | | |
| 7 09 | 45 m | 1 h | 15 min | 15 min | 15 min | 15 min | 15 min | 15 min | 15 min | 10 | 6.59 |
| 8 09 | 45 m | 2 días | 15 min | 15 min | 15 min | 15 min | 15 min | 15 min | 15 min | 10 | 6.95 |
| D5 | | | | | | | | | | | |
| 3 08 | 0 | 15 min | 15 min | 0 | 0 | 15 min | 0 | 0 | 15 min | 30 | 6.92 |
| 1 08 | 0 | 1 h | 15 min | 0 | 0 | 15 min | 0 | 0 | 15 min | 30 | 7.01 |
| D6 | | | | | | | | | | | |
| 1 08 | 0 | 1 h | 15 min | 0 | 0 | 15 min | 0 | 0 | 15 min | 30 | 7.01 |
| 1 09 | 0 | 1 h | 15 min | 0 | 30 min | 15 min | 0 | 30 min | 15 min | 30 | 6.03 |

son mayores (2 días frente a 1 hora) al experimento D5 (1 hora y 15 minutos), se observa cómo las diferencias del porcentaje de asfaltenos no son muy grandes a pesar de la diferencia de tiempos. Esto hace pensar que al igual que con el tiempo de centrifugado existe un tiempo crítico de equilibrio a partir del cual, no se van a precipitar un mayor número de asfaltenos. Estudios cinéticos realizados muestran que es a valores pequeños

de R (cerca del umbral de precipitación de asfaltenos) cuando el tiempo tiene una mayor influencia).

En el experimento D6 se comprueba cómo el hecho de eliminar el tiempo de contacto en los lavados con n-heptano y tolueno influye mucho (diferencia aproximada de 0.50 %) en la precipitación de asfaltenos (nótese que estos lavados se realizan 6 veces por lo que el tiempo de baño de equilibrio se diferencia en 3 horas: 30 minutos por 6). El experimento D1 no sigue la tendencia esperada, pero es verdad que su SD es tan alta que ha sido imposible poder compararlo. A continuación se muestra la Figura 24 en donde se observan las diferentes tendencias del % de asfaltenos en los estudios de influencia D:

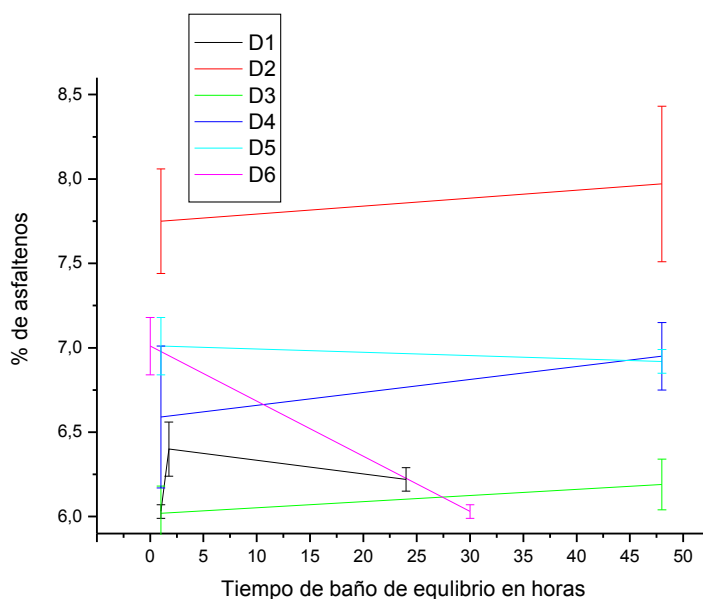


Figura 24. Estudio de las influencias del tiempo de baño de equilibrio

- INFLUENCIA E: OTRAS INFLUENCIAS.

A continuación se presentan las características de tiempos del estudio de la influencia E1:

Tabla 15. Variables características del estudio de la influencia E1

| E1 | ETAPA DE EQ. | | | LAV. N ₅₀₇ | | | REDIS. TOLUENO | | | R mL/g | % ASF. |
|-------|--------------|-------|--------|-----------------------|--------|--------|----------------|--------|--------|-----------|-----------|
| | US | B | C | US | B | C | US | B | C | | |
| 10 08 | 45 min | 1 h | 15 min | 15 min | 15 min | 15 min | 15 min | 15 min | 15 min | 30 | 5.54 |
| 7 08 | 0 | 1h45m | 15 min | 0 | 30 min | 15 min | 0 | 30 min | 15 min | 30 | 6.40 |

La influencia de variables en el experimento E1 es complicada de determinar. En ambos ensayos se invierte el mismo tiempo pero en diferentes equipos: por una parte el experimento 10_08 posee menores tiempos de baño de equilibrio y de lavado de equilibrio (1 hora y 15 minutos respectivamente) haciendo que disminuya el porcentaje de asfaltenos, pero posee mayores tiempos de ultrasonidos (que provocaría un descenso del porcentaje obtenido). También por otro lado el experimento 7_08 tiene mayores tiempos invertidos tanto en el baño de equilibrio como en los baños de lavado, pero posee menos en el tiempo de los ultrasonidos. Se ve como el porcentaje de asfaltenos del experimento 10_08 es menor que el experimento 7_08, por lo que se puede concluir que un mayor tiempo invertido en el baño de equilibrio o de lavado, aumentaría el porcentaje de asfaltenos en detrimento del tiempo de ultrasonidos.

El estudio E2 sigue también la tendencia esperada. Los tiempos del experimento 2_09 son menores en ultrasonido y por tanto el porcentaje esperado de asfaltenos sería menor también. Las variables empleadas se presentan a continuación como Tabla 16:

Tabla 16. Variables características del estudio de la influencia E2

| E2 | ETAPA DE EQ. | | | LAV. N-C7 | | | REDIS. TOLUENO | | | R mL/g | % ASF. |
|------|--------------|-----|--------|-----------|--------|--------|----------------|--------|--------|-----------|-----------|
| | US | B | C | US | B | C | US | B | C | | |
| 3_09 | 45 min | 1 h | 15 min | 15 min | 15 min | 15 min | 15 min | 15 min | 15 min | 30 | 6.02 |
| 2_09 | 5 min | 1 h | 15 min | 5 min | 5 min | 15 min | 5 min | 5 min | 15 min | 30 | 6.25 |

5.3 CARACTERIZACIÓN DE ASFALTENOS

5.3.1 ESPECTOMETRÍA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)

Para cada experimento, se ha recogido muestra del asfalteno correspondiente, de esta forma, se analizan los grupos funcionales presentes en él

En cada caso, se han identificado la transmitancia de los grupos CH₃ (grupo relacionado con los extremos de las cadenas, y por tanto de su ramificación) de los

grupos CH₂ (refiriéndose a la longitud de la cadena) y el grupo C=C (grupo relacionado con la aromaticidad del asfalteno). A continuación se ha reflejado el grado de ramificación y de aromaticidad. Estos grupos se calculan de la siguiente manera:

$$\text{Grado ramificación} = \frac{A_{CH_3}}{A_{CH_2}} \quad [\text{Ec. 4}] \quad \text{Grado aromaticidad} = \frac{A_{C=C}}{A_{CH_2}} \quad [\text{Ec. 5}]$$

$$\text{Grado aromaticidad total} = \frac{A_{C=C}}{A_{CH_2} + A_{CH_3}} \quad [\text{Ec. 6}]$$

Siendo: A CH₃ la absorbancia en 2950 cm⁻¹, A CH₂ la absorbancia en 2922 cm⁻¹, y A C=C la absorbancia en 1454 cm⁻¹. La transmitancia y la absorbancia se relacionan acuerdo con la siguiente expresión.

$$A = -\log(T) \Rightarrow A = 2 - \log(\%T) \quad :$$

[Ecs. 7 y 8]

La Ley de Lambert-Beer relaciona los datos de A y la concentración de la siguiente forma:

$$A = a \cdot b \cdot c \quad [\text{Ec. 9}]$$

Siendo: A: absorbancia, a: absorptividad molar, b: camino óptico, c: concentración. Esta ley dice que a mayor concentración de la disolución coloreada mayor será la absorbancia de la radiación. Con todo esto, en la Tabla 17 se muestran los valores para el índice de aromaticidad y de ramificación:

Tabla 17. Datos obtenidos de los resultados de IR

| | A | | | Grado de aromaticidad | Grado de ramificación cadenas | Grado de aromaticidad total |
|-------|------|------|------|-----------------------|-------------------------------|-----------------------------|
| | CH3 | CH2 | C=C | | | |
| cm-1 | 2950 | 2922 | 1454 | | | |
| 13_08 | 0,61 | 1,13 | 0,47 | 0,42 | 1,86 | 0,27 |
| 12_08 | 0,73 | 1,34 | 0,57 | 0,43 | 1,82 | 0,28 |

| | | | | | | |
|-------|------|------|------|------|------|------|
| 11_08 | 1,40 | 2,52 | 1,05 | 0,42 | 1,80 | 0,27 |
| 10_08 | 0,60 | 0,79 | 0,58 | 0,73 | 1,32 | 0,41 |
| 9_08 | 0,57 | 0,82 | 0,51 | 0,62 | 1,44 | 0,36 |
| 7_08 | 1,06 | 1,95 | 0,79 | 0,41 | 1,83 | 0,26 |
| 6_08 | 0,62 | 1,17 | 0,46 | 0,39 | 1,87 | 0,26 |
| 4_08 | 0,61 | 1,16 | 0,47 | 0,40 | 1,89 | 0,26 |
| 3_08 | 0,82 | 1,57 | 0,60 | 0,38 | 1,92 | 0,25 |
| 2_08 | 0,55 | 0,98 | 0,44 | 0,45 | 1,78 | 0,29 |
| 1_08 | 0,75 | 1,32 | 0,56 | 0,42 | 1,75 | 0,27 |
| 21_09 | 1,21 | 2,14 | 0,85 | 0,39 | 1,77 | 0,25 |
| 20_09 | 1,65 | 2,87 | 1,12 | 0,39 | 1,74 | 0,25 |
| 17_09 | 1,06 | 1,87 | 0,71 | 0,38 | 1,77 | 0,24 |
| 16_09 | 1,14 | 2,08 | 0,78 | 0,38 | 1,82 | 0,24 |
| 15_09 | 1,19 | 2,11 | 0,83 | 0,39 | 1,77 | 0,25 |
| 14_09 | 0,90 | 1,61 | 0,61 | 0,38 | 1,79 | 0,24 |
| 13_09 | 0,38 | 0,72 | 0,26 | 0,36 | 1,89 | 0,24 |
| 12_09 | 0,36 | 0,66 | 0,27 | 0,41 | 1,83 | 0,26 |
| 11_09 | 0,46 | 0,86 | 0,34 | 0,39 | 1,86 | 0,26 |
| 10_09 | 0,79 | 1,41 | 0,49 | 0,35 | 1,78 | 0,22 |
| 9_09 | 0,38 | 0,72 | 0,26 | 0,36 | 1,89 | 0,24 |
| 8_09 | 0,61 | 1,15 | 0,42 | 0,36 | 1,87 | 0,24 |
| 7_09 | 0,65 | 1,18 | 0,45 | 0,38 | 1,80 | 0,25 |
| 4_09 | 0,70 | 1,23 | 0,53 | 0,43 | 1,76 | 0,28 |
| 3_09 | 0,53 | 0,95 | 0,40 | 0,43 | 1,80 | 0,27 |
| 1_09 | 0,48 | 0,89 | 0,39 | 0,44 | 1,83 | 0,29 |
| 0_08 | 0,66 | 1,19 | 0,47 | 0,40 | 1,79 | 0,25 |
| Crudo | 0,13 | 0,24 | 0,10 | 0,44 | 1,88 | 0,28 |

Realizando un análisis de parámetros análogos al expuesto en el punto 5.2 se obtiene que:

- ESTUDIO DE LA INFLUENCIA A: TIEMPO DE US:

A continuación se presentan las variables que se han tomado en cada uno de los experimentos del estudio de la influencia A3. Además se incluyen los grados de aromaticidad (GA), el grado de ramificación (GR) y el grado de aromaticidad total (GAT). Dichas variables se presentan en la Tabla 18:

Tabla 18. Variables características del estudio de la influencia A3.

| A3 | G.A | G.R | G.A.T. | ETAPA DE EQ. | | | LAV. N-C7 | | | REDIS. TOLUENO | | | R mL/g |
|-----------|------|------|--------|--------------|-----|------|-----------|------|------|----------------|------|------|-----------|
| | | | | US | B | C | US | B | C | US | B | C | |
| 1_08 | 0,42 | 1,75 | 0,27 | 0 | 1 h | 15 m | 0 | 0 | 15 m | 0 | 0 | 15 m | 30 |
| 10_0 8 | 0,73 | 1,32 | 0,41 | 45 m | 1 h | 15 m | 15 m | 15 m | 15 m | 15 m | 15 m | 15 m | 30 |

Se observa que la utilización de ultrasonidos, hace disminuir la ramificación, esto no se corresponde con la realidad, ya que lo normal es que aumente debido a que con su utilización se eliminan las parafinas que pudieran quedar embebidas en el soluto precipitado. Por otra parte, la utilización de ultrasonidos también hace aumentar significativamente el grado de aromaticidad, esto puede ser debido a que se mejora significativamente la etapa de lavado con n-heptano y con la consiguiente eliminación de maltenos ocluidos. Se presenta la Figura 25A, que es el espectro de IR de ambas muestras y figura 25B con los grados de aromaticidad y de ramificación.

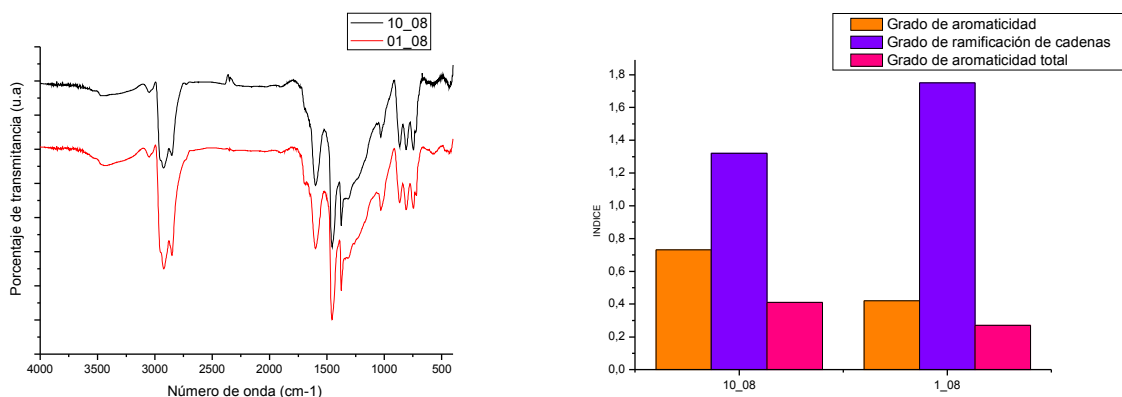


Figura 25. A) Espectros de IR del estudio de la influencia A3 .B) Grados de aromaticidad y de ramificación de la influencia A3

Con todo esto se puede concluir que la utilización de ultrasonidos es preferible a su ausencia en los lavados ya que se mejora la eliminación de maltenos.

- ESTUDIO DE LA INFLUENCIA B: DIFERENTES RELACIONES R:

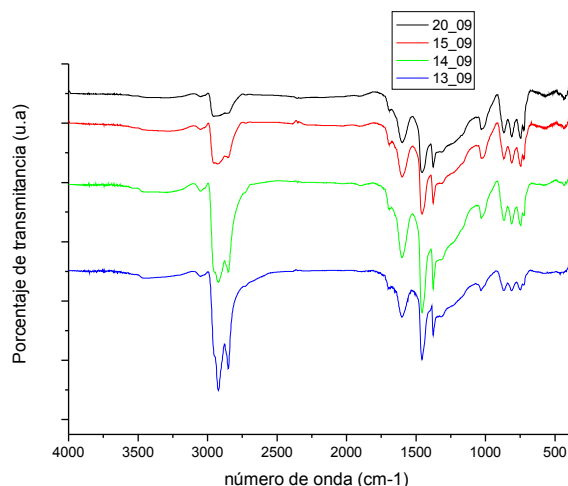
A continuación se presentan las variables que se han tomado en cada uno de los experimentos del estudio de la influencia B2. Además se incluyen los grados de aromaticidad (GA), el grado de ramificación (GR) y el grado de aromaticidad total (GAT). Dichas variables se presentan en la Tabla 19:

Tabla 19. Variables características del estudio de la influencia B2.

| B2 | G.A. | G.R. | G.A.T. | ETAPA EQ. | | | LAV. N-C7 | | | RED. TOLUENO | | | R mL/g |
|-----------|------|------|--------|-----------|-----|------|-----------|-----|------|--------------|-----|------|-----------|
| | | | | US | B | C | US | B | C | US | B | C | |
| 20_0 9 | 0.39 | 1.74 | 0.25 | 5 m | 24h | 15 m | 5 m | 5 m | 15 m | 5 m | 5 m | 15 m | 4 |
| 15_0 9 | 0.39 | 1.77 | 0.25 | 5 m | 24h | 15 m | 5 m | 5 m | 15 m | 5 m | 5 m | 15 m | 5 |
| 14_0 9 | 0.38 | 1.79 | 0.24 | 5 m | 24h | 15 m | 5 m | 5 m | 15 m | 5 m | 5 m | 15 m | 10 |
| 13_0 9 | 0.36 | 1.89 | 0.24 | 5 m | 24h | 15 m | 5 m | 5 m | 15 m | 5 m | 5 m | 15 m | 30 |

Se comprueba cómo a medida que se aumenta la relación R, van disminuyendo de manera paulatina el grado de aromaticidad y aumenta el grado de ramificación. A medida que se aumenta la relación R, el porcentaje en peso de asfaltenos precipitados aumenta hasta una determinada cantidad (se suele determinar que entre relaciones de 10 y 30 mL/g). Cuando se tienen relaciones bajas, existen muchos problemas de eliminación de contaminantes y por tanto es posible que mucha cantidad de compuestos malténicos formen parte de la precipitación, alterado la composición de la fase sólida precipitada. Esta es una razón por la cual el grado de aromaticidad aumenta. Con respecto al grado de ramificación, comentar que puede estar relacionado con impedimentos estéricos en la precipitación, lo que hace que al aumentar el porcentaje de sólidos suba también la ramificación. Se ha seleccionado el estudio B3 ya que es el más completo por el número mayor de puntos de que se dispone.

En la figuras 26 A y 26 B, se puede observar los espectros de IR para el estudio B2. Además se muestran los índices calculados para este mismo estudio de variables.



56

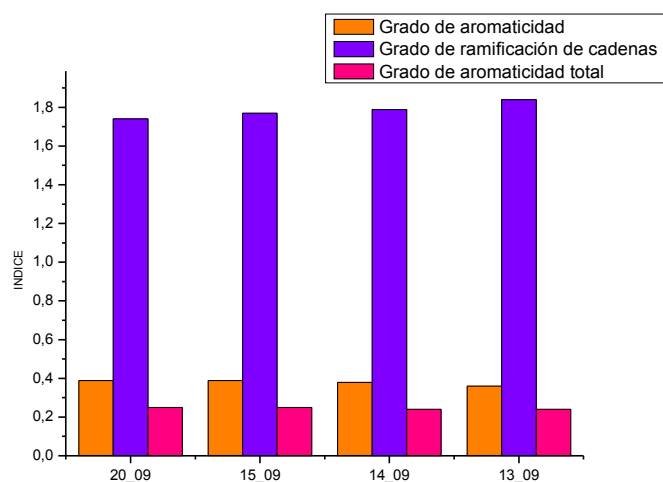


Figura 26 . A) Espectros de la influencia B3 B). Grados de aromaticidad y de ramificación de la influencia B3

• ESTUDIOS DE LA INFLUENCIA C: TIEMPO DE CENTRÍFUGA:

A continuación se presentan las variables que se han tomado en cada uno de los experimentos del estudio de la influencia C1. Además se incluyen los grados de aromaticidad (GA), el grado de ramificación (GR) y el grado de aromaticidad total (GAT). Dichas variables se presentan en la Tabla 20:

Tabla 20. Variables características del estudio de la influencia C1

| C1 | G.A | G.R | G.A.T. | ETAPA EQ. | | | LAV. N-C7 | | | RED. TOLUENO | | | R mL/g |
|-------|------|------|--------|-----------|-----|------|-----------|-----|------|--------------|-----|------|-----------|
| | | | | US | B | C | US | B | C | US | B | C | |
| 10_08 | 0.73 | 1.32 | 0.41 | 45 m | 1 h | 15 m | 15m | 15m | 15 m | 15 m | 15m | 15 m | 30 |
| 11_08 | 0.42 | 1.80 | 0.27 | 45 m | 1 h | 30 m | 15m | 15m | 30 m | 15 | 15m | 15 m | 30 |
| 9_08 | 0.62 | 1.44 | 0.36 | 45 m | 1 h | 1 h | 45m | 15m | 1 h | 15 m | 15m | 1 h | 30 |

En este caso no se observan tendencias claras ya que el tiempo de centrifugación no debería afectar a la estructura de las moléculas sino a la cantidad de muestra. Esto se refleja claramente en los estudios que se han realizado donde, además, tampoco había influencia en el porcentaje de asfaltenos ya que la diferencia de densidad es tal que son fáciles de separar de la fracción malténica, incluso a bajos tiempos de centrifugación. En la Figura 27 se presenta el espectro de uno de los experimentos así como de un

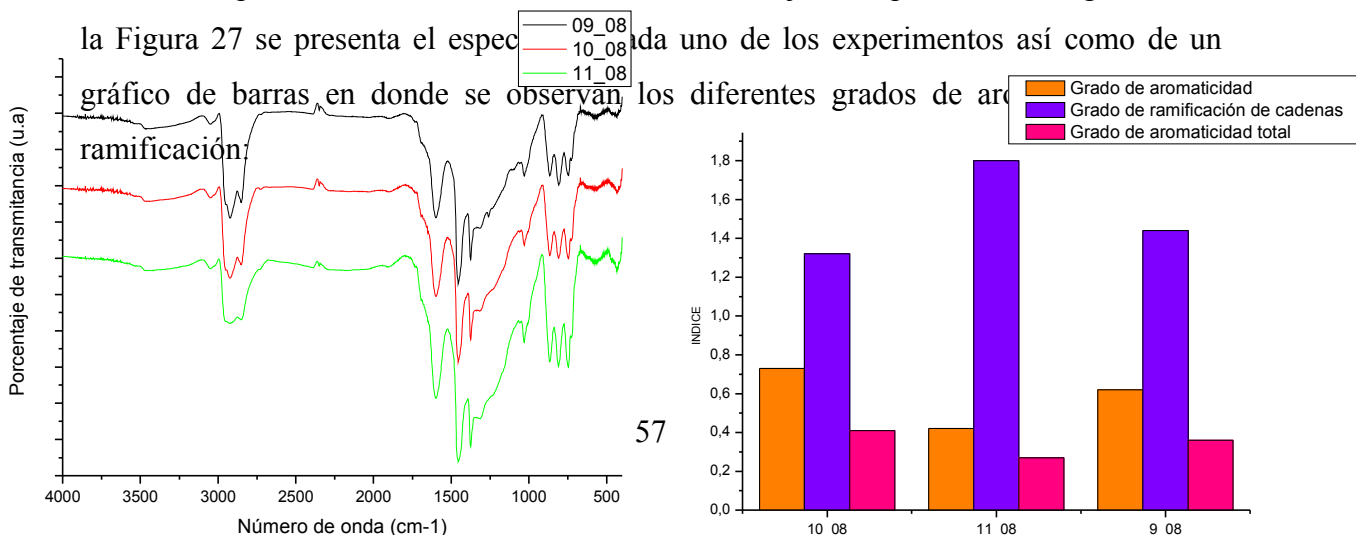


Figura 27 . A) Espectros de la influencia C1. B) Grados de aromaticidad y de ramificación de la influencia C1

• ESTUDIO DE LA INFLUENCIA D: TIEMPO DE BAÑO DE EQUILIBRIO:

A continuación se presentan las variables que se han tomado en cada uno de los experimentos del estudio de la influencia D1. Además se incluyen los grados de aromaticidad (GA), el grado de ramificación (GR) y el grado de aromaticidad total (GAT). Dichas variables se presentan en la Tabla 21:

Tabla 21. Variables características del estudio de la influencia D1

| D1 | G.A | G.R | G.A.T. | ETAPA EQ. | | | LAV. N-C7 | | | RED. TOLUENO | | | R mL/g |
|-------------|------|------|--------|-----------|-------|------|-----------|------|-----|--------------|------|------|-----------|
| | | | | US | B | C | US | B | C | US | B | C | |
| 1_09 | 0.44 | 1.83 | 0.29 | 0 | 1 h | 15 m | 0 | 30 m | 15m | 0 | 30 m | 15 m | 30 |
| 7_08 | 0.41 | 1.83 | 0.26 | 0 | 1h45m | 15 m | 0 | 30 m | 15m | 0 | 30 m | 15 m | 30 |
| 4_08 | 0.40 | 1.89 | 0.26 | 0 | 24h | 15 m | 0 | 30 m | 15m | 0 | 30 m | 15 m | 30 |

En este caso, se observa una ligera tendencia al aumento de la ramificación y a la disminución de la aromaticidad a medida que se aumenta el tiempo del baño de equilibrio. Al aumentar el tiempo, lo que sucede es que se amplía el campo de separación que se mostraba en la Figura 8 de la introducción teórica: los asfaltenos con alto tiempo de contacto con la parafina van a tener un peso molecular y una aromaticidad más alta que los que tienen un menor tiempo de contacto, Esto se puede observar claramente en la Figura 8. Con un desplazamiento de la línea que separa los compuestos mas pesados, polares y aromáticos del crudo. En la Figura 28 se presenta el espectro de cada uno de los experimentos así como de un gráfico de barras en donde se observan los diferentes grados:

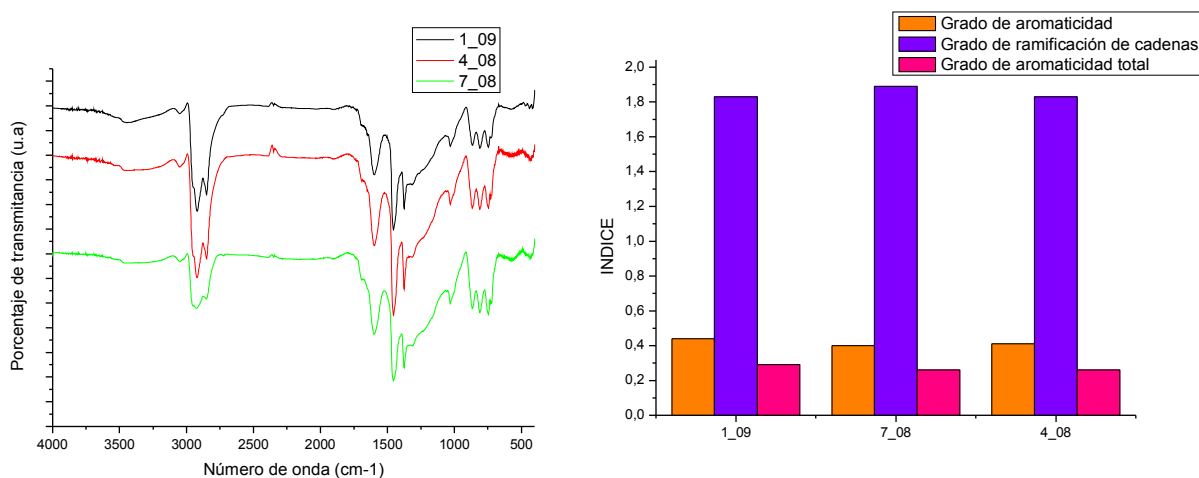


Figura 28 . A) Espectros de la influencia DI. B) Grados de aromaticidad y de ramificación de la influencia DI

5.3.2 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE PROTÓN (RMN ¹H):

En la Tabla 22, se muestran los resultados obtenidos mediante esta técnica de análisis, incluyendo además, los grados de aromaticidad, de ramificación de cadenas y de ramificación ciclo, calculadas según las siguientes ecuaciones

$$\text{Grado aromaticidad} = \frac{CA\%}{C2} \text{ [Ec. 10] } \quad \text{Grado ramificación de cadenas} = \frac{C2}{C3} \text{ [Ec. 11]}$$

$$\text{Grado ramificación de ciclo} = \frac{CA}{Ca} \text{ [Ec. 12]}$$

Tabla 22. Datos obtenidos de los resultados de RMN

| | %Har | %Ha | %Hc | %Hd | CA% | Ca% | C2% | C3% | Grado aromaticidad | Grado ramificación de cadenas | Grado ramificación ciclo |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------|-------------|-------|-----------------------|-------------------------------------|--------------------------------|
| 13_08 | 9,63 | 16,42 | 49,18 | 24,77 | 33,78 | 11,0 3 | 41,31 | 13,87 | 0,82 | 0,34 | 0,33 |
| 12_08 | 6,14 | 31,72 | 43,32 | 18,83 | 34,00 | 20,6 1 | 35,19 | 10,20 | 0,97 | 0,29 | 0,61 |
| 11_08 | 8,89 | 17,60 | 48,06 | 25,45 | 31,83 | 12,1 3 | 41,42 | 14,62 | 0,77 | 0,35 | 0,38 |
| 10_08 | 7,66 | 21,89 | 48,97 | 21,48 | 31,98 | 14,7 4 | 41,22 | 12,06 | 0,78 | 0,29 | 0,46 |
| 9_08 | 7,47 | 24,61 | 46,32 | 21,60 | 33,24 | 16,3 5 | 38,46 | 11,96 | 0,86 | 0,31 | 0,49 |
| 8_08 | 4,69 | 16,58 | 55,77 | 22,96 | 23,56 | 12,0 2 | 50,55 | 13,87 | 0,47 | 0,27 | 0,51 |
| 7_08 | 8,12 | 15,15 | 42,99 | 33,74 | 30,58 | 10,8 4 | 38,45 | 20,12 | 0,80 | 0,52 | 0,35 |
| 6_08 | 8,42 | 17,50 | 48,31 | 25,77 | 31,62 | 12,0 4 | 41,56 | 14,77 | 0,76 | 0,36 | 0,38 |
| 5_08 | | | | | | | | | | | |
| 4_08 | 9,70 | 13,97 | 41,06 | 35,27 | 33,16 | 9,86 | 36,23 | 20,75 | 0,92 | 0,57 | 0,30 |
| 3_08 | 6,15 | 14,83 | 57,50 | 21,52 | 25,71 | 10,5 3 | 51,03 | 12,73 | 0,50 | 0,25 | 0,41 |
| 2_08 | 5,40 | 18,64 | 48,43 | 27,52 | 26,08 | 13,5 0 | 43,82 | 16,60 | 0,60 | 0,38 | 0,52 |
| 1_08 | 7,82 | 18,27 | 43,20 | 30,71 | 30,95 | 12,8 9 | 38,10 | 18,06 | 0,81 | 0,47 | 0,42 |
| 0_08 | | | | | | | | | | | |
| 21_09 | 6,31 | 13,23 | 50,98 | 29,48 | 24,68 | 9,81 | 47,28 | 18,23 | 0,52 | 0,39 | 0,40 |
| 20_09 | 6,51 | 9,84 | 52,53 | 31,12 | 23,41 | 7,43 | 49,58 | 19,58 | 0,47 | 0,39 | 0,32 |
| 17_09 | 5,47 | 18,95 | 51,04 | 24,54 | 26,36 | 13,5 2 | 45,53 | 14,59 | 0,58 | 0,32 | 0,51 |
| 16_09 | 3,96 | 9,96 | 50,85 | 35,23 | 17,81 | 7,96 | 50,78 | 23,45 | 0,35 | 0,46 | 0,45 |
| 15_09 | 9,18 | 11,46 | 49,00 | 30,36 | 29,97 | 8,19 | 43,77 | 18,08 | 0,68 | 0,41 | 0,27 |
| 14_09 | 9,16 | 11,69 | 40,52 | 38,63 | 30,92 | 8,54 | 37,01 | 23,52 | 0,84 | 0,64 | 0,28 |
| 13_09 | 8,24 | 22,29 | 48,98 | 20,49 | 33,20 | 14,8 0 | 40,67 | 11,34 | 0,82 | 0,28 | 0,45 |
| 12_09 | 6,32 | 17,63 | 50,53 | 25,51 | 27,45 | 12,5 4 | 44,90 | 15,11 | 0,61 | 0,34 | 0,46 |
| 11_09 | 6,09 | 11,92 | 43,00 | 38,99 | 24,74 | 9,14 | 41,21 | 24,91 | 0,60 | 0,60 | 0,37 |
| 10_09 | 14,87 | 17,60 | 36,15 | 31,38 | 42,97 | 11,2 8 | 28,98 | 16,77 | 1,48 | 0,58 | 0,26 |
| 9_09 | 8,12 | 8,32 | 41,44 | 42,13 | 27,15 | 6,36 | 39,63 | 26,86 | 0,68 | 0,68 | 0,23 |
| 8_09 | 6,76 | 21,98 | 50,25 | 21,01 | 30,28 | 14,9 8 | 42,81 | 11,93 | 0,71 | 0,28 | 0,49 |
| 7_09 | 7,01 | 12,65 | 41,84 | 38,50 | 27,19 | 9,49 | 39,24 | 24,07 | 0,69 | 0,61 | 0,35 |
| 6_09 | | | | | | | | | | | |
| 5_09 | 7,54 | 15,50 | 48,76 | 28,20 | 29,14 | 10,9 9 | 43,21 | 16,66 | 0,67 | 0,39 | 0,38 |
| 4_09 | 7,49 | 20,60 | 48,54 | 23,38 | 31,42 | 14,0 2 | 41,30 | 13,26 | 0,76 | 0,32 | 0,45 |
| 3_09 | 6,29 | 20,70 | 48,66 | 24,35 | 28,87 | 14,4 6 | 42,49 60 | 14,18 | 0,68 | 0,33 | 0,50 |
| 2_09 | 8,49 | 14,11 | 50,30 | 27,10 | 29,38 | 10,0 1 | 44,60 | 16,02 | 0,66 | 0,36 | 0,34 |
| 1_09 | 6,71 | 17,84 | 49,35 | 26,10 | 28,17 | 12,6 5 | 43,75 | 15,42 | 0,64 | 0,35 | 0,45 |

A continuación se comentará las distintas influencias que previamente se han definido:

- ESTUDIO DE LA INFLUENCIA A: TIEMPO DE US

En la Tabla 23 se presentan las variables que se han tomado en cada uno de los experimentos del estudio de la influencia A3 Además se incluyen los grados de aromaticidad (GA), el grado de ramificación de cadenas (GRC) y el grado de ramificación de ciclo (GRc):

Tabla 23. Variables características del estudio de la influencia A3

| A3 | G.A | G.R.C | G.R.c. | ETAPA DE EQ. | | | LAV. N-C7 | | | REDIS. TOLUENO | | | R mL/g |
|-----------|------|-------|--------|--------------|-----|------|-----------|------|------|----------------|------|------|-----------|
| | | | | US | B | C | US | B | C | US | B | C | |
| 1 08 | 0.81 | 0.47 | 0.42 | 0 | 1 h | 15 m | 0 | 0 | 15 m | 0 | 0 | 15 m | 30 |
| 10_0 8 | 0.78 | 0.29 | 0.46 | 45 m | 1 h | 15 m | 15 m | 15 m | 15 m | 15 m | 15 m | 15 m | 30 |

Se observa como el índice de aromaticidad apenas cambia si se utiliza o no ultrasonidos. Tal y como se ha visto en el apartado de IR, Se espera que un aumento del tiempo de US haga aumentar dicho índice, cosa que no ocurre en este caso. Por otra parte el índice de ramificación no sigue una tendencia clara en ambos casos (Se esperaba también aumentara a medida que aumentamos el tiempo de US). En la Figura 29 que se puede observar los espectros de RMN para el estudio A3 y también se muestran los diferentes grados calculados para este mismo estudio de variables.

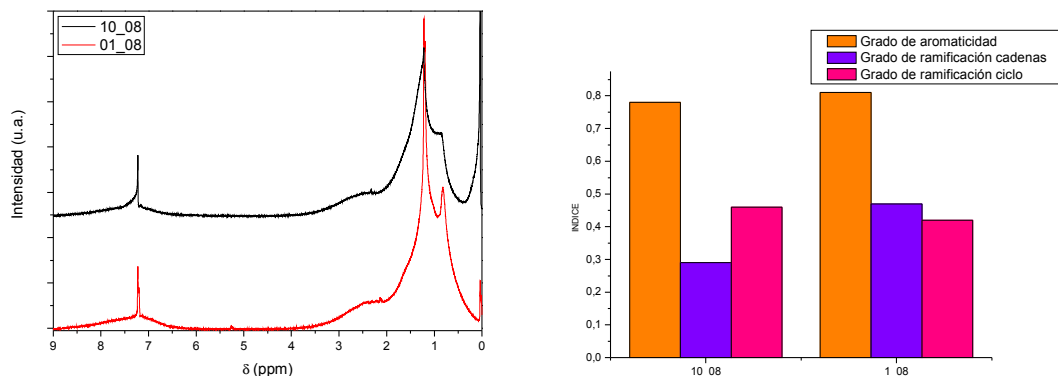


Figura 29 . A) RMN de la influencia A3. B) Grados de aromaticidad y de ramificación de la influencia A3.

- ESTUDIO DE LA INFLUENCIA B: DIFERENTES RELACIONES R

En la Tabla 24 se presentan las variables que se han tomado en cada uno de los experimentos del estudio de la influencia B2 Además se incluyen los grados de aromaticidad (GA), el grado de ramificación de cadenas (GRC) y el grado de ramificación de ciclo (GRc):

Tabla 24. Variables características del estudio de la influencia B2

| B2 | G.A | G.R.C | G.R.c. | ETAPA DE EQ. | | | LAV. N-C7 | | | REDIS. TOLUENO | | | R mL/g |
|-----------|------|-------|--------|--------------|------|------|-----------|-----|------|----------------|-----|------|-----------|
| | | | | US | B | C | US | B | C | US | B | C | |
| 20_0 9 | 0.39 | 1.74 | 0.25 | 5 m | 24 h | 15 m | 5 m | 5 m | 15 m | 5 m | 5 m | 15 m | 4 |
| 15_0 9 | 0.39 | 1.77 | 0.25 | 5 m | 24 h | 15 m | 5 m | 5 m | 15 m | 5 m | 5 m | 15 m | 5 |
| 14_0 9 | 0.38 | 1.79 | 0.24 | 5 m | 24 h | 15 m | 5 m | 5 m | 15 m | 5 m | 5 m | 15 m | 10 |
| 13_0 9 | 0.36 | 1.89 | 0.24 | 5 m | 24 h | 15 m | 5 m | 5 m | 15 m | 5 m | 5 m | 15 m | 30 |

Como se comentó en el apartado anterior perteneciente a los IR, a medida que aumentamos el índice R, disminuye la aromaticidad y aumenta la ramificación. Se puede comprobar como esto no sucede en las muestras que se han analizado. En la Figura 30, se puede observar los espectros de RMN para el estudio B2, además se muestran los índices calculados para este mismo estudio de variables.

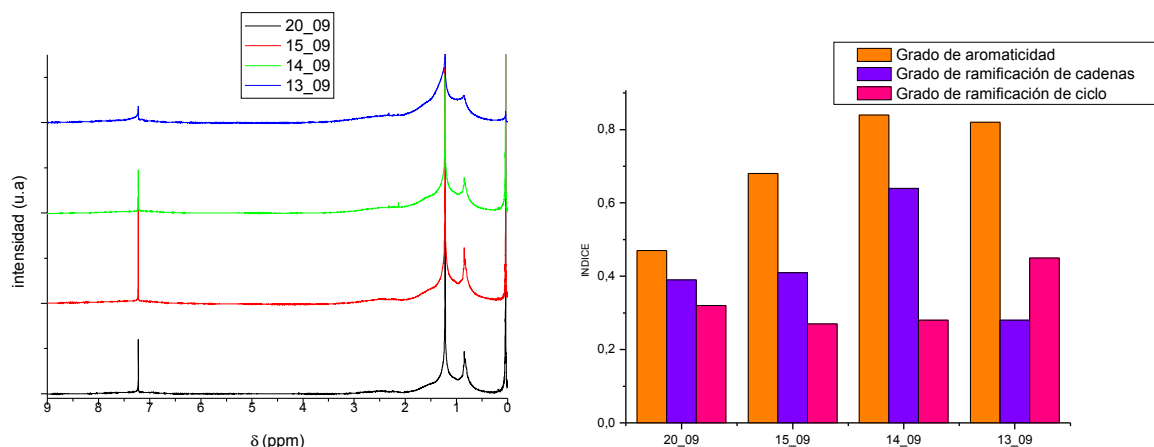


Figura 30. A) RMN de la influencia B2. B) Grados de aromaticidad y de ramificación de la influencia B2.

- ESTUDIO DE LA INFLUENCIA C: TIEMPO DE CENTRÍFUGA:

En la Tabla 25 se presentan las variables que se han tomado en cada uno de los experimentos del estudio de la influencia C1. Además se incluyen los grados de aromaticidad (GA), el grado de ramificación de cadenas (GRC) y el grado de ramificación de ciclo (GRc):

Tabla 25. Variables características del estudio de la influencia C1

| C1 | G.A | G.R.C | G.R.c. | ETAPA DE EQ. | | | LAV. N-C7 | | | REDIS.TOLUENO | | | R mL/g |
|-----------|------|-------|--------|--------------|-----|------|-----------|-----|------|---------------|-----|------|-----------|
| | | | | US | B | C | US | B | C | US | B | C | |
| 10_0 8 | 0.73 | 1.32 | 0.41 | 45 m | 1 h | 15 m | 15m | 15m | 15 m | 15 m | 15m | 15 m | 30 |
| 11_0 8 | 0.42 | 1.80 | 0.27 | 45 m | 1 h | 30 m | 15m | 15m | 30 m | 15 | 15m | 15 m | 30 |
| 9_08 | 0.62 | 1.44 | 0.36 | 45 m | 1 h | 1 h | 45m | 15m | 1 h | 15 m | 15m | 1 h | 30 |

Es este caso, al igual que sucedía con la caracterización de IR, no se ve ninguna tendencia clara. En la Figura 31 que se muestra a continuación, se puede observar los espectros de RMN para el estudio C1 así como los índices calculados para este mismo estudio de variables.

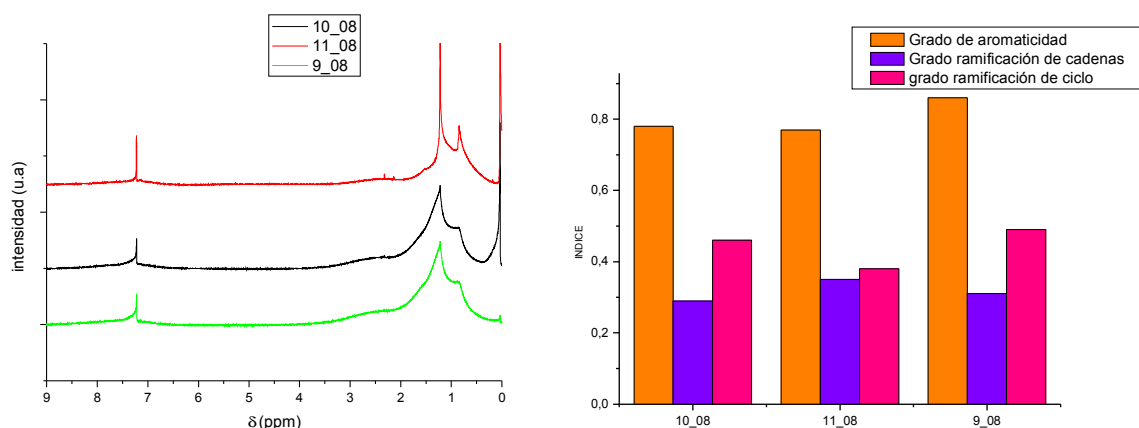


Figura 31 . A) RMN de la influencia C1. B) Grados de aromaticidad y de ramificación de la influencia C1.

- ESTUDIO DE LA INFLUENCIA D: TIEMPO DE BAÑO DE EQUILIBRIO:

En la Tabla 26 se presentan las variables que se han tomado en cada uno de los experimentos del estudio de la influencia D1. Además se incluyen los grados de aromaticidad (GA), el grado de ramificación de cadenas (GRC) y el grado de ramificación de ciclo (GRc):

Tabla 26. Variables características del estudio de la influencia D1

| D1 | G.A | G.R.C | G.R.c. | ETAPA DE EQ. | | | LAV. N-C7 | | | REDIS. TOLUENO | | | R mL/g |
|------|------|-------|--------|--------------|-------|------|-----------|------|-----|----------------|------|------|-----------|
| | | | | US | B | C | US | B | C | US | B | C | |
| 1_09 | 0.44 | 1.83 | 0.29 | 0 | 1 h | 15 m | 0 | 30 m | 15m | 0 | 30 m | 15 m | 30 |
| 7_08 | 0.41 | 1.83 | 0.26 | 0 | 1h45m | 15 m | 0 | 30 m | 15m | 0 | 30 m | 15 m | 30 |
| 4_08 | 0.40 | 1.89 | 0.26 | 0 | 24h | 15 m | 0 | 30 m | 15m | 0 | 30 m | 15 m | 30 |

Se computa como los postulados de la caracterización por IR de esta influencia con totalmente contrarios a lo que se comentó anteriormente. Debido a la gran confusión de los datos, y a la dificultad de la integración de la línea base, se puede dictaminar que el método de RMN no es el más adecuado para la caracterización de los asfaltenos. En la Figura 32, se puede observar los espectros de RMN para el estudio D1. Además se muestran los índices calculados para este mismo estudio de variables.

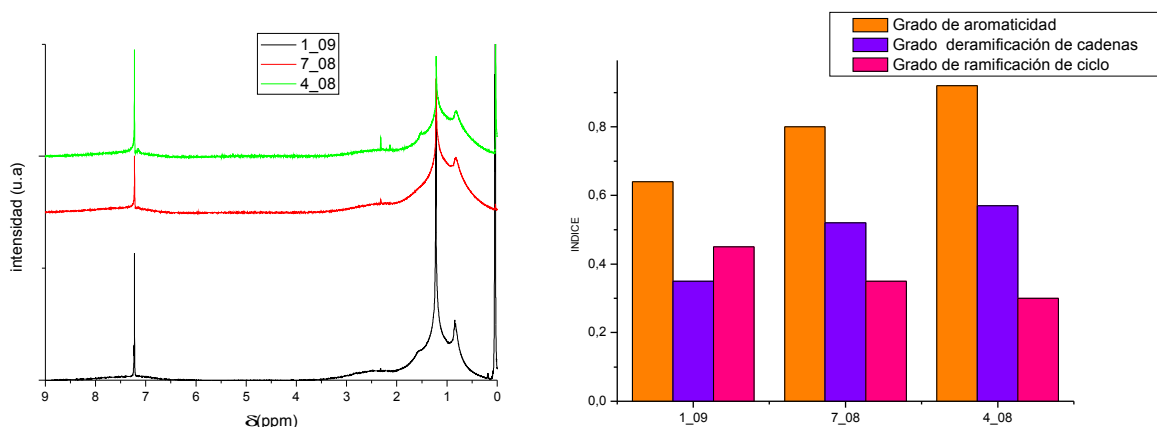


Figura 32 . A) RMN de la influencia D1. B) Grados de aromaticidad y de ramificación de la influencia D1.

6. CONCLUSIONES:

Las conclusiones que se pueden extraer de la experimentación y de los datos obtenidos en la presente investigación son:

Con respecto a la **etapa de ultrasonidos** se puede afirmar que un aumento del tiempo de ultrasonidos hace disminuir el porcentaje de asfaltenos precipitados. Sin embargo, se determina que la cantidad obtenida es más pura que si no se usan los ultrasonidos, ya que, a la vista de los resultados proporcionados por la técnica de caracterización de FT-IR, se puede afirmar que el uso de ultrasonidos hace aumentar la aromaticidad, lo que significa que la cantidad de maltenos ocluidos disminuye. Por lo tanto, se determina que son 45 minutos iniciales y 15 minutos de ultrasonidos en las etapas de lavado con n-heptano y redisolución con tolueno los tiempos que se deben emplear en el ultrasonido para la obtención de asfaltenos de equilibrio.

Con respecto **al tiempo de centrifuga** se ha comprobado que con un tiempo de 15 minutos es más que suficiente para la separación total de los sólidos precipitados, ya que el porcentaje obtenido no varía al aumentar este tiempo. Los parámetros estructurales determinados mediante las técnicas de caracterización, tanto en FT-IR como en RMN ¹H, tampoco se ven afectados.

Con respecto a la **relación disolvente/crudo (R)** las tendencias han sido muy dispares: ha habido dos estudios en los que aumenta y otros dos en los que disminuye. De todas formas, para relaciones bajas los datos de precipitación no son muy precisos debido a la elevada viscosidad de las mezclas disolvente/crudo; sin embargo, la exactitud de los resultados mejora para elevadas relaciones de dilución. Al analizar los resultados obtenidos por FT-IR, se puede observar que, a mayores valores de R, disminuye el grado de aromaticidad y aumenta el de ramificación. Estos resultados indican que las especies más aromáticas son las primeras en precipitar y que, a elevadas diluciones, empieza a haber impedimentos estéricos para la unión de partículas de asfaltenos debido al aumento del grado de ramificación.

Con respecto al **tiempo de equilibrio** se puede afirmar que, al igual que con el tiempo de centrifugación, existe un valor crítico de tiempo de equilibrio a partir del cual no se va a precipitar un mayor número de asfaltenos. Con respecto a su estructura, se puede afirmar que un aumento del tiempo en el baño de equilibrio hace aumentar la ligeramente la ramificación y la aromaticidad.

A la hora de decidir qué **técnica de caracterización** es la más adecuada para la determinación de la estructura de los asfaltenos, se ha comprobado como la técnica de infrarrojos es la más adecuada por su menor incertidumbre, ya que la técnica de RMN ^1H presenta grandes problemas asociados a la cuantificación mediante la integración por zonas, ya que la línea base obtenida es muy inestable.

A la vista de los resultados obtenidos en el presente proyecto de investigación se proponen una serie de puntos a desarrollar en futuros trabajos en esta línea:

- Uso de más crudos para determinar la validez de las variables fijadas en el procedimiento.
- Verificación de tendencias obtenidas por otros autores en el caso de estudiar la variación del porcentaje de asfaltenos con R y el tiempo de contacto.

- Variación de los parámetros para la mejora de la señal de línea base para que los estudios de RMN ^1H se puedan usar de forma cuantitativa.

7. BIBLIOGRAFÍA:

-

[1]. Lluch Urpí, José. *Tecnología y margen del refino del petróleo*. Editorial Díaz de Santos. Instituto Superior de la Energía – Repsol. Madrid. 2008. Capítulos 2 y 3.

[2]. Delgado, José Gregorio. *Asfaltenos: composición, agregación y precipitación*. Cuaderno FIRP S369-A. Laboratorio de formulación, interfases, reología y procesos. Mérida (Venezuela). 2006.

[3]. Groenzin H., Mullins O., J. Phys. Chem. A., 103, 50 (1999),11237.

[4]. Gray, Murray R. *Upgrading Petroleum Residues and Heavy Oils*. Editorial CRC Press. New York. 1994. pp. 22-39.

[5]. Yarranton, H.; Alboudwarej, H.; Jakher R. *Investigation of Asphaltene Association with Vapour Pressure Osmometry and Interfacial Tension Measurements* Ind. Eng. Chem. Res. 39(8). 2000. pp. 2916-2924.

[6]. Hong, E.; Watkinson, P. *A study of asphaltene solubility and precipitation*. Fuel. 83. 2004. pp. 1881-1887.

- [7] Kokal, S. L.; Sayegh, S. G. *Asphaltenes: The Cholesterol of Petroleum*. Presented at the SPE Middle East Oil Show, 1985.
- [8] Creek, Jefferson L. *Freedom of action in the state of asphaltene: escape from conventional wisdom*. Energy and Fuels. 19(4). 2005, pp. 1212-1224.
- [9]. Speight, J. G. *Petroleum Asphaltenes Part 1. Asphaltenes, Resins and the Structure of Petroleum*. Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP. 59(5). 2004. pp. 467-477.
- [10] Nanoscale Structures of Asphaltene Molecule, Asphaltene Steric-Colloid and Asphaltene Micelles & Vesicles. Página web:
http://www.e-asphalt.com/ingles/viewForm_old.php?Upf=yes&Page=/datoseuropa/Asphaltene
- [11] Alayón, Mario. *Asfaltenos - Ocurrencia y floculación*. Cuaderno FIRP N° 369PP. Laboratorio de formulación, interfases, reología y procesos. Mérida (Venezuela). 2004.
- [12] Ramos Carpio, M. A. *Refino de petróleo, gas natural y petroquímica*. Publicaciones ETSII. Madrid. 1997.
- [13]. Speight, J. G. *The chemistry and technology of petroleum*. Editorial Marcel Dekker. New York. 1998.
- [14]. Yu-Feng, H.; Guo, T. *Effect of temperature and molecular weight of n-alkanes precipitants on asphaltene precipitation*. Fluid phase equilibria. 192. 2001. pp. 13-25.
- [15] Speight, J.G. *The Chemical and physical structure of petroleum: effects on recovery operations*. Journal of Petroleum Science and Technology. 22. 1999. pp. 3-15.
- [16] Mohamed, R.; Ramos, A.; Loh, H. *Aggregation behaviour of two asphaltenic fraction in aromatic solvents*. Energy and Fuels. 13. 1999. pp. 323-327.
- [19] Centeno, G.; Trejo, F.; Ancheyta, J. *Precipitación de asfaltenos del crudo Maya en un sistema a presión*. Rev. Soc. Quím Méx. 48. 2004. pp. 179-188.

- [20] Lhioreau, C.; Briant, J.; Tindy, R. Influence de la pression sur la flocculation des asphaltenes. Rev. IFP. 22. 1967. pp. 797-808.
- [21] 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. pp. 1043-1046.
- [24] Hotier, G.; Robin, M. *Effects of different diluents on heavy oil products: measurement, interpretation and forecast of asphaltene flocculation*. Rev. IFP. 38. 1983. pp. 101-120.
- [25] Andersen, S. I.; Birdi, K. S. *Influence of temperature and solvent on the precipitation of asphaltenes*. Fuel Science and Technology International. 8. 1990. pp. 593-615.
- [26] Andersen, S.I. *Effect of precipitation temperature on the composition of n-heptane asphaltenes*. Fuel Science and Technology International. 12(1). 1994. pp. 51-74.
- [27] Speight, J. G.; Moschopedis, S. E. *Chemistry of asphaltenes. Advances in chemistry series*. M. Joan Comstock series editor. Washington D. C. 1981 p. 195.
- [28] Speight J. G. *Characterization of Heavy Crude Oils and Petroleum Residues*. Presented at the International Symposium. Éditions Technip. Paris. 1984. pp. 32 – 41.
- [29] Ruiz-Morales, Y.; Mullins, O. *Caracterización de los hidrocarburos aromáticos Policíclicos en asfaltenos del petróleo mediante cálculos teóricos de transiciones electrónicas y espectroscopia óptica experimental*. Presentado en la V Reunión Mexicana de Fisicoquímica teórica. México. 2006.
- [30] Branco, V.; Mansoori, G.; de Almeida, X. L.; Park, S.; Manafi, H. *Asphaltene flocculation and collapse from petroleum fluids*. Journal of Petroleum Science and Engineering. 32. 2001. pp. 217-230.
- [31] Merino García, D.; Correra, S. *Production chemistry and flow assurance*. ENI E&P Division. Informe. 2006.

- [32] Calles, J. A.; Dufour, J.; Marugán, J.; Giménez-Aguirre, R.; Peña, J. L.; Merino-García, D. *Properties of asphaltenes precipitated with different n-alkanes. A study to assess the most representative species for modelling*. Energy and Fuels. 22(2). 2008. pp. 763-769.
- [33] Rastegari, K.; Svrcek, W. Y.; Yarranton, H. W. *Kinetics of Asphaltene Flocculation*. Ind. Eng. Chem. Res. 43 (21). 2004. 6861–6870.
- [34] Merino-Garcia, D. *Calorimetric investigations of asphaltene self-association and interaction with resins*. Tesis doctoral. Center for phase equilibria and separations. Technical University of Denmark. 2004.
- [35] Rongbao L.Zengmin S. Bailing L.*Structural analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons derived from petroleum and coal by ¹³C and ¹H-n.m.r spectroscopy*. FUEL.1988 vol. 67. P.565-569

ANEXO I

ANEXO II