

**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: Kenda Tourkmani Masri**  
**Directores: Javier Dufour Andía y José Antonio Calles Martín**  
**Colaborador: Raúl Giménez Aguirre**

JAVIER DUFOUR ANDÍA y JOSÉ ANTONIO CALLES MARTÍN, Profesores Titulares 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” constituye la memoria del Trabajo de Fin de Carrera que presenta KENDA TOURKMANI MASRI como parte de su formación para aspirar al título de Ingeniero Químico y ha sido realizado en los laboratorios del Departamento de Tecnología Química y Ambiental bajo nuestra dirección.

Fdo: JAVIER DUFOUR ANDÍA

Fdo: JOSÉ ANTONIO CALLES MARTÍN

## ÍNDICE

<b>1. RESUMEN</b> .....	2
<b>2.1 EL CRUDO DE PETRÓLEO</b> .....	4
<b>2.2 ORIGEN Y FORMACIÓN DEL CRUDO DE PETRÓLEO</b> .....	4
<b>2.3 COMPOSICIÓN DEL PETRÓLEO</b> .....	6
<b>2.4 LOS ASFALTENOS</b> .....	10
<b>2.4.1 COMPOSICIÓN Y ESTRUCTURA</b> .....	10
<b>2.4.2 PROBLEMÁTICA GENERADA POR LOS ASFALTENOS</b> .....	12
<b>2.5 PRECIPITACIÓN DE LOS ASFALTENOS: MECANISMO</b> .....	14
<b>2.6 TÉCNICAS DE PREDICCIÓN DE LA PRECIPITACIÓN DE ASFALTENOS:</b> .....	19
<b>2.7 TÉCNICAS DE PREVENCIÓN DEL DAÑO PRODUCIDO POR LA PRECIPITACIÓN DE ASFALTENOS.</b> .....	22
<b>2.8 TÉCNICAS DE REMEDIACIÓN DE LA PRECIPITACIÓN DE ASFALTENOS</b> .....	23
<b>2.9 RESINAS</b> .....	24
<b>2.10 FACTORES QUE AFECTAN A LA PRECIPITACIÓN DE LOS ASFALTENOS</b> .....	25
<b>3. OBJETIVOS</b> .....	34
<b>4. METODOLOGÍA</b> .....	35
<b>4.1 MATERIAS PRIMAS, REACTIVOS Y EQUIPOS</b> .....	35
<b>4.2 PROCEDIMIENTO</b> .....	36
<b>4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN</b> .....	39
<b>4.3.1 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)</b> .....	39
<b>4.3.2. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE PROTÓN (RMN <sup>1</sup>H)</b> .....	41
<b>5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	43
<b>6. CONCLUSIONES</b> .....	71
<b>8. BIBLIOGRAFÍA</b> .....	73
<b>9. ANEXO</b> .....	77

## 1. RESUMEN

El presente proyecto 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 las reservas de petróleos ligeros se están agotando por lo que surge la necesidad de explotar las reservas de crudos más pesados. Estos crudos pesados tienen un alto contenido de asfaltenos los cuales en determinadas condiciones provocan problemas por deposición. Se han utilizado diversos métodos tanto químicos como mecánicos para limpiarlos una vez depositados o evitar su deposición, pero estos no son muy efectivos por lo que es mejor buscar una forma de reducir su precipitación. Por ello, se realizan estudios acerca de cuales son las causas y los factores directos que motivan la precipitación y deposición de tales sustancias.

Una de las causas de mayor influencia en el proceso de la precipitación de los asfaltenos son las variaciones en las condiciones de operación, es decir, las modificaciones de presión y temperatura que el crudo experimenta durante el proceso de explotación que generan cambios de fase del crudo de líquido a sólido o a gas. Otras causas son la inyección de CO<sub>2</sub> y gas natural en las reservas de petróleo. En los laboratorios se simula esta desestabilización de los asfaltenos del crudo introduciendo una n-parafina de cadena corta que provoca la precipitación de los asfaltenos

En este proyecto se ha realizado un estudio experimental del efecto de la relación n-parafina/crudo y del tiempo en la precipitación de asfaltenos de los crudos A y B. La n-parafina empleada es n-heptano. Los datos obtenidos son datos de equilibrio útiles para su uso en modelos termodinámicos que ayudan a determinar si un yacimiento va a sufrir o no problemas debido a la deposición de asfaltenos. Una vez determinada la cantidad de asfaltenos precipitados, los sólidos se han sometido a una caracterización mediante las técnicas espectroscópicas de resonancia magnética nuclear de protón e infrarrojo por transformada de Fourier.

Los resultados muestran que para relaciones n-parafina/crudo altas, el tiempo de equilibrio apenas influye en la precipitación de asfaltenos aunque se observa un pequeño aumento de la cantidad de asfaltenos precipitados con el tiempo. Por otro lado, al aumentar la relación n-parafina/crudo, la precipitación se ve más favorecida.

En cuanto a la caracterización de los asfaltenos se observa que el aumento del tiempo de equilibrio apenas influye en la estructura de los asfaltenos obtenidos mientras que el aumento de la relación n-parafina/crudo si da lugar a un aumento en la aromaticidad de éstos.

## **2. INTRODUCCIÓN TEÓRICA.**

### **2.1 EL CRUDO DE PETRÓLEO**

El crudo de petróleo puede definirse, en función de su composición, como una mezcla compleja constituida por hidrocarburos y otros compuestos de carbono e hidrógeno difíciles de caracterizar en detalle. En cuanto a su uso, es una materia prima para todo tipo de combustibles y carburantes. Frecuentemente, contiene cantidades significativas de heteroátomos de azufre, nitrógeno, oxígeno y otras cantidades menores de metales pesados, tales como níquel y vanadio [1].

### **2.2 ORIGEN Y FORMACIÓN DEL CRUDO DE PETRÓLEO**

El petróleo se encuentra en la naturaleza en depósitos subterráneos en la corteza superior de la tierra. La composición de los crudos de petróleo varía enormemente, estando compuestos en distintos porcentajes por hidrocarburos gaseosos o “gas natural”, hidrocarburos líquidos o “petróleo” y sólidos orgánicos de alto peso molecular conocidos como “bitúmenes naturales” o “alquitranes” [2]

Se acepta generalmente como teoría más plausible de la formación de petróleo que la materia orgánica depositada en el fondo de los lagos y mares, junto con sedimentos inorgánicos, se convierte, por acción bacteriana anaeróbica y por diversas reacciones bioquímicas, en un material polimérico de alto peso molecular, rico en carbono e hidrógeno, y con bajo contenido de nitrógeno y oxígeno, denominado kerógeno, desprendiendo dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ) y ácido sulfhídrico ( $\text{SH}_2$ ) [2, 3].

Este kerógeno queda embebido y compactado por sedimentos inorgánicos, que forman las “rocas madre”. En su evolución geológica, el kerógeno es sometido a elevadas presiones y a temperaturas moderadas (del orden de los 60-170°C), favoreciendo procesos de transformaciones químicas, no biológicas (catagénesis), que conducen a la formación del petróleo y que, en su extremo, llevan a la generación de metano (gas natural) y grafito. La naturaleza de la materia orgánica originaria determina, en cada caso, las características y composición de kerógeno y de los compuestos de su descomposición, ya sea petróleo, gas natural o bitúmenes, según las circunstancias [2, 3]

A diferencia del kerógeno, que permanece formando parte de la roca madre sedimentaria donde se formó, el petróleo y otros compuestos suelen migrar impulsados por altas presiones, pasando a las rocas adyacentes de características permeables. En el curso de esta migración se produce una cierta adsorción selectiva de componentes según la naturaleza de las distintas rocas porosas que debe atravesar hasta llegar al yacimiento final. La composición del petróleo en el yacimiento no permanece inmutable. Con el transcurso del tiempo tiene lugar la maduración térmica. Esta consiste en un craqueo a baja temperatura, pero de larga duración (millones de años). Durante este periodo algunas moléculas se ciclan y aromatizan, liberando hidrógeno; otras se fisianan originando moléculas más pequeñas con mayor contenido en hidrógeno, y en paralelo tiene lugar reacciones de condensación que producen compuestos de alto peso molecular en los que se concentran el nitrógeno, el oxígeno y los metales pesados.

Durante la extracción del petróleo, el agua queda emulsionada en pequeñas gotas, que se separan difícilmente a baja temperatura debido a la gran viscosidad del petróleo. Esta agua contiene normalmente disueltas gran cantidad de sales inorgánicas, en particular cloruro sódico y magnésico.

La tesis bioquímica está soportada por:

- a) La presencia de bio-marcadores.
- b) La presencia de compuestos ópticamente activos.
- c) La abundancia preponderante de miembros con número impar de átomos de carbono en las parafinas lineales de cadena larga ( $> C_{23}$ ).
- d) La discrepancia entre las concentraciones reales de compuestos y las correspondientes al equilibrio, que demuestra el origen a baja temperatura por la falta de equilibrio termodinámico.
- e) La relación existente entre los yacimientos de petróleo y las rocas sedimentarias, formadas en un ambiente acuoso.

Existe una segunda teoría, inorgánica, que explica el origen de estos hidrocarburos gracias a la combinación de elementos químicos como el carbono y el hidrógeno sometidos a altas temperaturas y presiones, ubicados en capas muy profundas de la tierra.

Este origen abiógeno considera que las sustancias inorgánicas, mediante transformaciones químicas, forman el petróleo. Pero se sabe que el petróleo está compuesto por sustancias

orgánicas. El problema que se plantea pues, es saber que transformaciones dan lugar a materia orgánica a partir de materia inorgánica.

En el interior del manto de la Tierra, el carbón puede existir como moléculas de hidrocarburo, principalmente metano y carbón en estado elemental, dióxido de carbono y carbonatos. La hipótesis abiótica considera que una gran cantidad de hidrocarburos hallados en el petróleo pueden ser generados por procesos abiogénicos y estos hidrocarburos pueden emigrar fuera del manto a la corteza terrestre hasta escapar a la superficie o permanecer atrapados por estratos impermeables, formando yacimientos de petróleo.

Las teorías abiogénicas rechazan la suposición de los biomarcadores, que son indicativos del origen biológico del petróleo.

### **2.3 COMPOSICIÓN DEL PETRÓLEO**

Dependiendo de su origen, la composición del petróleo varía viéndose esto reflejado en los porcentajes en peso de los componentes principales y compuestos químicos que lo forman.

Los elementos principales son el carbono (84 a 87% en peso) y el hidrógeno (11 a 14% en peso). También se compone de azufre (hasta un 8% en peso), nitrógeno (hasta un 1,6% en peso), oxígeno (hasta un 1,8% en peso) y metales pesados, en concreto níquel y vanadio que se encuentran en una cantidad superior a 1000 ppm, siendo este valor la suma de ambos.

Estos elementos forman una gran variedad de compuestos orgánicos, por lo que hacer una descripción de la composición del petróleo resulta complejo. Como solución a este problema el petróleo se describe mediante análisis SARA. Es un análisis cromatográfico del crudo previamente desasfaltado y determina la composición atendiendo a cuatro clases de compuestos: hidrocarburos saturados, hidrocarburos aromáticos, resinas y asfaltenos.



En la Figura 1 se resume de forma esquemática el análisis SARA [2, 3].



*Figura 1: Procedimiento de separación de fracciones pesadas para análisis SARA (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos)*

#### *Propiedades físicas de los crudos.*

Una forma de detectar rápidamente si hay problemas durante la carga, transporte, descarga, almacenamiento y procesado (o refino) del crudo es fijarse en determinadas propiedades físicas. También indican si hay cambios considerables en la calidad del crudo con respecto a cargamentos anteriores.

Nos son muchas las propiedades físicas que diferencian unos crudos de petróleo de otros. A continuación se describen las más importantes:

#### **Densidad API.**

Magnitud relacionada de forma inversamente proporcional con la densidad del crudo. Se expresa en grados API y es un primer indicativo de la calidad del mismo. La escala de densidad °API varía de modo inverso a la densidad relativa. Un número más alto de °API corresponde a un peso específico más bajo, lo que corresponde a un crudo más ligero. De lo contrario, un valor de °API del crudo bajo, indica que el crudo es pesado y por lo tanto difícil de extraer y

procesar. Esto es importante desde el punto de vista económico ya que la cotización del crudo se determina teniendo en cuenta las variaciones en el peso específico real. Los crudos ligeros son más caros, ya que se obtienen mayores rendimientos a los productos de mayor valorización económica [4, 5].

Los crudos se clasifican en función de la densidad de acuerdo con la propuesta de la “Comisión de Programas Científicos del Congreso Mundial del Petróleo” en tres grupos:

- Crudos ligeros: Son los que tienen °API mayor de 31,1 ( $<0,870 \text{ g/cm}^3$ ).
- Crudos medios: cuando la densidad API se encuentra comprendida entre 22,3 y 31,1 °API ( $0,920\text{-}0,870 \text{ g/cm}^3$ )
- Crudos pesados: con una densidad API entre 10 y 22,3 °API.

### **Contenido en azufre**

La determinación del contenido de azufre en un crudo es muy importante, ya que dadas las restricciones actuales en contaminación ambiental, el contenido en el mismo en los productos es crítico. La utilización de crudos de alto contenido en azufre en las refinerías exige la instalación de unidades de proceso de alto coste operativo (desulfuradoras) para alcanzar los niveles de contenido en azufre requeridos en los productos. Por otro lado, los compuestos de azufre en el crudo de petróleo pueden ser corrosivos [2, 4].

Según el contenido de azufre los crudos pueden clasificarse en:

- Crudos de bajo azufre: cuando el contenido es inferior a 0,5%.
- Crudos de azufre medio: cuando el contenido se encuentra entre 0,5 – 2%.
- Crudos de alto azufre: cuando el contenido en el mismo supera el 2%.

### **Presión de vapor**

Permiten estimar el contenido de hidrocarburos ligeros. Su valor es el resultante de las distintas presiones de vapor de las fracciones que forman el crudo de petróleo. Mide la tendencia del crudo a vaporizarse debido a la presión ejercida por las moléculas del líquido en su superficie libre. Este dato es importante también para el diseño de los tanques de almacenamiento [4].

### **Punto de congelación y de vertido**

Es la menor temperatura a la cual el crudo, sometido a enfriamiento, fluye. Por debajo de ella la cantidad de parafinas precipitadas y el tamaño de los cristales de parafina en el producto impiden el movimiento del crudo. Las parafinas sólidas crean problemas en el transporte y manipulación del crudo y originan depósitos en los tanques de almacenamiento [5].

### **Viscosidad**

Se mide para calcular las pérdidas de carga en los oleoductos, tuberías y conducciones de la refinería, así como para determinar las condiciones de bombeo y transporte del crudo. Las medidas se toman a varias temperaturas ya que la viscosidad varía mucho en función de esta aumentando a medida que disminuye la temperatura [4].

### **Factor de caracterización o $K_{UOP}$**

Existe una relación entre la temperatura de ebullición de un componente puro, su densidad y su relación H/C. Esta relación viene expresada por la ecuación:

$$K_{UOP} = \frac{(1.8 \cdot T_{eb})^{\frac{1}{3}}}{S} \quad [\text{Ec. 1}]$$

Siendo  $T_{eb}$  la temperatura de ebullición del componente puro en grados Kelvin y S la gravedad específica estándar (15.6°C/15.6°C) [5].

En la tabla 1 se recogen los valores de este factor para cada familia de compuestos.

*Tabla 1: Valores de  $K_{UOP}$*

<b>K</b>	<b>TIPO DE HIDROCARBURO</b>
13	Parafinas e Isoparafinas
12	Mixtos de cadena equivalente
11	Nafienos o aromáticos ligeramente sustituidos
10	Aromáticos puros

## 2.4 ASFALTENOS

Los asfaltenos pueden describirse desde el punto de vista de su solubilidad y desde el punto de vista molecular que está relacionado con la estructura y del que se hablará en el siguiente punto.

En cuanto a la solubilidad, los asfaltenos se consideran la fracción más polar del petróleo, insoluble en n-pentano ó n-heptano ó soluble en benceno y tolueno [7, 8, 9].

La apariencia de los asfaltenos después de someterlos a los efectos del n-pentano o el n-heptano es la de partículas sólidas, amorfas, de apariencia fina como polvo. Su color abarca desde el negro hasta el marrón oscuro, y se obtienen a partir del petróleo crudo, residuos del petróleo o materiales bituminosos. Además de ser solubles en tolueno lo son también en otros disolventes como disulfuro de carbono y cloroformo (u otros solventes halogenados), no tienen un punto de fusión definido y, usualmente, espuman y se expanden cuando se calientan. Normalmente tienen un peso molecular aparente alto, desde 1000 hasta 2000 g/mol. El hecho de que el peso molecular tenga estos valores tan altos puede indicar la presencia del fenómeno de asociación intermolecular [5, 6].

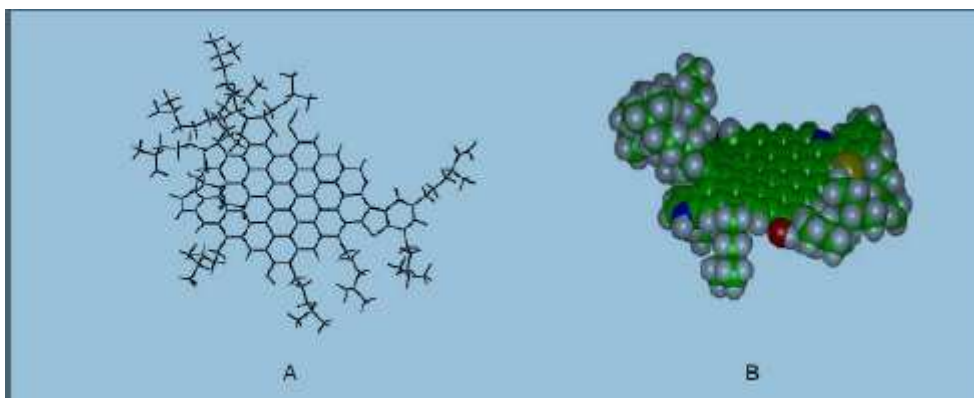
### 2.4.1 COMPOSICIÓN Y ESTRUCTURA

La definición de los asfaltenos en función de la solubilidad, más que como una clase química, los ha vuelto más difíciles de estudiar que los componentes más livianos del crudo de petróleo. Los componentes más ligeros de los hidrocarburos, saturados y algunos aromáticos, poseen estructuras químicas definidas de estudio más sencillo. No obstante, los componentes más pesados, los asfaltenos y sus compuestos relacionados, las resinas, a menudo han sido englobados como residuos y su estructura química ha tardado en determinarse. No existe una estructura exacta de asfaltenos todavía, sino modelos de estructuras, ya que son una familia muy amplia y variada.

A diferencia de la composición de hidrógeno y carbono la proporción de heteroelementos varía notablemente. Su estructura química se basa principalmente en carbono (70-80% en peso) e hidrógeno (8-10% en peso), además de heteroátomos de azufre (0,3-10,3% en peso), nitrógeno (0,6-3,3 en peso) y oxígeno (0,3-4,9% en peso). Además, contienen en menor proporción níquel y vanadio, encontrándose concentrados en ellos el 90% de los metales pesados presentes en los crudos [10].

Existen diferentes modelos de estructura de los asfaltenos, que coinciden en que los asfaltenos son un sistema de estructuras de núcleo aromático y cadenas laterales alifáticas de 100 a 300 átomos de carbono, con sustituyentes alquilo y azufre, nitrógeno y oxígeno unidos mediante enlace covalente conformando estructuras heterocíclicas. La molécula de asfalteno está formada por varias láminas paralelas que se mantienen juntas por fuerzas fisico-químicas [11].

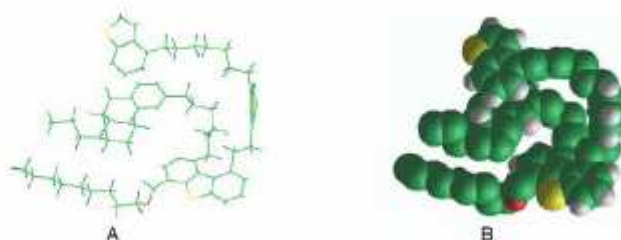
En cambio, según el modelo propuesto por Speight y Moschopedis los asfaltenos se representan como sistemas de 6 a 20 o más estructuras aromáticas condensadas, enlazadas mediante cadenas alifáticas.[11] Estos asfaltenos pertenecen a los denominados “tipo continente”. Este modelo asfalténico consiste en una región aromática central con algunos heteroátomos y cadenas laterales como se muestra en la Figura 2 [12].



*Figura 2: a) Vista perpendicular del esqueleto de un asfalteno de modelo estructural tipo continente b) Vista lateral de la disposición espacial de la misma estructura.*

En comparación con este modelo, el de Strausz y Murgich difiere en un factor muy importante: en lugar de mostrar los asfaltenos como un sistema de numerosas estructuras aromáticas condensadas y heterocíclicas, estos proponen que los asfaltenos son pequeñas unidades de este tipo con un bajo desarrollo de condensación y enlazados mediante cadenas alifáticas, con una longitud que varía entre 4 y 16 ó más átomos de carbono; estas estructuras se unen a carbonos aromáticos que se encuentran incluidos en anillos aromáticos [11]. Los átomos de nitrógeno, azufre y oxígeno se incorporan en la estructura como constituyentes internos y grupos funcionales. Esta es la estructura llamada “archipiélago”. Aquí las cadenas laterales actúan como puentes entre regiones aromáticas de manera que las moléculas poseen estructuras complejas en solución. Pueden formar agregados que no son posibles en las estructuras tipo

continente. Son capaces de formar agregados planos mientras que los de tipo continente solo pueden agregarse en forma de columna [12]. En la Figura 3 aparece representada este tipo de estructura.



*Figura 3: a) Vista perpendicular del esqueleto de un asfalteno de modelo estructural tipo archipiélago b) Vista lateral de la disposición espacial de la misma estructura.*

#### **2.4.2 PROBLEMÁTICA GENERADA POR LOS ASFALTENOS**

Actualmente, las reservas de petróleos ligeros se están agotando por lo que surge la necesidad de explotar las reservas de crudos pesados. Estos tienen un alto contenido de asfaltenos los cuales en determinadas condiciones provocan problemas por deposición. Se han utilizado diversos métodos tanto físicos como mecánicos para limpiar los asfaltenos, pero estos no son muy efectivos, por lo que es mejor buscar una forma de reducir la precipitación de los asfaltenos para mejorar la producción y evitar problemas durante la misma. Para ello, se realizan estudios acerca de cuales son las causas y los factores directos que motivan la precipitación y deposición de tales sustancias.

El fenómeno de precipitación de asfaltenos se manifiesta en mayor o menor grado en los aspectos asociados a la producción, transporte y procesado de petróleo y, en algunos casos, puede dar lugar a un verdadero problema, ya que puede ocasionar daños por taponamiento de pozos y equipos, bloqueo de líneas de transporte, y taponamiento de columnas de separación y desactivación de catalizadores [11].

La eliminación o reducción de los asfaltenos precipitados puede llegar a costar aproximadamente 0,5 millones de dólares para un sistema de tuberías en tierra o 3 millones de dólares para un sistema de tuberías que se encuentre bajo el agua. Estos costes son aproximados y no tienen en cuenta las pérdidas de producción son del orden de 1,200.000 dólares por día referidos al año 2005 [14].

Es posible clasificar los problemas asociados a los asfaltenos en función de su relación con 3 etapas de tratamiento de crudos:

1. Extracción
2. Transporte
3. Refino

Con respecto a la extracción, los asfaltenos tienen una gran capacidad de bloquear los espacios porosos de los depósitos, provocando una reducción de la permeabilidad y una considerable disminución del flujo de crudo.

En el transporte de petróleo a través de tuberías y equipos metálicos, estos compuestos podrían precipitar por la presencia de iones férricos en combinación con condiciones ácidas, provocando así la formación de lo que se conoce como “lodo asfáltico” que deposita en conductos bloqueándolos y obstruyendo el flujo libre de crudo. Cuando estos lodos aparecen, se aplican disolventes como tolueno o xileno para disolverlos. Esto aumenta los costes de producción y genera residuos de gran grado de toxicidad [15].

Los asfaltenos afectan al refino del crudo de petróleo disminuyendo la eliminación de azufre por desactivación del catalizador. Existen dos causas de desactivación del catalizador que son la deposición de metales y formación de coque. Se sabe que los asfaltenos por descomposición térmica dan lugar a la formación de coque. Los asfaltenos a alta temperatura sufren la termólisis de los enlaces térmicamente inestables dando lugar a especies reactivas. Estas especies reaccionan unas con otras (reacciones de condensación) para formar coque. La reacción inicial de la coquización del petróleo debido a la descomposición térmica de los asfaltenos comienza con la termólisis de los sistemas alquil aromáticos produciéndose especies volátiles (parafinas, olefinas) y no volátiles (aromáticas). También se sabe que los compuestos de nitrógeno no solo se concentran en el coque sino que contribuyen al desarrollo de la termólisis.

Las reacciones secundarias son la aromatización de compuestos nafténicos y condensación de anillos aromáticos que llevan a la formación del coque. El coque se deposita en los centros activos del catalizador y de esta forma lo desactiva [10].

Además, debe recordarse que los asfaltenos concentran las especies metálicas que se pueden depositar en los poros del catalizador contribuyendo a su desactivación.

Todo esto conlleva una reducción de los beneficios económicos de las empresas petrolíferas ya que, un crudo con un alto contenido en asfaltenos (18-22%), se considera un producto pesado y de baja calidad. Como esto representa una mayor dificultad en su extracción y refino, es evidente que el beneficio económico disminuye [14].

Para prevenir toda esta problemática, se realizan análisis en laboratorio y modelos de simulación para predecir las condiciones bajo las cuales precipitarán los asfaltenos en la producción. Luego se examinan técnicas de prevención y remediación si son necesarias.

## **2.5 PRECIPITACIÓN DE LOS ASFALTENOS: MECANISMO**

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

La primera considera que los asfaltenos se encuentran disueltos en el crudo en estado completamente líquido. En este caso la precipitación de los asfaltenos depende de las condiciones termodinámicas de temperatura, presión y composición [20]. Se considera la precipitación de asfaltenos es un proceso termodinámicamente reversible [22, 23].

La segunda considera a los asfaltenos partículas sólidas en suspensión coloidal en el crudo estabilizados por moléculas de resinas. Según esta teoría el proceso de precipitación se considera lógicamente irreversible. Esta particular aproximación emplea métodos que describen la precipitación de los asfaltenos como coloides. La precipitación ocurre como consecuencia de perturbaciones del equilibrio de las fuerzas estabilizadoras [18].

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

Se han propuesto dos modelos basados en la mecánica estadística de las partículas (monómeros y polímeros) disueltos o en suspensión en el crudo [10, 20]. Mediante una combinación de los



dos modelos se pueden predecir los problemas de interacción entre la fracción malténica y los asfaltenos que pueden ocurrir en la producción y procesado del crudo [21].

Los principios termodinámicos de mezclas multicomponentes y equilibrio de fases, la teoría de mezclas continuas, la teoría de mecánica estadística de disoluciones de monómeros y polímeros, la teoría cinética de agregación fractal son utilizadas para predecir y analizar el umbral y la cantidad de deposición orgánica de crudos de petróleo. A continuación se describe cada uno de estos modelos.

### Termodinámica continua (CT)

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

Para el cálculo del equilibrio de fases se tiene que cumplir la condición de equilibrio químico. Esto quiere decir que el potencial químico de cada fracción orgánica pesada en la fase líquida,  $\mu^L$ , debe ser igual a su potencial químico en la fase sólida,  $\mu^S$  [22, 23].

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

### Modelo estérico coloidal (SC)

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

La estabilidad de esta suspensión se considera una función de la concentración de resina en disolución, de la fracción de poros de la superficie del asfalteno ocupada por moléculas de resina y las condiciones de equilibrio entre las resinas que se encuentran en la superficie y las que están en la disolución [18, 24].

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

$$\mu_{\text{resina}}^{\text{asfalteno}} = \mu_{\text{resina}}^{\text{crudo}} \text{ [Ec. 3]}$$

El modelo SC requiere:

- Cálculo del potencial químico de la resina basado en la teoría estadística mecánica de disoluciones poliméricas.
- Estudios relacionados con la adsorción de la resina en la superficie de los asfaltenos y medición de las constantes de Langmuir.
- Cálculo de las corrientes de potencia generadas durante el flujo de partículas asfalténicas cargadas.
- Desarrollo y uso de los modelos de agregación y coloidal para la estimación de la cantidad de asfaltenos que se agregarán o flocularán irreversiblemente [10].

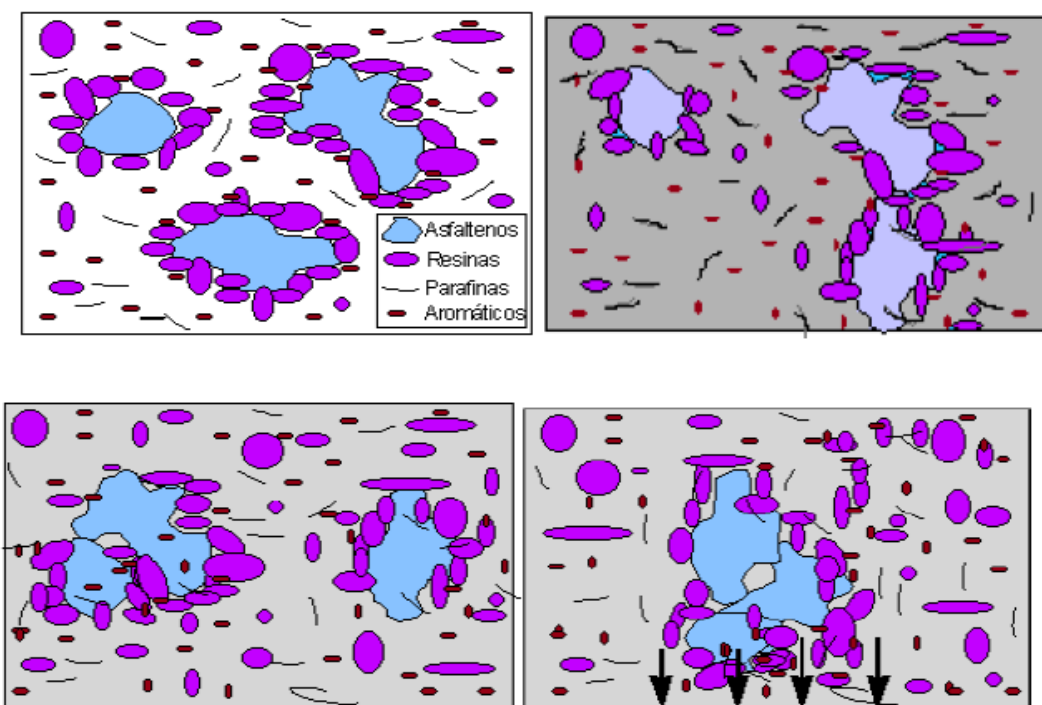
La cantidad de resinas adsorbidas es, en primer lugar, función de su concentración en la fase líquida de forma que, para un sistema dado, un cambio en la concentración de resinas en el crudo provocará que la cantidad de resinas en la superficie también varíe, pudiéndose originar la precipitación de los asfaltenos a los que aíslan [20].

#### Agregación fractal (FA)

El modelo FA es capaz de describir diversas situaciones, como la deposición orgánica, el mecanismo de crecimiento de agregados de compuestos orgánicos pesados, los aspectos geométricos de los agregados, la distribución por tamaños de materiales orgánicos precipitados y la solubilidad de materiales orgánicos pesados en petróleo bajo la influencia de disolventes miscibles. El grado de solubilidad de los asfaltenos en el crudo depende del efecto peptizador de las resinas con respecto a los asfaltenos así como de la concentración de resina en la disolución. Se cree que los asfaltenos se encuentran en suspensión coloidal en el petróleo y recubiertos por las resinas formando una partícula coloidal denominada micela. Las resinas son las responsables

de mantener separados a los asfaltenos permaneciendo el sistema estable, debido a que la fuerza de repulsión electrostática es mayor que la fuerza de atracción de Van der Waals. Los asfaltenos precipitarían en condiciones normales, de no ser por la presencia de esta capa estabilizante de resinas que los rodea [10, 20].

Esta micela tiene un carácter menos aromático que el asfalteno y cuando se le añade al crudo un disolvente orgánico parafínico como el n-heptano, por ejemplo, este provoca un cambio en la concentración de moléculas de resina. El n-heptano diluye la cubierta micelar ocasionando la precipitación de los asfaltenos ya que algunas resinas abandonan la micela, alterando la estabilidad de las partículas asfálticas suspendidas en el crudo y causando la debilitación de las fuerzas repulsivas. Esto conduce a una interacción mutua entre moléculas de asfaltenos libres de resina que quedarán pegadas formando un cúmulo asfáltico que podrá unirse a otras partículas individuales o a agregados asfálticos presentes en el crudo produciéndose lo que se conoce como agregación, pudiendo ocasionar su precipitación en el seno del crudo [18, 24] [Figura 4].



*Figura 4: Fenómeno de agregación y deposición de los asfaltenos.*

La precipitación de estas moléculas también depende de la estabilidad coloidal entre la fase dispersa (asfaltenos y resinas) y la fase continua (maltenos), puesto que según esta teoría se acepta el hecho de que el petróleo constituye un sistema coloidal conformado por multiplicidad de componentes [25].

El poder solvente de las resinas determina la estabilidad de los asfaltenos en el crudo ya que estas poseen estructuras similares a la de los asfaltenos, pero tienen un menor tamaño y una proporción mayor de cadenas parafínicas-anillos aromáticos [18, 20].

Las propiedades peptizadoras de las resinas están estrechamente relacionadas con las propiedades superficiales de las partículas asfalténicas. Debido a estas propiedades superficiales, un aumento en la superficie requerirá el empleo de cierta energía. Esta se denomina energía libre superficial. Puesto que la superficie de los asfaltenos se encuentra en un estado de mayor energía libre con respecto a la de la solución en la que se encuentran (el petróleo), existe una tendencia espontánea de los asfaltenos a reducir su superficie al valor mínimo. De hecho, todos los sistemas coloidales tienden a la floculación espontánea y a la precipitación, excepto que esto se prevenga mediante factores estabilizadores [26]. El proceso de floculación, afectado por la colisión de partículas, está asistido por el desplazamiento térmico de moléculas del medio de dispersión.

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

- El papel que desempeña la concentración de resina en el mecanismo de precipitación, así como su efecto en el proceso de agregación coloidal de las partículas orgánicas pesadas bajo la influencia de disolventes miscibles.
- La distribución de tamaños de crecimiento de las agrupaciones de partículas orgánicas pesadas empleando la teoría cinética de agregación.
- Determinación del umbral de precipitación de estos compuestos orgánicos pesados, distribución por tamaños y compuestos orgánicos pesados precipitados y que permanecen disueltos bajo cambios de presión, temperatura y composición [10].

## 2.6 TÉCNICAS DE PREDICCIÓN DE LA PRECIPITACIÓN DE ASFALTENOS:

### *Modelos de predicción de la precipitación de los asfaltenos*

Los experimentos de laboratorio para la determinación de la curva de precipitación de los asfaltenos normalmente se realizan en condiciones distintas a las del yacimiento. Para comprender mejor el comportamiento de los asfaltenos a través de todo el rango de condiciones por las cuales pasará el fluido en su trayecto hasta la superficie, se han desarrollado modelos que intentan reflejar las observaciones experimentales acerca de la precipitación de los asfaltenos.

Estos modelos pueden dividirse en cuatro grupos:

1. *Modelos de solubilidad*: son los más comúnmente aplicados para predecir la precipitación de asfaltenos. El primer modelo se estableció en 1984 y emplea un enfoque termodinámico para describir la estabilidad de los asfaltenos en términos de equilibrio reversible de la solución. Desde entonces numerosos investigadores han realizado mejoras [16].
2. *Modelos de sólidos*: tratan el asfalteno durante el proceso de precipitación como un solo componente en estado sólido. Un modelo de sólidos asume que los cortes de petróleo pueden dividirse en sustancias precipitadas y no precipitadas, siendo las primeras los asfaltenos. Este modelo es fácil de implementar, pero requiere datos experimentales para determinar los parámetros clave. En otro modelo de sólidos los asfaltenos se tratan como un pseudocomponente aglomerado y todo lo demás se considera solvente [17].
3. *Modelos coloidales*: se basan en la termodinámica estadística y en la ciencia coloidal. En el primero de esos modelos se asumió que los asfaltenos existen en el petróleo como partículas sólidas en suspensión coloidal, estabilizadas por las resinas adsorbidas en su superficie [18].
4. *Modelo de ecuaciones de estado (EOS)*: este modelo propone que los asfaltenos existen fundamentalmente como monómeros en el petróleo crudo y como agregados en la fase de precipitación. La asociación de asfaltenos es lo que conduce a su precipitación, el proceso de precipitación de los asfaltenos es termodinámicamente reversible y la fase precipitada de asfaltenos es pseudolíquida [14].

De estos modelos se ha hablado con más detalle en el punto 2.5.

### ***Determinación del umbral de precipitación***

Consiste en la adición secuencial de un precipitante de asfaltenos sobre el crudo. Varios estudios realizados indican que un crudo es estable en relación a la precipitación de asfaltenos cuando presenta un umbral superior a 2 mL de n-C7 por gramo de crudo mientras que los crudos con un umbral menor de 1 mL de n-C7 por gramo de crudo tienden a la deposición de asfaltenos. Un umbral elevado indica que el crudo es estable a pesar de que el contenido de asfaltenos puede ser alto y que no se esperan problemas de deposición de los asfaltenos. Por el contrario, los crudos que poseen un umbral bajo, presentan serios problemas en relación a la precipitación y deposición de asfaltenos que se ven reflejados en las operaciones de producción haciendo necesaria la inyección de inhibidores y manteniendo así un nivel adecuado de producción.

El umbral de precipitación es un parámetro muy útil para una evaluación preliminar de la precipitación de asfaltenos de un crudo [10].

### ***Índice de estabilidad***

El índice de estabilidad del crudo se obtiene a partir del análisis de determinación del umbral de precipitación. Se mide en laboratorio o en el yacimiento como la facilidad de separación de los asfaltenos contenidos en la fase soluble en tolueno del crudo por la adición de n-heptano. Esto se mide como un número de separación (%) y con este número se determina el índice de estabilidad del crudo [19]

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

El procedimiento de medida es el siguiente:

1. Se diluyen 15 mL de crudo en tolueno en una relación volumétrica que se encuentra tabulada en función del crudo a diluir en un bote de cristal con tapa de 250 mL. Esta mezcla se agita vigorosamente. Se introduce en la mezcla un imán y se coloca en un agitador magnético y se agita durante un tiempo de 1 a 3 horas.
2. Se enciende el aparato de medida. Este aparato es un dispositivo de barrido óptico que mide la transmitancia cada 0.04 mm. Durante la medida, el intervalo de tiempo entre cada barrido debe ser de 60 segundos a 15 minutos.
3. Mediante una probeta se trasvasan 23 mL de n-C<sub>7</sub> a un bote de cristal. A esto se le añade con una pipeta 2 mL de la mezcla crudo/tolueno preparada en el primer paso y se agita con fuerza durante 6 segundos.
4. Con una pipeta se introducen 7 mL de la mezcla crudo-heptano-tolueno, se introducen en un vial de cristal y se cierra la tapa.
5. Inmediatamente se coloca el vial cerrado en el instrumento de medida a temperatura ambiente y se comienza a medir la transmitancia.
6. Una vez terminada la medición se retira el vial del dispositivo óptico de barrido y se limpia con tolueno bajo una campana extractora.

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

$$\text{Número de separación} = \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(X_i - X_T)^2}{n-1}} \quad [\text{Ec. 4}]$$

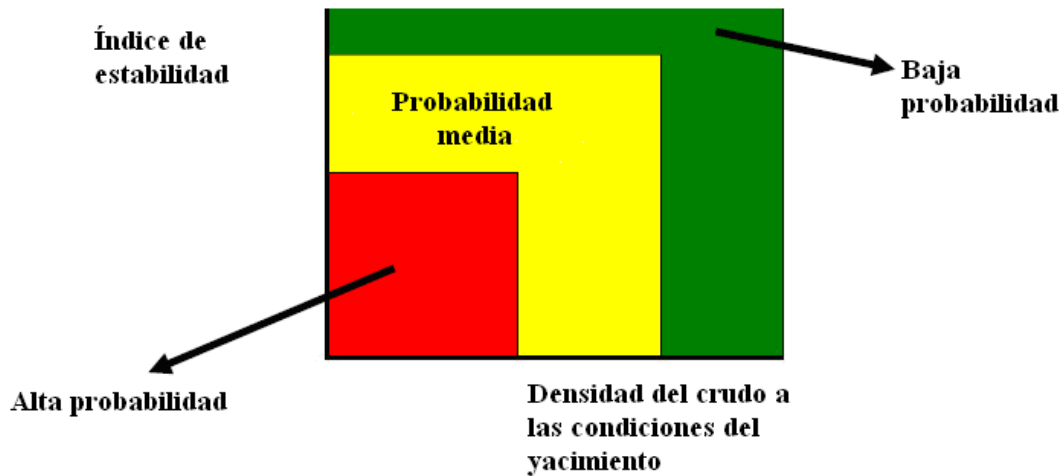
Donde:

$X_i$  es la transmitancia media cada 60 segundos.

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

$n$  es el número de medidas tomadas.

La Figura 5 muestra la probabilidad de precipitación de los asfaltenos de un crudo en función del índice de estabilidad.



*Figura 5: Índice de estabilidad vs. Densidad del crudo en las condiciones reales del pozo.*

## **2.7 TÉCNICAS DE PREVENCIÓN DEL DAÑO PRODUCIDO POR LA PRECIPITACIÓN DE ASFALTENOS.**

Los asfaltenos pueden precipitar en cualquier lugar del sistema de producción pero, quizás, el área más perjudicial es la cercana al pozo, donde es difícil acceder a los poros obstruidos por los asfaltenos para efectuar las operaciones de remediación.

Los tratamientos convencionales con inhibidores de la floculación de los asfaltenos implican procesos de intervención periódicos como la reinyección de disolventes o la inyección continua de aditivos en el pozo. Estos métodos son efectivos para prevenir la aglomeración y precipitación de los asfaltenos en las líneas de flujo, pero no protegen de la formación en la etapa de producción.

Se puede prevenir la precipitación evitando grandes pérdidas de carga en los conductos, optimizando tanto el flujo de crudo como el diseño de las tuberías. También se debe evitar que el crudo se mezcle con otros fluidos (agua por ejemplo) o que el tiempo de almacenamiento sea elevado [14].



## 2.8 TÉCNICAS DE REMEDIACIÓN DE LA PRECIPITACIÓN DE ASFALTENOS

Implican el uso de aditivos, disolventes o métodos mecánicos. Los aditivos suelen ser principalmente moléculas anfifílicas u organo-metálicas. La Tabla 2 muestra la composición de los aditivos empleados en la remediación de precipitación de asfaltenos.

*Tabla 2: Composición de los aditivos empleados en remediación de precipitación de asfaltenos*

<b>Grupos funcionales</b>
-COO (X)
-NH (R)
-SO <sub>3</sub> H
-OH

<b>Esqueleto</b>
Alifático
Alquil-aromático

Normalmente, son tensioactivos de bajo peso molecular o polímeros agregados que tienen dos partes: la parte estabilizante, que se extiende en el medio y evita el contacto entre dos moléculas de asfalto, y la parte llamada “ancla” que interacciona con el asfalto fijándose en su superficie [Figura 6].



*Figura 6: Estructura típica de los aditivos.*

Los disolventes son efectivos a condiciones ambiente. Los disolventes más comunes son los hidrocarburos ligeros aromáticos (tolueno, xileno) y cortes de petróleo que contengan estos compuestos (keroseno).

Los métodos mecánicos son el denominado “pigging” y los métodos de ultrasonido que sirven para limpiar los depósitos de asfaltenos producidos durante el transporte [12].

El “pigging” es un método de limpieza de líneas basado en la utilización de dispositivos de inspección de tuberías llamados “pigs” (Pipeline Inspection Gauges) que permiten la limpieza de las tuberías sin interrumpir la producción. El sistema está compuesto además por una estación de envío y otra de recepción. El pig se introduce en un dispositivo de lanzamiento que tiene forma de embudo y se cierra. Después se introduce en la tubería y la presión del fluido que pasa a través de la línea es la que hace que este dispositivo se desplace hasta que llega a la estación receptora. Durante este desplazamiento arrastra el producto depositado en la tubería.

## **2.9 RESINAS**

Existen dos definiciones de resinas. La primera define las resinas como los componentes que precipitan por la adición de propano, pero no por la adición de n-heptano. Las resinas son solubles en alcanos con relativamente elevado peso molecular e insolubles e alcanos de bajo peso molecular.

Las resinas son oscuras, semisólidas, muy adhesivas, de peso molecular alto, y su composición depende del precipitante empleado. El papel de las resinas en la solvatación de asfaltenos (peptización) ha sido considerado desde hace mucho tiempo. El mecanismo consiste en la solvatación del asfalteno mediante la resina mejorando su solubilidad por la interacción con los grupos aromáticos y polares, y de esta manera inhibiendo la precipitación de los mismos.

Con respecto a la cantidad de resina necesaria para inhibir la floculación de asfaltenos, se han desarrollado varias investigaciones en las cuales se determina una relación resina asfalteno óptima, permitiendo de esta forma para cada crudo en particular cuantificar la cantidad de resina a utilizar para inhibir la floculación.

La idea de que las resinas en el crudo actúan como agentes estabilizantes de asfaltenos ha sido tema de estudio en muchos artículos. El concepto de que, en algunos casos, las resinas pueden ser obtenidas de uno o varios crudos y luego ser usadas para estabilizar asfaltenos de otros crudos, no está universalmente aceptado [27].

Estudios realizados recientemente en el Laboratorio FIRP (Laboratorio de Fenómenos Interfaciales y Recuperación de Petróleo) han demostrado que la adición de resinas de crudos exógenos a otros crudos, pueden tanto retardar como acelerar el proceso de precipitación de los asfaltenos. Estos resultados permiten asegurar que la compatibilidad entre las resinas y los asfaltenos es el factor primordial en el proceso de precipitación de éstos [28].

## **2.10 FACTORES QUE AFECTAN A LA PRECIPITACIÓN DE LOS ASFALTENOS**

Una de las causas de mayor influencia en el proceso de la precipitación de los asfaltenos es la variación en las condiciones de operación, es decir, la modificación de presión y temperatura que el crudo experimenta y que generan cambios de fase del crudo de líquido a sólido o a gas, lo que provoca la precipitación de las partículas de mayor peso molecular (los asfaltenos).

La agregación de asfaltenos depende de la composición del petróleo y de las condiciones de presión y temperatura a las que se encuentra el crudo. Cualquier variación en estos parámetros provocará la inestabilidad del sistema, dando lugar a la agregación de asfaltenos y a la formación de un material insoluble en el crudo líquido.

El contenido y la composición de los asfaltenos, depende, principalmente, de las siguientes variables:

- Variables a tener en cuenta en el laboratorio:

- 1.a Tipo de disolvente
- 2.a Relación disolvente/carga
- 3.a Tiempo de contacto

- Variables a tener en cuenta en campo:

- 1.b Temperatura
- 2.b Presión
- 3.b Naturaleza del crudo

### 1.a Tipo de disolvente

La precipitación de asfaltenos puede realizarse en laboratorio por medio de la adición de hidrocarburos parafínicos de bajo peso molecular. La variación en el tipo de disolvente puede causar cambios significativos en la precipitación y caracterización de asfaltenos. La capacidad del disolvente para precipitar asfaltenos se incrementa en el siguiente orden:

Olefina Terminal < n-parafina < iso-parafina

Esta diferencia está relacionada con el poder solvatante del disolvente. En el caso de los disolventes parafínicos éstos tienden a autoasociarse lo que disminuye su poder de solvatación. Los disolventes aromáticos en cambio no se asocian [5].

Otro aspecto a tener en cuenta es que la concentración de los asfaltenos se ve influenciada por el número de carbonos del disolvente de manera que, a medida que aumenta el número de carbonos de la n-parafina, la concentración de asfaltenos obtenida es menor.

En la Figura 7 se observa la influencia del número de carbonos del disolvente en la precipitación de asfaltenos. Realizando una comparación entre el porcentaje en peso de insolubles obtenido con diferentes disolventes se puede observar que el porcentaje de asfaltenos precipitados con n-C<sub>5</sub> duplica la obtenida con n-C<sub>7</sub>. La forma de la curva se debe al descenso del poder precipitante de los n-alcanos con el aumento del número de carbonos. A partir de n-C<sub>7</sub>, la cantidad de asfaltenos se mantiene prácticamente inalterada, por lo que es el disolvente más comúnmente usado en la precipitación de asfaltenos.

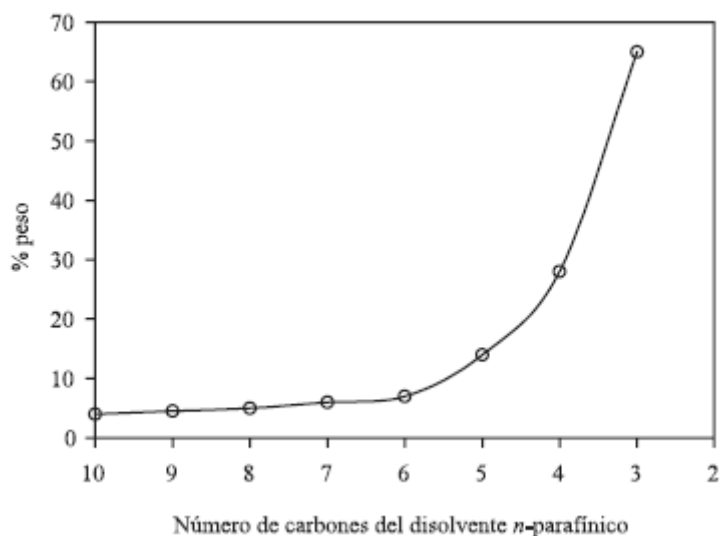


Figura 7: Influencia de la *n*-parafina empleada en la precipitación de asfaltenos

Pero el disolvente no sólo afecta a la concentración, sino también a las propiedades de los asfaltenos. Si se usa *n*-heptano los asfaltenos son de mayor peso molecular y polaridad, mientras que con *n*-pentano son menos polares y de peso molecular más bajo, aunque la cantidad de asfaltenos precipitada con *n*-pentano sea mayor que empleando *n*-heptano. En la Figura 8 se muestran gráficamente las características de las fracciones asfálticas de *n*-C<sub>5</sub> (precipitados con *n*-pentano) y C<sub>7</sub> (precipitados con *n*-heptano) en relación a su peso molecular y su polaridad [30,31].

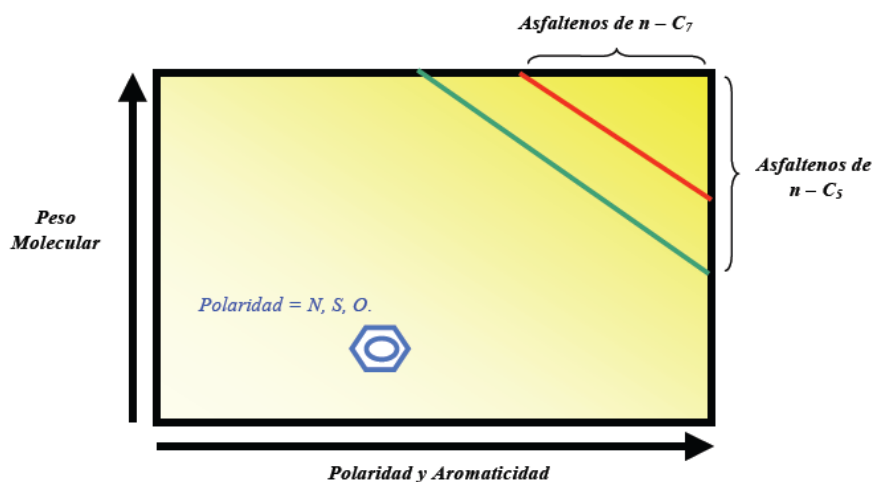


Figura 8: Características cualitativas de asfaltenos de asfaltenos precipitados con *n*-C<sub>5</sub> y *n*-C<sub>7</sub>.

En la Tabla 3 se muestra la composición elemental de asfaltenos de varias partes del mundo, precipitados con n-pentano y n-heptano.

*Tabla 3: Composición promedio de diferentes crudos en función del agente precipitante [9].*

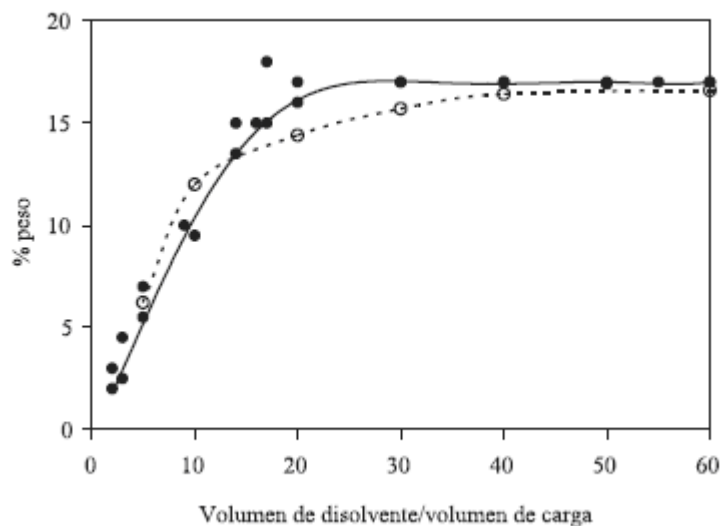
ORIGEN	AGENTE PRECIPITANTE	COMPOSICIÓN (%PESO)					RELACIONES ATÓMICAS			
		C	H	N	O	S	H/C	N/C	O/C	S/C
CANADA	n - pentano	79,5	8	1,2	3,8	7,5	1,21	0,013	0,036	0,035
	n - heptano	78,4	7,6	1,4	4,6	8	1,16	0,015	0,044	0,038
IRAN	n - pentano	83,4	7,5	1,4	2,3	5	1,07	0,014	0,021	0,022
	n - heptano	84,2	7	1,6	1,4	5,8	1,00	0,016	0,012	0,026
IRAQ	n - pentano	81,7	7,9	0,8	1,1	8,5	1,16	0,008	0,01	0,039
	n - heptano	80,7	7,1	0,9	1,5	9,8	1,06	0,01	0,014	0,046
KUWAIT	n - pentano	82,4	7,9	0,9	1,4	7,4	1,14	0,009	0,014	0,034
	n - heptano	82,0	7,3	1,0	1,9	7,8	1,07	0,01	0,017	0,036

Existe una importante diferencia de los asfaltenos precipitados con n-heptano respecto a los precipitados con n-pentano, la relación H/C de los primeros es más baja, lo que indica su mayor 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 relacionado con la mayor polaridad de estas muestras [20].

### 2.a Relación disolvente/crudo

El porcentaje de asfaltenos precipitados se incrementa con el aumento de la relación disolvente/crudo. La exactitud de los resultados obtenidos mejora para elevadas relaciones de dilución. Speight y Moschopedis recomiendan que la relación disolvente/crudo para la precipitación de los asfaltenos a nivel experimental con hidrocarburos ligeros sea de 40:1. Esto ha sido confirmado también por otros investigadores, aunque sugieren que para obtener las máximas concentraciones de asfaltenos, se deben emplear relaciones de 60:1 [32, 33].

En la Figura 9 se representa la variación en el contenido de asfaltenos con respecto a la cantidad de disolvente usado para los crudos Maya y Athabasca siendo en disolvente n-C<sub>5</sub> [6].



*Figura 9: Variación %peso de los asfaltenos vs. Cantidad de disolvente (n-C<sub>5</sub>) para los crudos Maya (tipo lineal) y Athabasca (tipo lineal).*

Como se observa en la Figura 9, existe siempre un límite por encima del cual aunque se añade más disolvente no se precipitan más sólidos.

### 3.a Tiempo de contacto

Como muestra la Figura 10, llega un punto en el que el porcentaje en peso de asfaltenos precipitados se mantiene constante, es decir, que al aumentar el tiempo no se obtiene mayor precipitación de asfaltenos.

Esto depende en gran medida de la relación empleada de n-parafina/crudo.

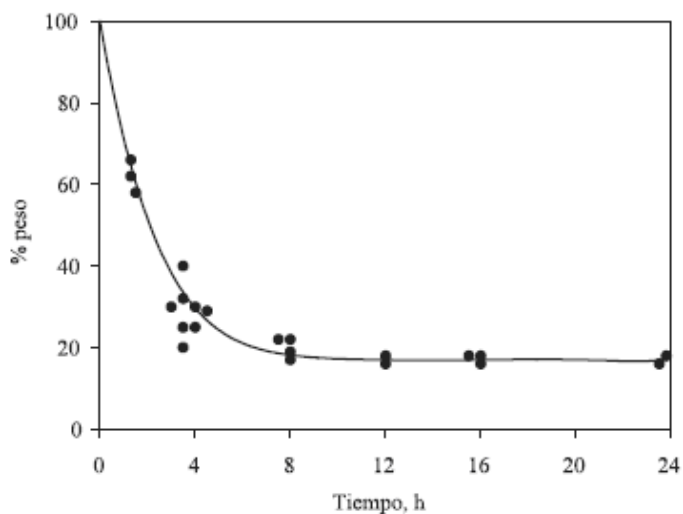


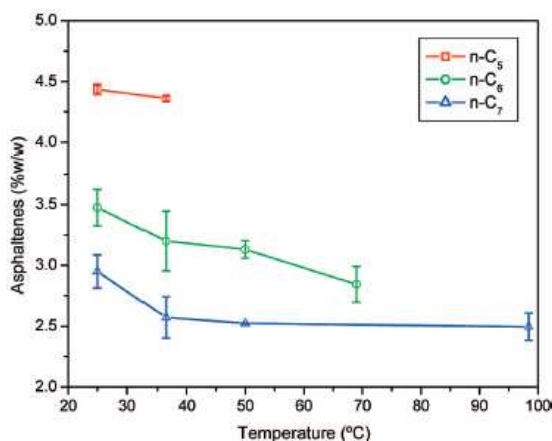
Figura 10: Influencia del tiempo en la precipitación de asfaltenos

### 1.b Temperatura

Con respecto a la influencia de la temperatura en la precipitación de asfaltenos existen discrepancias por lo que se ha realizado un breve estudio bibliográfico.

El grupo de investigación de La Universidad Rey Juan Carlos observó, tras realizar los experimentos pertinentes, que para cualquier n-alcano al aumentar la temperatura disminuye la cantidad de asfaltenos precipitados siendo el rango de temperaturas empleado de temperatura ambiente hasta la temperatura de ebullición del disolvente empleado. Esto se puede observar en la Figura 11:





*Figura 11: precipitación de los asfaltenos en función de la temperatura.*

Esta disminución se ve más pronunciada para una relación disolvente/ crudo de  $R=30$  ml/g. Con esto se concluye que la precipitación de asfaltenos no solo se ve afectada por el n-alcano empleado, sino que también la temperatura es una variable influyente que se debe tener en cuenta [24].

Andersen [36] llegó a la misma conclusión. Estudió el efecto de la temperatura sobre la precipitación de asfaltenos de un residuo de Kuwait usando diversos disolventes parafínicos, de n-C<sub>5</sub> a n-C<sub>8</sub> a varias temperaturas, concluyendo que para todos los solventes usados la máxima cantidad precipitada de asfaltenos se obtenía a la temperatura de 25° C aproximadamente. Al aumentar la temperatura hasta 25° C la viscosidad del medio disminuye y las moléculas de asfaltenos se asocian pero a temperaturas superiores comienzan a romperse los enlaces que mantienen unidos los agregados de asfaltenos y la solubilidad aumenta, ya que no existe el efecto de la viscosidad a 25° C que provoca la asociación de asfaltenos. Experimentando con crudos de Kuwait y Boscan en un intervalo de temperaturas de -2 a 80° C [39] y utilizando n-heptano como solvente también obtuvo una disminución en la cantidad de asfaltenos precipitados con el incremento de la temperatura.

Por otra parte otros investigadores han observado el efecto contrario. Lhioreau y col 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 mientras que usando n-heptano el porcentaje de asfaltenos precipitados disminuía con la temperatura [38]. Speight [39] demostró que la solubilidad de los asfaltenos se reduce a altas temperaturas, ya que se logra que la tensión superficial del agente precipitante disminuya y, por lo tanto,

también su poder de solvatación hacia las moléculas de asfalteno, de forma que éstas precipitan. Otros investigadores como Hotier y Robin [34] también obtuvieron la misma conclusión.

Pero existen otros puntos de vista respecto al efecto de la temperatura en la solubilidad que generan conflictos.

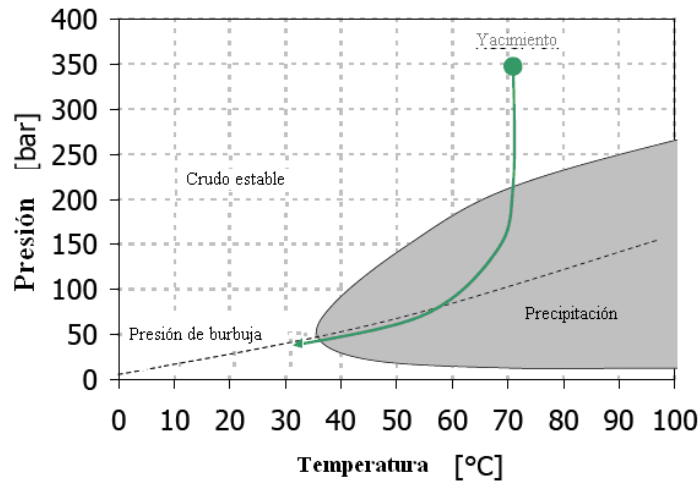
Según Lambourn y Durrieu [40] los asfaltenos se disuelven en un rango de temperaturas de 100 a 140° C, pero los asfaltenos disueltos a estas temperaturas pueden volver a precipitar si se superan los 200° C. Estudios reológicos sobre la floculación de los asfaltenos en crudos pesados apoyan esta teoría.

Por lo tanto el efecto de la temperatura sobre la solubilidad de los asfaltenos todavía se está investigando.

### 2.b Presión

Existen discrepancias con respecto al efecto de la presión. Pasadakis y col [43], que estudiaron el efecto de la presión en la concentración de los asfaltenos disueltos en un crudo pesado, observaron que la cantidad de asfaltenos disminuía al bajar la presión desde la del yacimiento a la de burbuja y conforme la presión sigue cayendo la cantidad de asfaltenos aumenta. Hirschberg y col [16] estudiaron la solubilidad de los asfaltenos de un crudo del Mar del Norte. La solubilidad aumentaba con el incremento de la presión hasta el punto de burbuja y por encima de este punto se observó una disminución en la solubilidad. Burke y col [42] encontraron un máximo de asfaltenos precipitados variando la presión. Bilheimer y col [43] concluyeron que la solubilidad de los asfaltenos tanto en n-pentano como en n-decano se incrementa con el aumento de la presión.

En la Figura 12 se puede observar para qué condiciones de presión y temperatura se produce la deposición de asfaltenos.



*Figura 12: Diagrama de estabilidad de los asfaltenos del crudo.*

La cantidad de asfaltenos precipitados aumenta a medida que se reduce la presión y alcanza un punto máximo con la presión de burbuja. Conforme la presión continúa reduciéndose por debajo de la presión de burbuja, se forman gases que hacen que el petróleo se vuelva más denso. La despresurización por debajo de la presión de burbuja puede conducir a la redisolución de los asfaltenos previamente precipitados si el sistema se mezcla vigorosamente y si la redisolución es rápida [29].

### **3. OBJETIVOS**

El objetivo principal de este proyecto de investigación es la obtención de datos de equilibrio en la precipitación de asfaltenos del crudo de petróleo. Las curvas de precipitación obtenidas sirven para poder desarrollar modelos termodinámicos que permiten simular la deposición de los asfaltenos en los pozos de petróleo con el fin de reducir la precipitación de asfaltenos que provoca grandes pérdidas económicas en la industria del petróleo.

Para ello se realiza el estudio de la influencia en la precipitación de asfaltenos de las siguientes variables:

- Tiempo de contacto
- Relación n-parafina/crudo

Finalmente se realiza un estudio de la influencia de las dos variables mencionadas en la estructura de los asfaltenos por medio de las técnicas espectroscópicas de RMN e infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).

## 4. METODOLOGÍA.

### 4.1 MATERIAS PRIMAS, REACTIVOS Y EQUIPOS.

La presente investigación se basa en el procedimiento FA-A-07-Pr-003/03 desarrollado por el laboratorio Petrolab de La Universidad Rey Juan Carlos que se recoge en el Anexo I del trabajo de investigación. Los reactivos empleados en este trabajo:

- n- heptano 99% grado reactivo. SCHARLAU.  
Características:  $C_7H_{16}$ ; masa molecular: 100,21 g/mol; densidad (20°C): 0,68 g/cm<sup>3</sup>.
- Tolueno 99,9 % purísimo ACS. ISO. SCHARLAU.  
Características:  $C_7H_8$ ; masa molecular: 92,14 g/mol; densidad (20°C): 0,863-0,866 g/cm<sup>3</sup>.
- Tolueno 99% para análisis. SCHARLAU empleado para limpieza del material.  
Características:  $C_7H_8$ ; masa molecular: 92,14 g/mol; densidad (20°C): 0,86 g/cm<sup>3</sup>.
- Acetona grado analítico ACS. SCHARLAU.  
Características:  $C_3H_6O$ ; masa molecular: 58,08 g/mol; densidad: 0,79 g/cm<sup>3</sup>.

Los cortes de crudo objeto de análisis son:

- Crudo A:  
Características: °API =31  
Viscosidad (20°C)=16 cSt  
Contenido en Vanadio=43,5 ppm  
Contenido en Niquel=10 ppm  
Composición en función del análisis SARA: S=36%, A<sub>r</sub>=33%, R=6%,  
A=3%  
V<sub>olátiles</sub>=22%  
K<sub>UOP</sub>: MEDIO/NAFTÉNICO
- Crudo B:  
Características: °API =19  
Viscosidad (20°C)=131 cSt  
Contenido en Vanadio=27 ppm  
Contenido en Niquel=19 ppm

Composición en función del análisis SARA: S=31%, A<sub>r</sub>=42%, R=7%,  
A=7%

V<sub>olátiles</sub>=13%

K<sub>UOP</sub>: PESADO/NAFTÉNICO

A<sub>r</sub>: Aromáticos A=Asfaltenos

Los aparatos utilizados son:

1. Baño de ultrasonidos con temporizador marca BRANSON SS10/Millian.
2. Baño termostatzado marca/rango de temperatura: TECTRON 200/JP Selecta/0-100°C.
3. Centrífuga con rotor oscilante con capacidad para 4 muestras RT-138. Rango de velocidad y temperatura: Digicen 20-R / Ortoalresa , 0-5000 r.p.m, 0-40°C.
4. Tubos de centrífuga de vidrio roscado de capacidad 40 mL.
5. Estufa a vacío VACIOTEM TV/JP SELECTA. Rango de temperatura: ambiente-200°C.  
Rango de presión: ambiente-70 mbar.
6. Balanza analítica DENVER 210. Precisión 0.1 mg

## 4.2 PROCEDIMIENTO

### Preparación de la muestra.

La mezcla del crudo con la n-parafina se realiza en tubos de centrífuga en los que se provoca la precipitación de asfaltenos. En primer lugar se preparan los tubos de centrífuga. Para ello, se limpian cuidadosamente con tolueno grado síntesis y acetona grado síntesis. Una vez limpios se introducen en una estufa a vacío durante 15 minutos a 35 °C y 70 mbar de presión para eliminar la humedad. Una vez secos permanecen en un desecador hasta que se enfrían, ya que deben tararse en la balanza analítica. Una vez tarados los tubos se realiza en ellos la mezcla crudo/n-parafina.

El crudo se encuentra contenido en una lata que se debe agitar mediante un movimiento pendular que se repite 10 veces para que la muestra tomada sea homogénea evitando estratificación del crudo. Después se toma la cantidad de crudo suficiente para poder preparar las muestras en un vaso de precipitados y se toma la cantidad de crudo necesaria con una

jeringuilla. Se preparan las relaciones  $R = 5 \text{ mL/g}$ ,  $R = 10 \text{ mL/g}$ ,  $R=30 \text{ mL/g}$  para el crudo A y para el crudo B las relaciones mencionadas incluyendo además la relación  $R=50 \text{ mL/g}$ . Se preparan por duplicado para poder evaluar el error experimental.

La cantidad de crudo que se debe tomar en cada relación se obtiene a partir de la Ecuación 5:

$$R = \frac{40\text{mL de n - parafina}}{g_{\text{crudo}}} \text{ [Ec. 5]}$$

La n-parafina empleada en este procedimiento es n-C<sub>7</sub>. Se introduce en los tubos el volumen de 40 mL (la cantidad de n-parafina será constante para todos los ensayos) medido con una probeta. El n-heptano ha de estar a la temperatura de 25°C en el momento de la mezcla y durante todo el experimento, ya que es la temperatura a la que se encuentra el baño de temperatura donde se lleva a cabo el experimento hasta alcanzar el equilibrio y por ello se desea tener controlada. Por eso, mientras no se esté utilizando permanecerá en el baño termostatzado. La siguiente etapa consiste en mantener la mezcla en un baño de ultrasonidos 45 minutos para la homogeneización de la misma y proporcionar de esta forma un contacto más íntimo entre crudo y disolvente evitando posibles problemas de mezcla por la elevada viscosidad del crudo.

#### Etapa de equilibrio

El siguiente paso es trasladar los tubos al baño de termostatzado. Es en esta etapa del procedimiento donde precipitan los asfaltenos durante un tiempo controlado para cada ensayo permaneciendo, para cada relación, diferentes tiempos (1, 6, 12 y 24 horas). Así es como se observa la influencia de la variable tiempo en la precipitación de asfaltenos. Por eso, es muy importante ser muy preciso en esta etapa del procedimiento. En los experimentos realizados la temperatura se mantiene constante a 25°C para evitar efectos térmicos.

#### Separación de sólidos

Una vez alcanzado el tiempo final del ensayo, se separan los sólidos precipitados. Para ello, se centrifuga la suspensión durante 20 minutos a la temperatura del baño termostatzado (que es la temperatura de equilibración). La velocidad de centrifugación utilizada es de 4500 r.p.m. El frenado del rotor de la centrífuga se deja libre. A continuación se separa el precipitado del

sobrenadante mediante pipeteado. Se retiran 30 mL del líquido sobrenadante con una pipeta con cuidado de no arrastrar nada de sólido precipitado, ya que es donde se encuentran los asfaltenos.

#### Lavado del sólido precipitado

Se añade al tubo que contiene el sólido precipitado 30 mL de n-heptano (el mismo volumen retirado para seguir manteniendo la relación n-parafina/crudo) para asegurar que en el sólido no queda ninguna sustancia parafínica.

De nuevo se introducen los tubos en el baño de ultrasonidos 15 minutos para favorecer la mezcla, después en el baño termostatzado también 15 minutos para equilibrar la temperatura y finalmente la suspensión se centrifuga en las mismas condiciones mencionadas anteriormente. Se separan las dos fases con una pipeta tal y como se ha indicado. Esta etapa se realiza 3 veces para garantizar el completo lavado de los sólidos insolubles en n-C<sub>7</sub>.

Tras el último lavado los restos de sobrenadante que no se puedan retirar con la micropipeta por el riesgo de arrastrar sólido, se eliminan por evaporación en la estufa a vacío a 35°C y 70 mbar. Una vez evaporado el disolvente se sacan los tubos de la estufa se dejan 15 minutos en un desecador y se pesan para determinar el porcentaje de sólidos insolubles en n-C<sub>7</sub> (asfaltenos e impurezas) que será la diferencia entre el peso de los tubos que contienen los asfaltenos y los tubos limpios tarados inicialmente.

#### Separación de los asfaltenos de los sólidos insolubles en tolueno.

Para separar los asfaltenos de la materia inorgánica y de las resinas insolubles, el sólido resultante se redissuelve en 10 mL de tolueno grado reactivo que se añade a los tubos con ayuda de una probeta. Al igual que el n-heptano, el tolueno debe estar a 25°C, por lo que se encuentra en el baño termostatzado durante todo el experimento.

El procedimiento es similar al anterior. Los tubos se introducen 15 minutos en el baño de ultrasonidos, después otros 15 minutos en el baño de temperatura y finalmente se centrifugan en las mismas condiciones.

Los asfaltenos son solubles en tolueno y, por lo tanto, se encontrarán en el sobrenadante quedando en el fondo del tubo las sustancias insolubles.



Se decanta el sobrenadante en vasos de precipitados de 250 mL que previamente han de estar limpios, secos y tarados. Cada tubo se decantará en un vaso independiente. Se repite el lavado con tolueno 3 veces. Las dos primeras con un volumen de tolueno de 10 mL y la última con un volumen de 40 mL, para mejorar la eficacia del lavado.

Tanto los vasos como los tubos se introducen en la estufa para evaporar el tolueno y recuperar el sólido. Las condiciones de la estufa son 35°C y 70 mbar y el tiempo aproximado de secado de 20 h. Después se enfrían en el desecador y se pesan para determinar el peso de los asfaltenos que es la diferencia entre el peso del vaso que contiene los asfaltenos y el peso del vaso limpio.

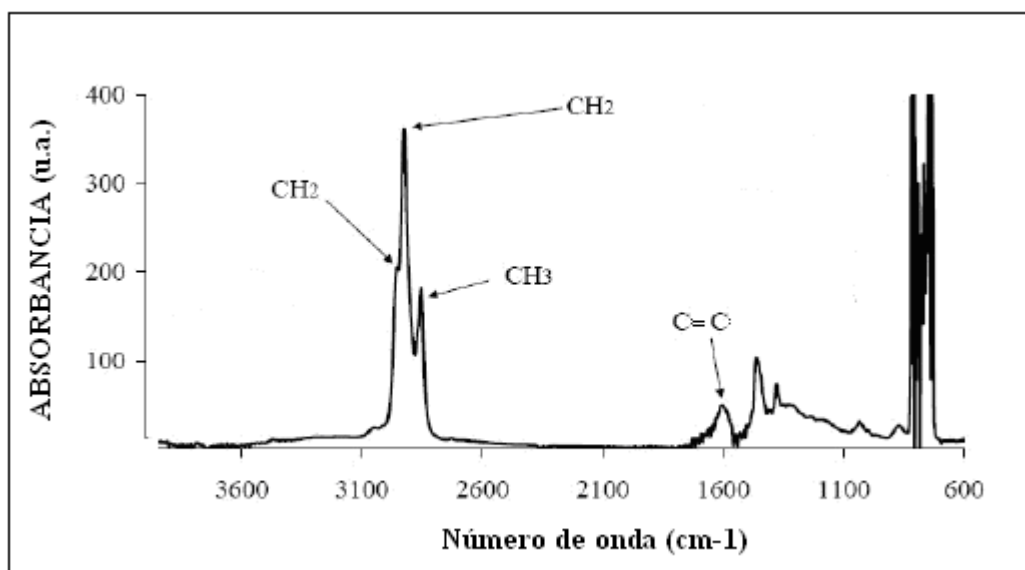
El sólido obtenido en los vasos, que aparece como un sólido negro adherido a las paredes, constituyen los asfaltenos y en los tubos queda un sólido blanquecino que son los sólidos insolubles en tolueno. Por último, se raspan con una espátula los vasos que contienen los asfaltenos quedando un polvo negro que se trasvasa a unos botes que se etiquetan.

### **4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.**

#### **4.3.1 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)**

Esta una de las herramientas disponibles en química analítica para la identificación de grupos funcionales orgánicos e inorgánicos. Todas las especies moleculares absorben radiación infrarroja pero siempre a un nivel específico de energía. Los enlaces químicos de las moléculas pueden ser detectados mediante esta técnica a un determinado número de onda. Al representar la absorbancia o, como es el caso en el presente proyecto, la transmitancia frente al número de onda, se obtienen unos picos. Cada pico corresponde a un tipo de grupo funcional.

En la Figura 13 se señalan los picos correspondientes a los grupos funcionales de interés para este estudio que son los grupos CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub> y dobles enlaces.



*Figura 13: grupos funcionales analizados por espectroscopía infrarroja.*

#### Preparación de las muestras

La preparación de las muestras consiste en la mezcla de bromuro de potasio (KBr, invisible a radiación infrarroja) con la muestra de asfaltenos de forma que se tenga una dilución al 0.2% en peso. Las proporciones de cada componente son:

Masa de muestra: 0.01g

Masa de KBr: 0.4 g

Se toma sobre un papel de filtro la cantidad de cada componente de la mezcla que se pesa en la balanza analítica. Luego se añade cada componente al mortero de ágata donde se machacan hasta que la mezcla sea homogénea. La mezcla obtenida es un polvo de color grisáceo. El siguiente paso es hacer la pastilla de infrarrojo. Para ello se colocan todas las piezas del empastillador y se introduce la muestra necesaria. Se introduce el empastillador con la muestra en la prensa y se aplica primero vacío y después la presión deseada (aproximadamente 10 toneladas). La razón de que se aplique el vacío primero es para que no se produzcan reacciones indeseadas sobre la muestra al aplicar la presión debido a la presencia de O<sub>2</sub> que puede llevar a la oxidación de la muestra de asfalteno. Pasados 10 minutos se saca la pastilla y se introduce en un sobre de papel de filtro.

El siguiente paso es la caracterización. El equipo empleado fue un espectrofotómetro de infrarrojo por transformada de Fourier (*Mattson Infinity Series FT-IR*), dotado de 2 fuentes y 2 detectores. El interferómetro de alta resolución está constituido por 2 *beamsplitter* con KBr para MIR y CaF<sub>2</sub> para NIR, con un intervalo de trabajo de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>. Ofrece una resolución espectral de hasta 0,125 cm<sup>-1</sup>.

#### 4.3.2. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE PROTÓN (RMN <sup>1</sup>H)

Esta técnica consiste en situar una sustancia en el interior de un campo magnético intenso que afecta al spín de los núcleos atómicos de algunos isótopos de elementos comunes. Después se hace pasar a través de la sustancia una onda de radio que reorienta los núcleos. Cuando se desconecta la onda, los núcleos liberan un pulso de energía que proporciona información sobre la estructura molecular de la sustancia.

Se ha realizado un análisis <sup>1</sup>H RMN debido a que su determinación resulta más rápida y fiable que el <sup>13</sup>C RMN. Este último análisis, resulta ser muy largo, poco reproducible y poco sensible. Además, a partir del primero se puede determinar, mediante correlaciones sencillas, la cantidad y tipo de carbonos presentes en los asfaltenos a partir de los protones detectados.

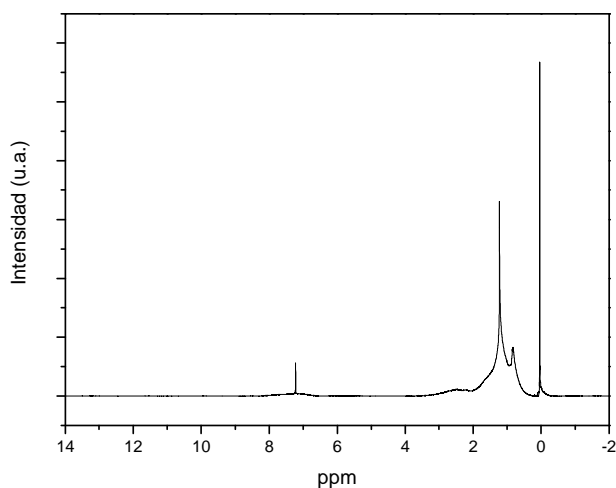
Los protones que se identifican son:

- Har: porcentaje de átomos de hidrógenos aromáticos.
- Ha y Hc: porcentaje de átomos de hidrogeno en grupos saturados en posiciones  $\alpha$  y en posiciones  $\beta$  de los anillos aromáticos.
- Hd: porcentaje de átomos de hidrogeno situados en un grupo metil terminal o en posición  $\gamma$ .

Mediante correlación implícitas en el método indicado se obtienen, además, valores de los distintos carbonos presentes en la estructura de los asfaltenos.

- CA: átomos de carbono presentes en anillos aromáticos y condensados.
- C $\alpha$ : átomos de carbono situados en posición  $\alpha$  del anillo aromático.
- C2: corresponde con los alcanos tipo CH<sub>2</sub>, CH incluyendo  $\beta$ -CH<sub>2</sub>,  $\beta$ -CH<sub>2</sub> y  $\gamma$ -CH<sub>3</sub> de los anillos aromáticos.
- C3: incluye los alcanos CH<sub>3</sub> además de los carbonos terminales y ramificados y los  $\gamma$  presentes en los anillos aromáticos.

La Figura 14 muestra, a modo de ejemplo, el espectro de un asfalteno típico.



*Figura 14: Espectro de RMN de un asfalteno.*

En la representación gráfica de un RMN se encuentran diferenciadas varias zonas:

- Entre 9 y 7.05 ppm: en esta región aparece la señal correspondiente a los protones en posición poliaromática, es decir, indica la presencia de anillos aromáticos condensados (Hdar).
- Entre 7.05 y 6.5 ppm: aquí aparecen las señales de los protones en posición monoaromática, es decir, no condensados (Hmar).
- Entre 4 y 1.8 ppm: señal correspondiente a los protones en posición alfa frente al anillo aromático, es decir, indica la presencia de cadenas alifáticas laterales en los mismos (Ha).
- Entre 1.8 y 1.06 ppm: aparece la señal de los protones en posición beta, beta-CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>- y -CH- de las cadenas lineales laterales (Hc).
- Entre 1.06 y 0.5 ppm: aparece en esta zona la señal correspondiente a los grupos -CH<sub>3</sub> terminales de las cadenas lineales, es decir, nos da idea de la ramificación que presentan las mismas (Hd).

#### Preparación de las muestras

En un tubo de RMN previamente limpio y seco se introducen 20mg de muestra de asfalteno y 700  $\mu$ L de cloroformo deuterado. Se agita la mezcla hasta que sea homogénea.

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se quiere observar mediante una serie de experimentos la influencia de dos variables en el equilibrio de precipitación de los asfaltenos para dos crudos distintos: A y B. Estas variables son el tiempo para lograr el equilibrio y la relación n-parafina/crudo.

### Influencia de la relación n-parafina/crudo

Inicialmente se prepara la muestra. Para ello, se determina la cantidad de crudo que se debe tomar en cada relación a partir de la Ecuación 5.

Las relaciones estudiadas son:

- Para el crudo A: R = 5 mL/g, R = 10 mL/g, R=30 mL/g.
- Para el crudo B: R=1 mL/g R = 5 mL/g, R = 10 mL/g, R=30 mL/g y R=50mL/g

Se determina el porcentaje de asfaltenos y de insolubles en tolueno aplicando las Ecuaciones 6 y 7:

$$\% ASF = \frac{\text{masa solubles en tolueno}}{\text{masa real crudo}} \cdot 100 \text{ [Ec. 6]}$$

$$\% SiT = \frac{\text{masa insolubles en tolueno}}{\text{masa real crudo}} \cdot 100 \text{ [Ec. 7]}$$

Siendo:

%ASF el porcentaje de asfaltenos obtenido

% SiT el porcentaje de insolubles en tolueno.

En las Tablas 4 y 5 se muestran para los crudos A y B los valores de sólidos insolubles en tolueno y asfaltenos así como su desviación para cada ensayo. Se observa que la desviación estándar se encuentra dentro del margen permitido que se ha establecido en el 10% del porcentaje de asfaltenos, tal y como marca la norma estándar de determinación del porcentaje de asfaltenos (la IP-143).

*Tabla 4: Datos y resultados para el crudo A*

Experimento	Masa crudo real (g)	R real (mL/g)	Masa insolubles tolueno (g)	% Asfaltenos	Desviación
<b>C7-R5-tI/P</b>	8.0163	4.99	0.0013	2.4135	0.0428
	8.2492	4.85	0.0017		
<b>C7-R5-t6</b>	7.9952	5.00	0.0012	2.3759	0.2633
	8.0286	4.98	0.0003		
<b>C7-R5-t24</b>	7.9924	5.00	0.0011	2.6905	0.0272
	8.0378	4.98	0.0011		
<b>C7-R10-t1</b>	4.0426	9.89	0.0004	2.7109	0.1472
	4.2581	9.39	0.0004		
<b>C7-R10-t6</b>	4.0074	9.98	0.0002	2.6743	0.0151
	4.0283	9.93	0.0011		
<b>C7-R10-t24</b>	4.0137	9.97	0.0002	2.7774	0.0431
	4.0044	9.99	0.0006		
<b>C7-R30-tI/P</b>	1.3325	30.02	0.0002	2.8413	0.0488
	1.3457	29.72	0.0002		
<b>C7-R30-t6</b>	1.3411	29.83	0.0012	2.7884	0.0311
	1.3308	30.06	0.0011		
<b>C7-R30-t24</b>	1.3328	30.01	0.0008	2.7989	0.0747
	1.3360	29.94	0.0012		

*Tabla 5: Datos y resultados para el crudo B*

Experimento	Masa crudo real (g)	R real (mL/g)	Masa insolubles tolueno (g)	% Asfaltenos	Desviación
<b>C7-R10-tI/P</b>	4.0092	9.98	0.0009	3.7222	0.0822
	4.0394	9.90	0.0005		
<b>C7-R30-tI/P</b>	1.3210	30.28	0.0007	4.2909	0.0089
	1.3474	29.69	0.0005		
<b>C7-R5-tI/P</b>	8.0345	4.98	0.0036	2.8156	0.1781
	8.0843	4.95	0.0034		
<b>C7-R5-t6</b>	8.0086	4.99	0.0025	2.7704	0.0577
	8.0037	5.00	0.0022		
<b>C7-R10-t6</b>	4.0120	9.97	0.0013	3.7272	0.0435
	4.0554	9.86	0.0008		
<b>C7-R30-t6</b>	1.3313	30.05	0.0005	4.1338	0.0036
	1.3345	29.97	0.0004		
<b>C7-R10-t0</b>	4.0455	9.89	0.0018	3.7197	0.0762
	4.0015	10.00	0.0007		
<b>C7-R30-t0</b>	1.3719	29.16	0.0015	4.4582	0.0064
	1.3467	29.70	0.001		
<b>C7-R5-t0</b>	8.0385	4.98	0.3241	3.2753	0.7145
	8.0141	4.99	0.2214		
<b>C7-R5-t12</b>	8.0338	4.98	0.0023	2.8958	0.1011
	8.0242	4.98	0.0014		

<b>C7-R10-t12</b>	4.0220	9.95	0.001	3.6811	0.0511
	4.0164	9.96	0.0009		
<b>C7-R30-t12</b>	1.3632	29.34	0.0039	4.4118	0.0562
	1.3366	29.93	0.0015		
<b>C7-R10-t24</b>	4.0040	9.99	0.0011	2.7256	1.5623
	4.0049	9.99	0.0014		
<b>C7-R30-t24</b>	1.3344	29.98	0.0006	4.4314	0.3002
	1.3416	29.82	0.0006		
<b>C7-R1-tI/P</b>	20.0210	2.00	0.0005	0.5931	0.5697
	20.0017	2.00	0.0040		
<b>C7-R50-tI/P</b>	0.8171	48.95	0.0031	4.2989	0.0738
	0.81130	49.30	0.0003		
<b>C7-R5-t24</b>	8.0431	4.97	0.0033	2.9971	0.1731
	8.0183	4.99	0.0025		
<b>C7-R50-t12</b>	0.8207	48.74	0.0005	4.5528	0.0750
	0.8645	46.27	0.0005		
<b>C7-R50-t24</b>	0.8076	49.53	0.0009	4.8873	0.1103
	0.8026	49.84	0.0008		
<b>C7-R50-t6</b>	0.8142	49.13	0.0399	4.9042	0.0573
	0.8130	49.20	0.0400		
<b>C7-R50-t0</b>	0.8238	48.56	0.0008	5.1255	0.4423
	0.8249	48.49	0.0005		

C7: heptano R: Relación parafina/crudo t: tiempo de equilibrio I/P: tiempo 1h.

### *Influencia del tiempo de equilibrio en la precipitación de asfaltenos*

En las Figuras 15 y 16 se representa el porcentaje de asfaltenos precipitados en función del tiempo para ambos crudos A y B. Se observa que el tiempo no influye en el porcentaje de asfaltenos precipitados ya que, a medida que aumenta el tiempo de contacto, la cantidad de asfaltenos precipitados se mantiene prácticamente constante.

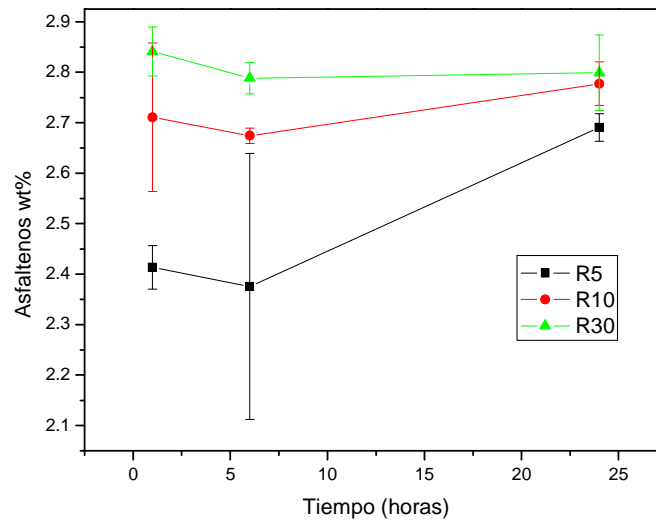


Figura 15: Crudo A. Precipitación de asfaltenos en función del tiempo

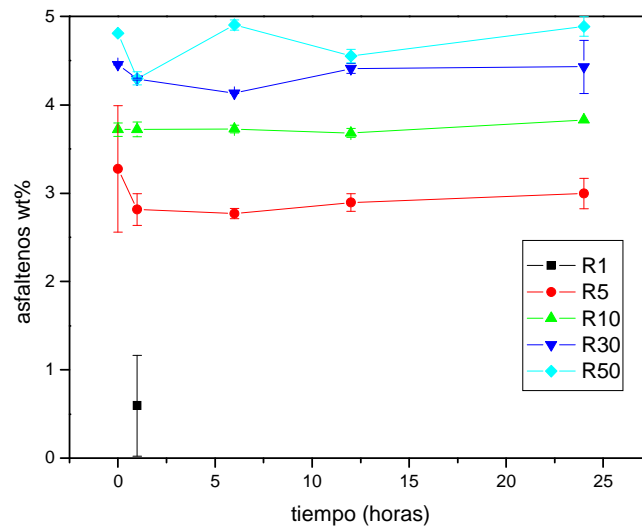


Figura 16: Crudo B. Precipitación de asfaltenos en función del tiempo

Este efecto no es el esperado, ya que, a medida que se incrementa el tiempo de contacto n-parafina/crudo, la cantidad de asfaltenos precipitados debería aumentar también, hasta un punto en el que se alcanzase el equilibrio de precipitación y el porcentaje de asfaltenos precipitados se mantiene constante.

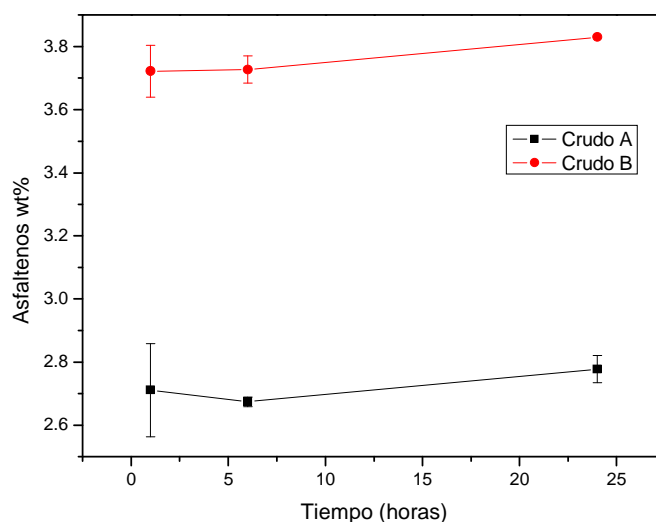
El hecho de que no se observe este efecto se debe a que, al tratarse de relaciones relativamente altas, existe un exceso de n-parafina frente a la cantidad de crudo por lo



que la precipitación ocurre rápidamente y, por ello, apenas se observa la influencia del tiempo de equilibrio. El uso de relaciones más cercanas al umbral permitiría observar el efecto del tiempo pero es muy complicado. Se intentó estudiar la relación  $R=1$  mL/g y debido a la elevada viscosidad de la mezcla resultó imposible la separación de las fases líquido y sólido precipitado.

*Comparación de crudos.*

En la Figura 17 compara la cantidad de asfaltenos precipitados para una relación  $R=10$  mL/g con el objetivo de estudiar la cantidad de asfaltenos precipitados para una misma relación y observa la influencia del tiempo de equilibrio en ambos.



*Figura 17: Influencia del tiempo de equilibrio en los crudos A y B.  $R=10$  mL/g.*

Para una misma relación n-parafina/crudo y el mismo tiempo de equilibrio el porcentaje de asfaltenos que precipitan es mayor en el crudo B que en el A. Esto es debido a que el crudo B es más pesado que el A y por lo tanto el contenido de asfaltenos es mayor.

*Influencia de la relación n-parafina/crudo en la precipitación de asfaltenos*

Para determinar la influencia de la relación disolvente/crudo en la precipitación de asfaltenos se representa el porcentaje de asfaltenos precipitados frente a la relación de estudio para diferentes tiempos [Figuras 18 y 19].

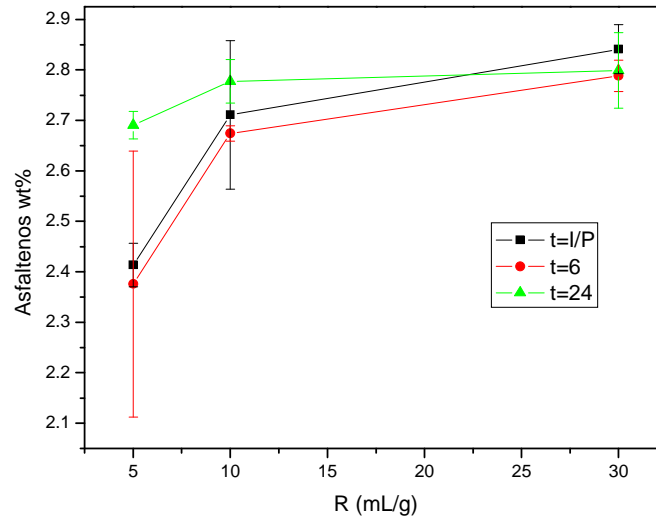


Figura 18: Crudo A. Precipitación de asfaltenos en función de la relación de precipitación

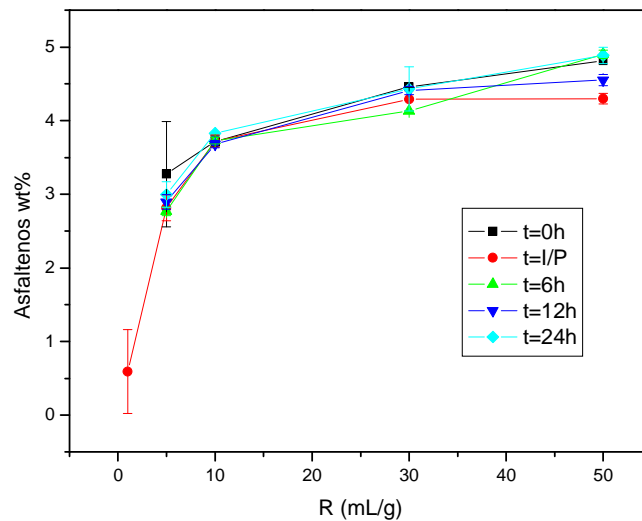


Figura 19: Crudo B. Precipitación de asfaltenos en función de la relación de precipitación

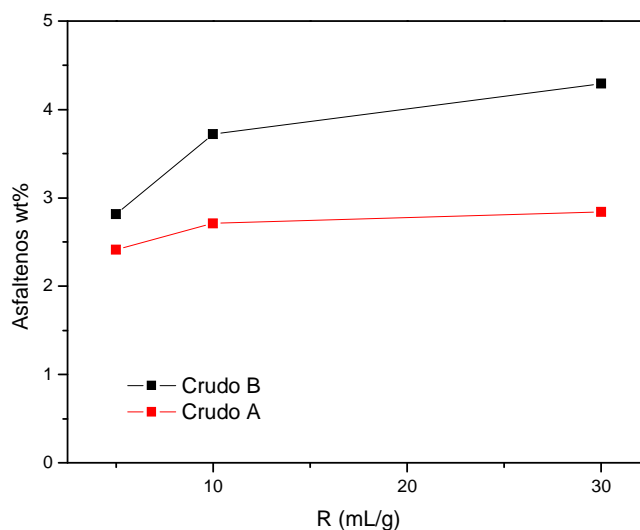
Las resinas presentes en el crudo se adsorben en las micelas de asfaltenos y son las responsables de la estabilidad de éstas. Mientras esta estabilidad de los asfaltenos formando micelas se mantenga no existirá precipitación de asfaltenos. Al añadir el n-C<sub>7</sub>, el equilibrio entre las micelas y el crudo se perturba dando lugar a la formación de unidades de asfaltenos. Cuando esta concentración alcance el umbral de precipitación comienza la precipitación de asfaltenos.

Las Figuras 18 y 19 indican que, para ambos crudos, una vez alcanzado el umbral de precipitación, el porcentaje de asfaltenos precipitados aumenta a medida que la relación n-parafina/crudo es mayor hasta un punto en el que se mantiene constante. Esto se debe a que al aumentar la relación, la concentración de n-parafina es mayor por lo que la capacidad de desestabilización de las micelas es mayor y, por lo tanto, precipitará una mayor cantidad de asfaltenos.

En ambas gráficas se ve claramente que, para relaciones bajas, el error obtenido es mayor. Esto se debe a que al ser mayor la cantidad de crudo, la muestra es más viscosa por lo que la centrifugación es menos efectiva. Además, para estas relaciones, al separar los insolubles en n-parafina (donde se encuentran los asfaltenos) después de la centrifugación, es más difícil ver la interfase y al separar el sobrenadante del precipitado inevitablemente se arrastra cierta cantidad de estos compuestos insolubles en n-parafina, lo que conlleva a un error en el rendimiento de la precipitación.

#### *Comparación de crudos*

Se quiere comparar la influencia de la relación n-parafina/crudo en cada crudo para un mismo ensayo. En la Figura 20 se compara la cantidad de asfaltenos precipitados de ambos crudos para un tiempo de una hora.



*Figura 20: Comparación de los crudos A y B. R=5 mL/g, 10mL/g y 30 mL/g Tiempo de equilibrio: 1/P.*

Se observa que para una misma relación n-parafina/crudo, el porcentaje de asfaltenos precipitados es mayor para el crudo B. Esto es lógico sabiendo que el crudo B es más pesado y tiene un mayor contenido en asfaltenos.

A pesar de que el crudo B presente un mayor contenido en asfaltenos precipitados el umbral de precipitación para ambos crudos es similar indicando la similar naturaleza de ambos.

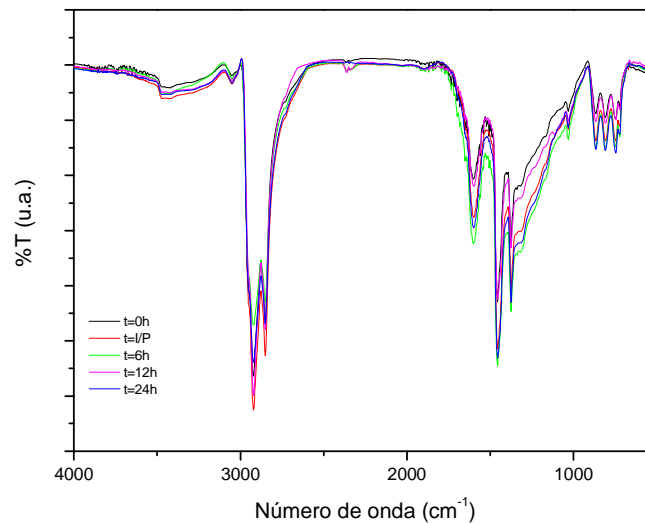
Como se comentó anteriormente, sería conveniente experimentar con relaciones más bajas para definir de forma más completa el umbral de precipitación ya que es a relaciones bajas cuando la pendiente de la curva varía más. Se estudió la relación R=1 mL/g y debido a la elevada viscosidad de mezcla fue imposible la separación de las fases líquido y sólido precipitado obtenidas después de los lavados con n-heptano.

Caracterización

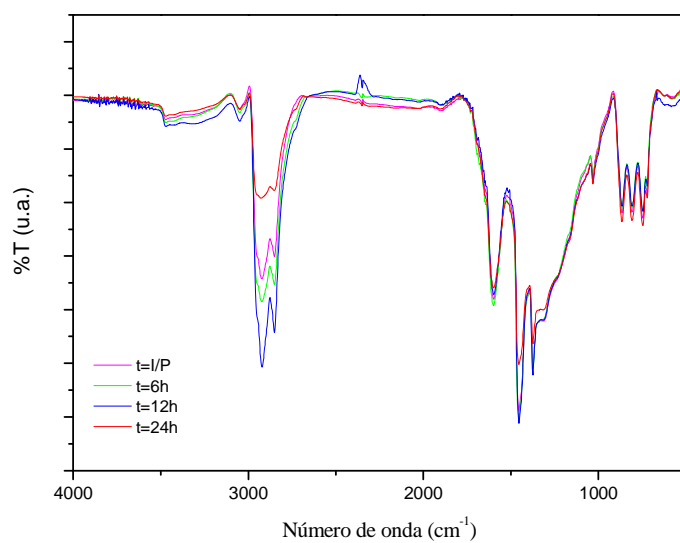
- **Caracterización por espectroscopía infrarroja FTIR.**

Se realiza un análisis mediante espectroscopía infrarroja para cada muestra de asfalteno obtenida en los ensayos realizados para el crudo B y para una muestra de ambos crudos A y B. Después se representa la transmitancia frente al número de onda y se obtiene una gráfica donde se observan varios picos. Cada pico es característico de un grupo funcional del petróleo.

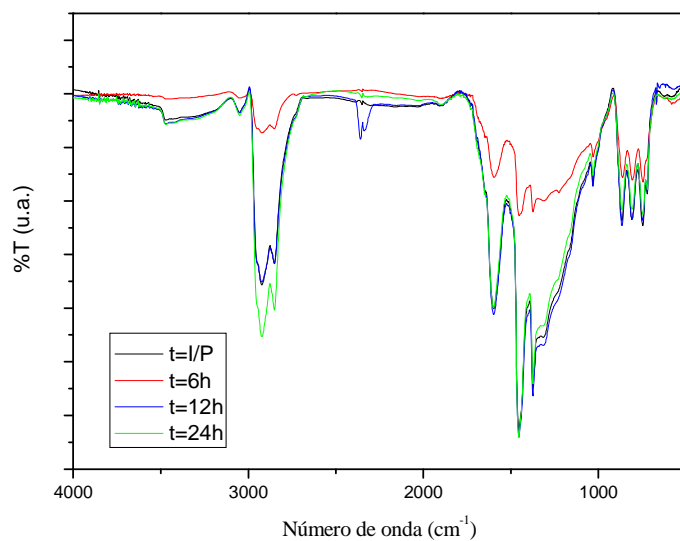
A continuación se muestran los espectros FT-IR obtenidos para cada muestra de asfalteno obtenida en los ensayos realizados para el crudo B [Figuras 21, 22, 23].



*Figura 21: Crudo B. R=5 mL/g. Transmitancia vs. Número de onda*

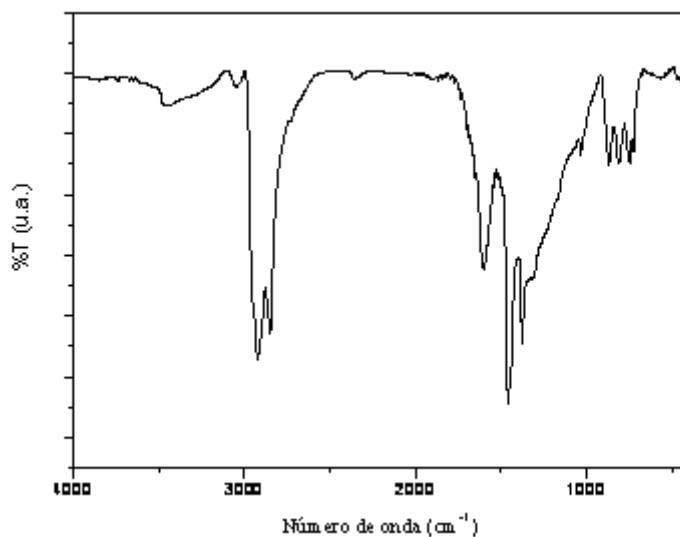


*Figura 22: Crudo B. R=10mL/g. Transmitancia vs. Número de onda*

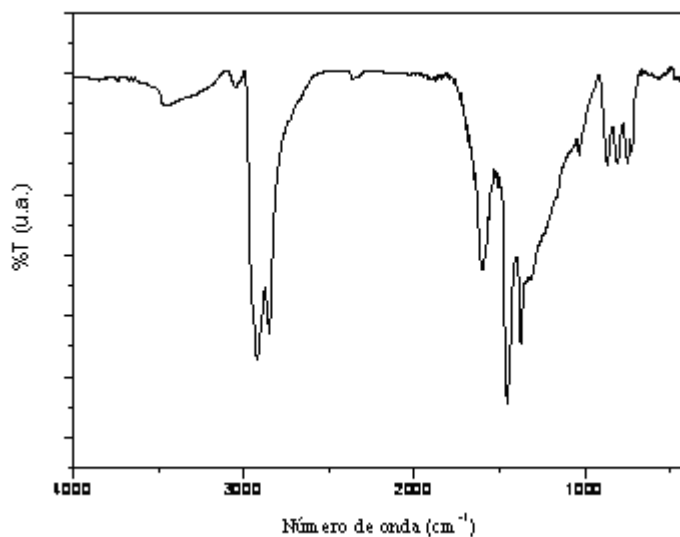


*Figura 23: Crudo B. R=30mL/g. Transmitancia vs. Número de onda*

Las Figuras 24 y 25 corresponden a los espectros FT-IR obtenidos para una muestra de cada crudo.



*Figura 24: Crudo A. Transmitancia vs. Número de onda*



*Figura 25: Crudo B. Transmitancia vs. Número de onda*

Lo que interesa es cuantificar el grado de aromaticidad y el grado de ramificación de las cadenas de cada muestra de asfaleno.

El grado de ramificación de las cadenas es un indicativo de la longitud de las cadenas alifáticas laterales. Cuanto mayor sea el valor de este parámetro, mayor longitud de las cadenas laterales.

Los grados de aromaticidad están relacionados con el núcleo aromático de los asfaltenos.

Estos índices se expresan de la siguiente forma:

- Ecuación para el cálculo del grado de ramificación de las cadenas:

$$I_{CH_2/CH_3} = \frac{A_{CH_2}}{A_{CH_3}} \text{ [Ec. 8]}$$

- Ecuación para el cálculo del grado de aromaticidad referido a los grupos CH<sub>2</sub>:

$$I_{CH_2/C=C} = \frac{A_{C=C}}{A_{CH_2}} \text{ [Ec. 9]}$$

- Ecuación para el cálculo del grado de aromaticidad referido a los grupos CH<sub>2</sub> y CH<sub>3</sub>:

$$I_{CH_2/C=C} = \frac{A_{C=C}}{A_{CH_2+CH_3}} \text{ [Ec. 10]}$$

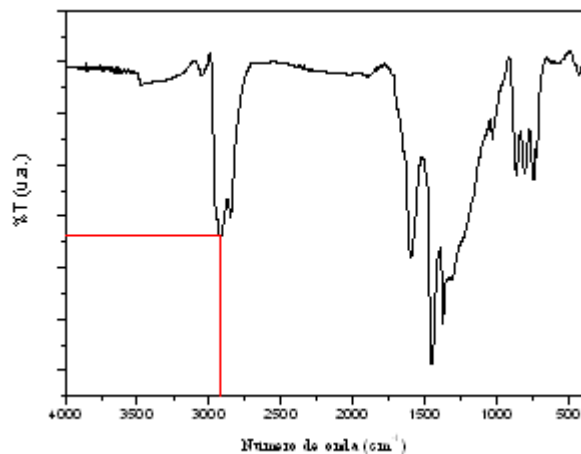
Siendo A: la absorbancia para cada grupo funcional en unidades arbitrarias

El número de onda de los grupos funcionales se encuentra tabulado de forma que se busca el correspondiente al grupo funcional CH<sub>2</sub>. Se identifica en cada gráfica el pico correspondiente a esa  $\bar{\nu}$  y para ese valor de  $x$  se toma el valor donde corta al eje y. Así se obtiene la transmitancia del CH<sub>2</sub>.

El valor del número de onda correspondiente al CH<sub>2</sub> que se encuentra en las tablas se encuentra en una banda de 2922 cm<sup>-1</sup>.



La Figura 26 es un ejemplo el procedimiento realizado:



*Figura 26: Obtención de la transmitancia por espectroscopía infrarroja.*

El valor de transmitancia obtenido en este caso es -17,113 u.a.

Se realiza el mismo procedimiento para el CH<sub>3</sub> y dobles enlaces. Los valores de  $\bar{\nu}$  tabulados para estos dos grupos funcionales son:

$\bar{\nu}_{CH_3}$  es igual a 2950 cm<sup>-1</sup>

$\bar{\nu}_{C=C}$  es igual a 1454 cm<sup>-1</sup>

De esta forma obtenemos para cada muestra todos los valores de transmitancia para cada grupo funcional.

*Ley de Lambert-Beer:*

Para el cálculo de los índices de ramificación, aromaticidad y aromaticidad total a partir de las Ecuaciones 8, 9 y 10 se necesitan datos de absorbancia. Mediante la Ley de Lambert-Beer [Ecuación 11] se calcula la absorbancia a partir de la transmitancia para cada grupo funcional de las muestras caracterizadas.

$$A = -\log(T) = 2 - \log(\%T) \quad [\text{Ec. 11}]$$

Donde:

T es la transmitancia de cada grupo funcional expresada en unidades arbitrarias.

Una vez calculados estos valores ya se puede calcular los índices de linealidad y aromaticidad. En la Tabla 6 se recogen todos los valores de absorbancia obtenidos y los índices obtenidos en cada muestra.

*Tabla 6: Índices de linealidad y aromaticidad.*

Muestra	A <sub>CH<sub>3</sub></sub>	A <sub>CH<sub>2</sub></sub>	A <sub>C=C</sub>	Grado aromaticidad	Grado ramificación de cadenas	Grado aromaticidad total
<b>Crudo B</b>	0.13	0.23	0.10	0.44	1.85	0.29
<b>C7-R1-t/P</b>	0.97	1.80	0.69	0.39	1.85	0.25
<b>C7-R5-t0</b>	0.35	0.63	0.24	0.39	1.80	0.25
<b>C7-R5-t/P</b>	0.27	0.52	0.20	0.38	1.96	0.25
<b>C7-R5-t6</b>	0.37	0.74	0.28	0.38	2.00	0.25
<b>C7-R5-t12</b>	0.50	0.97	0.37	0.38	1.94	0.25
<b>C7-R5-t24</b>	0.65	1.32	0.47	0.35	2.02	0.24
<b>C7-R10-t/P</b>	0.81	1.59	0.64	0.40	1.95	0.27
<b>C7-R10-t6</b>	1.32	2.53	0.99	0.39	1.92	0.26
<b>C7-R10-t12</b>	0.63	1.18	0.48	0.41	1.88	0.27
<b>C7-R10-t24</b>	0.94	1.61	0.70	0.43	1.71	0.27
<b>C7-R30-t/P</b>	0.82	1.59	0.65	0.41	1.93	0.27
<b>C7-R30-t6</b>	0.87	1.49	0.76	0.51	1.72	0.32
<b>C7-R30-t12</b>	0.92	1.81	0.71	0.39	1.98	0.26
<b>C7-R30-t24</b>	0.77	1.51	0.59	0.39	1.96	0.26
<b>C7-R50-t/P</b>	1.01	1.86	0.70	0.38	1.84	0.25

Con estos valores se estudia la influencia de las siguientes variables en la estructura de los asfaltenos.

*Influencia del tiempo de equilibrio:*

Las Figuras 27, 28 y 29 representan los diferentes grados de aromaticidad y ramificación de las cadenas de las muestras de asfalteno obtenidas en los ensayos realizados con el crudo B para una misma relación a cada tiempo experimentado.

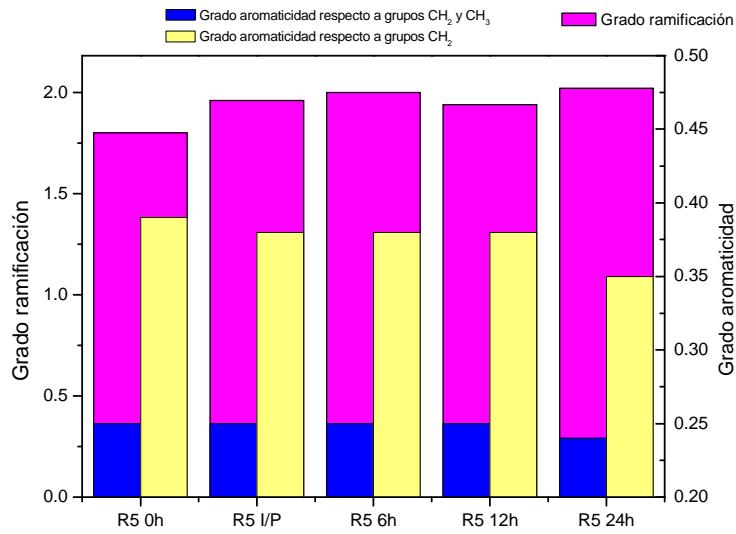


Figura 27: Crudo B.  $R=5\text{mL/g}$ . Influencia del tiempo de equilibrio en la estructura de los asfaltenos

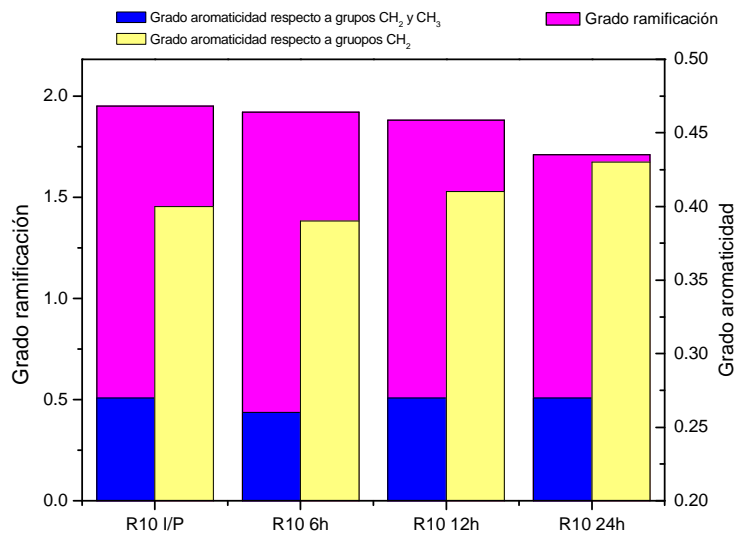


Figura 28: Crudo B.  $R=10\text{mL/g}$ . Influencia del tiempo de equilibrio en la estructura de los asfaltenos

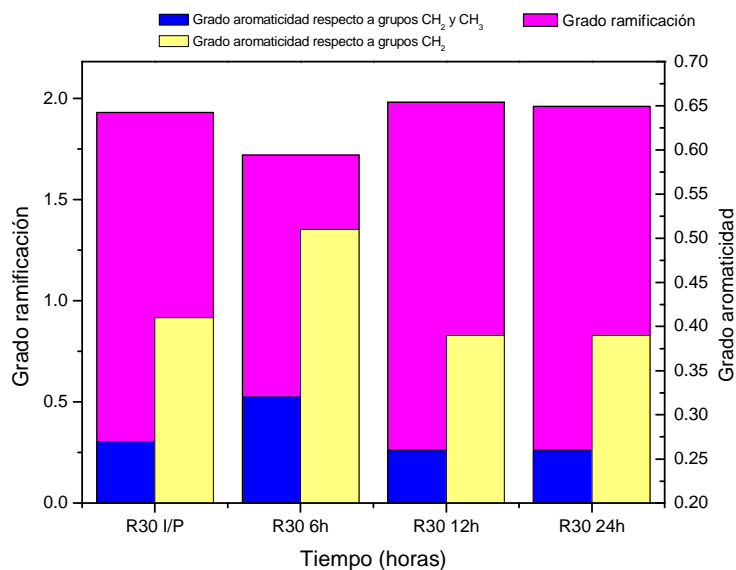


Figura 29: Crudo B. R=30mL/g. Influencia del tiempo de equilibrio en la estructura de los asfaltenos

La estructura de los asfaltenos según esta técnica de caracterización presenta un alto grado de ramificación de las cadenas y un bajo grado de aromaticidad, pero no se observa una influencia clara del tiempo de equilibrio en la estructura de los asfaltenos.

Desde el punto de vista teórico, a mayor tiempo de equilibrio mayor contacto entre el crudo y la n-parafina lo que provoca una mayor desestabilización de las micelas siendo mayor a su vez la cantidad de asfaltenos que precipitan. Esto implica que la cantidad de partículas de asfaltenos que pueden agregarse es mayor. Anteriormente se observó que, para las relaciones estudiadas, la cantidad de asfaltenos que precipita es prácticamente constante y, teniendo en cuenta que, como ya se ha mencionado antes, el tiempo no influye en los grados de ramificación y aromaticidad de éstos, es lógico que las distintas muestras de asfalteno caracterizadas no presenten apenas cambios estructurales con el aumento del tiempo de equilibrio.

#### *Influencia de la relación n-parafina/crudo:*

Para este estudio se representan los grados de aromaticidad y ramificación de las cadenas de las muestras de asfalteno obtenidas en los ensayos realizados con el crudo B para cada relación experimentada a un mismo tiempo de equilibrio. Esto puede verse en las Figuras 30, 31, 32 y 33.

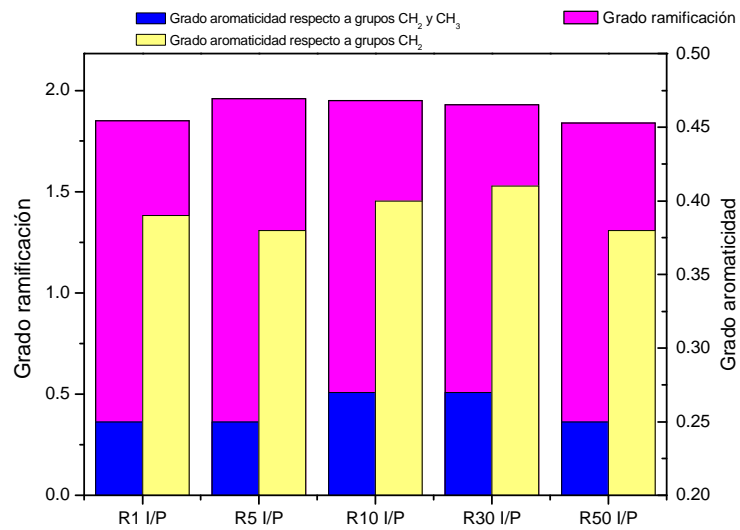


Figura 30: Crudo B.  $t=I/P$ . Influencia de la relación n-parafina/crudo en la estructura de los asfaltenos.

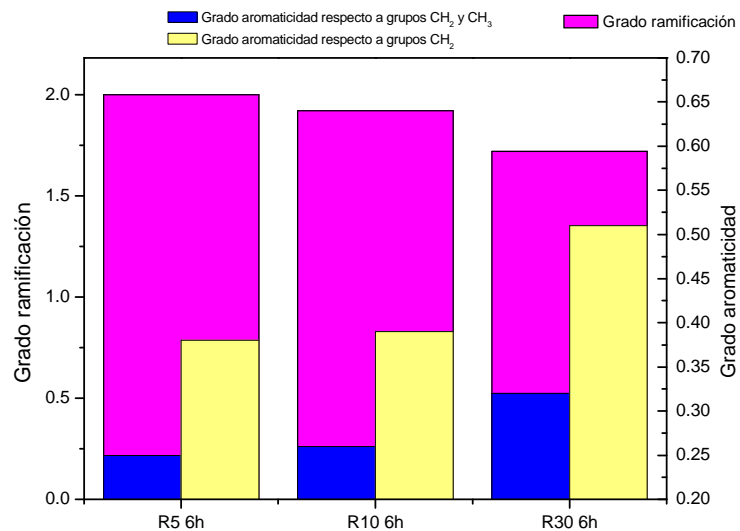


Figura 31: Crudo B.  $t=6h$ . Influencia de la relación n-parafina/crudo en la estructura de los asfaltenos.

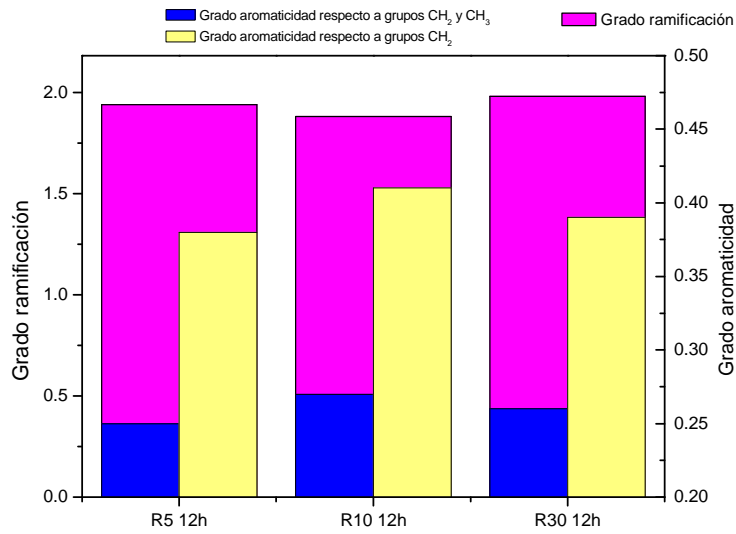


Figura 32: Crudo B.  $t=12h$ . Influencia de la relación n-parafina/crudo en la estructura de los asfaltenos.

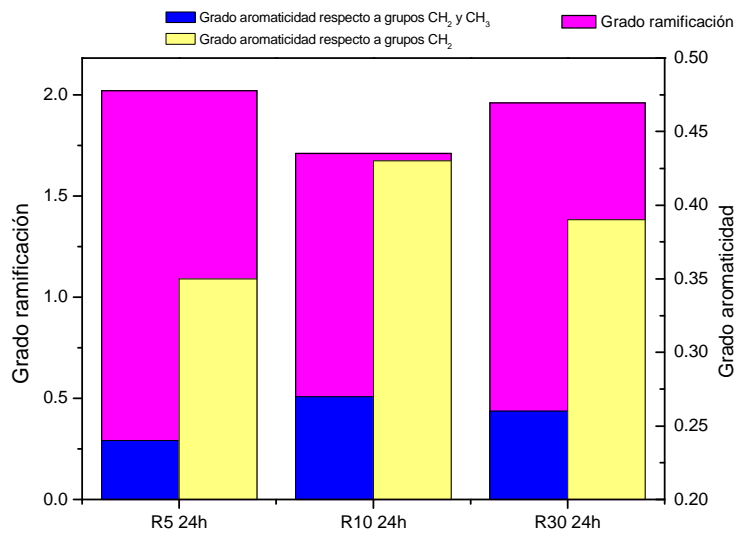


Figura 33: Crudo B.  $t=24h$ . Influencia de la relación n-parafina/crudo en la estructura de los asfaltenos.

En cuanto a la influencia de la relación n-parafina/crudo en la estructura de los asfaltenos, lo que debe ocurrir es que a mayor relación, la concentración de n-heptano es mayor de forma que la estabilidad de las micelas que forman los asfaltenos disminuye ya que las resinas abandonan la micela quedando una mayor cantidad de partículas asfálticas suspendidas en el seno del crudo que interaccionarán entre sí uniéndose a otras partículas individuales o a agregados asfálticos presentes en el crudo. La partícula de asfalteno se compone de un núcleo aromático de forma que, cuanto mayor sea la agregación de asfaltenos, el grado de aromaticidad aumentará. Para relaciones bajas la desestabilización de las micelas es menor debido a la baja concentración de n-parafina por lo que la agregación de las moléculas de asfaltenos entre partículas individuales o agregados de asfaltenos ya presentes en el seno del crudo es menor.

En la Figura 31 los resultados siguen la tendencia esperada. En cambio en las Figuras 30, 32 y 33 inicialmente la aromaticidad aumenta con el aumento de R pero existen puntos en los que en lugar de aumentar disminuye como es el caso de la relación  $R=30$  mL/g para un tiempo de 12 y 24 h. Esto puede ser debido a que en la etapa de separación de sólidos mediante lavado del crudo con n-heptano haya precipitado también cierta cantidad de maltenos (parte del crudo soluble en el n-heptano) que provoquen un resultado erróneo en la cuantificación de la aromaticidad debido a su estructura lineal.

- **Caracterización por resonancia magnética nuclear de protón ( $^1\text{H}$  RMN)**

Una vez identificados en el espectro de RMN los picos correspondientes a los protones interés de estudio se calcula por integración de los datos el área del pico. A partir de estas áreas mediante correlaciones empíricas se obtiene el porcentaje de cada tipo de protón. A su vez, por relaciones estequiométricas, se puede aproximar a un porcentaje de los distintos tipos de carbonos.

En las Figuras 34, 35, 36, 37 y 38 se representan los espectros de RMN de las muestras de asfaltenos estudiadas obtenidos a partir del crudo B.

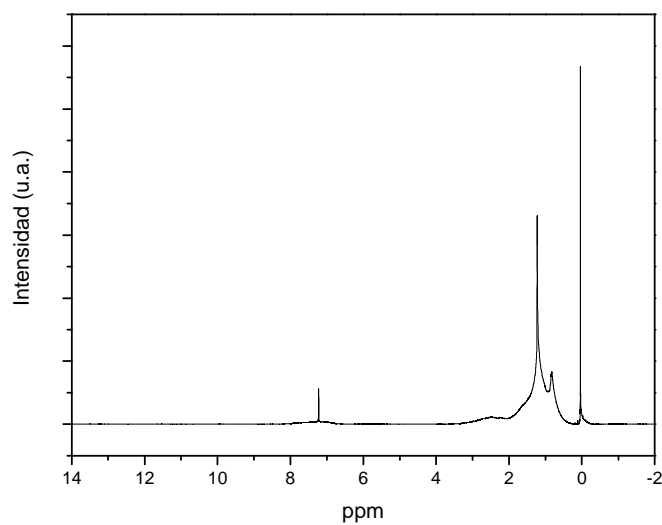


Figura 34: Crudo B. Espectro de RMN de los asfaltenos para  $R=1$  mL/g y tiempo de equilibrio  $t=I/P$

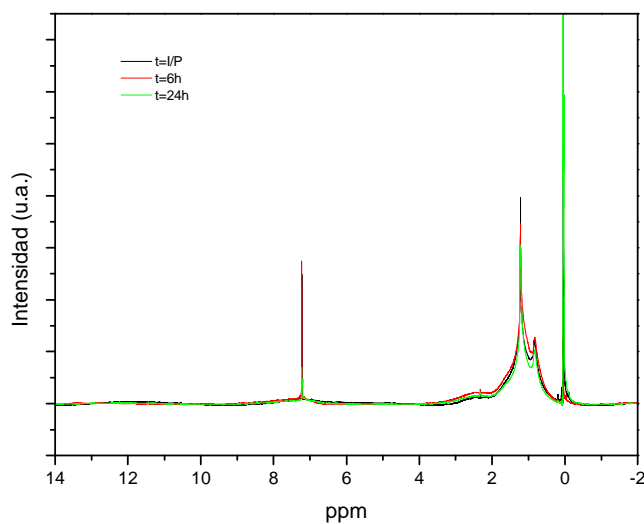


Figura 35: Crudo B. Espectro de RMN de los asfaltenos para  $R=5$  mL/g y tiempos de equilibrio  $t=I/P$ , 6h y 24h



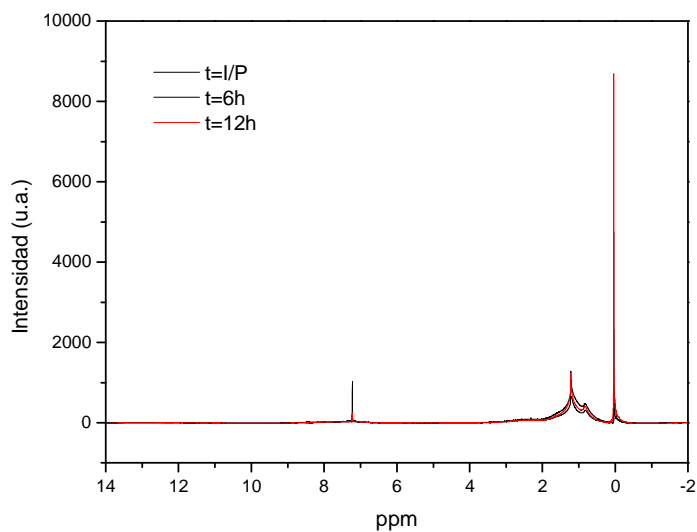


Figura 36: Crudo B. Espectro de RMN de los asfaltenos para  $R=10$  mL/g y tiempos de equilibrio  $t=I/P$ , 6h y 12h

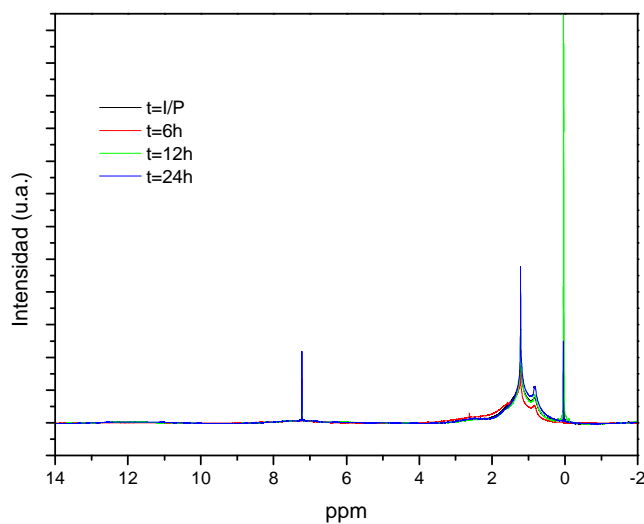


Figura 37: Crudo B. Espectro de RMN de los asfaltenos para  $R=30$  mL/g y tiempos de equilibrio  $t=I/P$ , 6h, 12h y 24h

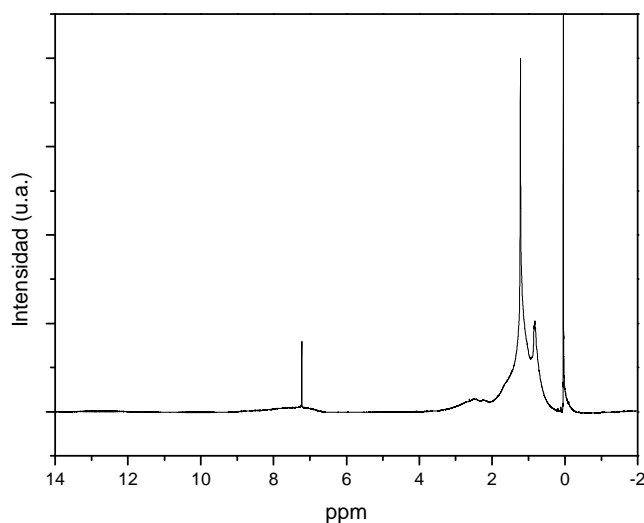


Figura 38: Crudo B. Espectro de RMN de los asfaltenos para  $R=50 \text{ mL/g}$  y tiempo de equilibrio  $t=I/P$

A partir de los espectros anteriores, se calculan los porcentajes de cada tipo de protón y carbono [Tabla 7].

Tabla 7: Resultados obtenidos del análisis RMN

Muestra	%Har	%Ha	%Hc	%Hd	CA%	Ca%	C2%	C3%
C7-R1-tI/P	4.04	14.34	52.69	28.93	20.89	10.87	49.95	18.29
C7-R5-tI/P	6.43	8.91	52.43	32.23	22.30	6.84	50.27	20.60
C7-R5-t6h	7.39	16.57	46.55	29.49	29.57	11.75	41.25	17.42
C7-R5-t24h	6.91	14.92	50.40	27.78	27.05	10.77	45.48	16.71
C7-R10-tI/P	6.30	14.59	50.41	28.69	26.04	10.63	45.91	17.42
C7-R10-t6h	7.42	17.32	46.48	28.79	29.82	12.22	41.01	16.94
C7-R10-t12h	6.11	19.02	47.55	27.31	28.03	13.53	42.26	16.18
C7-R30-tI/P	6.72	13.90	53.32	26.06	25.60	10.11	48.49	15.80
C7-R30-t12h	6.50	27.35	48.78	17.36	32.13	18.05	40.26	9.55
C7-R30-t12	7.78	11.55	53.25	27.42	26.60	8.40	48.39	16.61
C7-R30-t24h	6.32	11.76	51.50	30.42	23.97	8.81	48.23	18.99
C7-R50-tI/P	6.08	15.52	49.20	29.19	26.24	11.29	44.76	17.70

Con los datos de la Tabla 7 se calcula el grado de aromaticidad y de ramificación del anillo de las muestras aplicando las siguientes ecuaciones:

- Ecuación para el cálculo del grado de ramificación de las cadenas:

$$I_{C3/C2} = \frac{C3(\%)}{C2(\%)} \text{ [Ec. 12]}$$

- Ecuación para el cálculo del grado de aromaticidad:

$$I_{C2/CA} = \frac{C2(\%)}{CA(\%)} \text{ [Ec. 13]}$$

- Ecuación para el cálculo del grado de ramificación del anillo aromático:

$$I_{Ca/CA} = \frac{Ca(\%)}{CA(\%)} \text{ [Ec. 14]}$$

Los resultados obtenidos para cada muestra de asfalteno a caracterizar son los que se muestran en la Tabla 8.

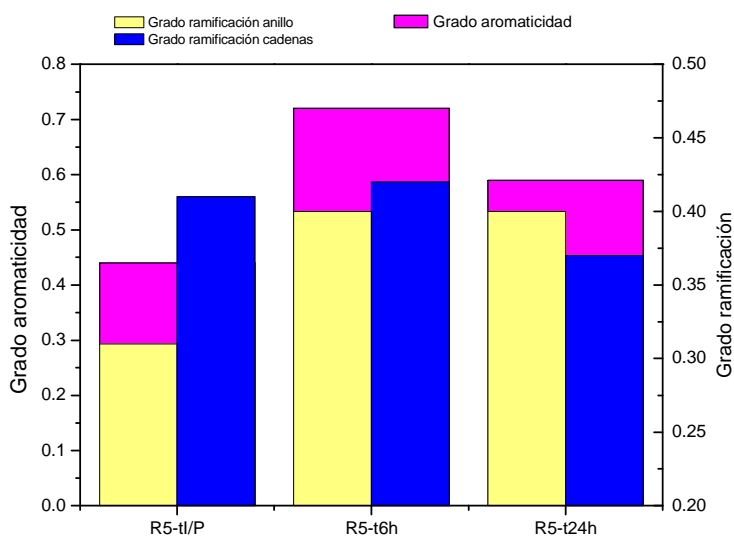
*Tabla 8: Valores relativos del análisis <sup>1</sup>H RMN*

Muestra	Grado aromaticidad	Grado ramificación de cadenas	Grado ramificación ciclo
<b>C7-R1-tI/P</b>	0.42	0.37	0.52
<b>C7-R5-tI/P</b>	0.44	0.41	0.31
<b>C7-R5-t6h</b>	0.72	0.42	0.40
<b>C7-R5-t24h</b>	0.59	0.37	0.40
<b>C7-R10-tI/P</b>	0.57	0.38	0.41
<b>C7-R10-t6h</b>	0.73	0.41	0.41
<b>C7-R10-t12h</b>	0.66	0.38	0.48
<b>C7-R30-tI/P</b>	0.53	0.33	0.39
<b>C7-R30-t6h</b>	0.80	0.24	0.56
<b>C7-R30-t12h</b>	0.55	0.34	0.32
<b>C7-R30-t24h</b>	0.50	0.39	0.37
<b>C7-R50-tI/P</b>	0.59	0.40	0.43

A continuación se estudia la influencia del tiempo de equilibrio y la relación n-parafina crudo en la estructura de los asfaltenos.

*Influencia del tiempo de equilibrio:*

Para el estudio de la influencia del tiempo de equilibrio, para una misma relación, se representan los grados de aromaticidad y ramificación de las cadenas y del anillo aromático de los asfaltenos obtenidos en los ensayos realizados con el crudo B a cada tiempo experimentado. Esto es lo que muestran las Figuras 39, 40 y 41.



*Figura 39: Crudo B. R=5mL/g. Influencia del tiempo de equilibrio en la estructura de los asfaltenos*

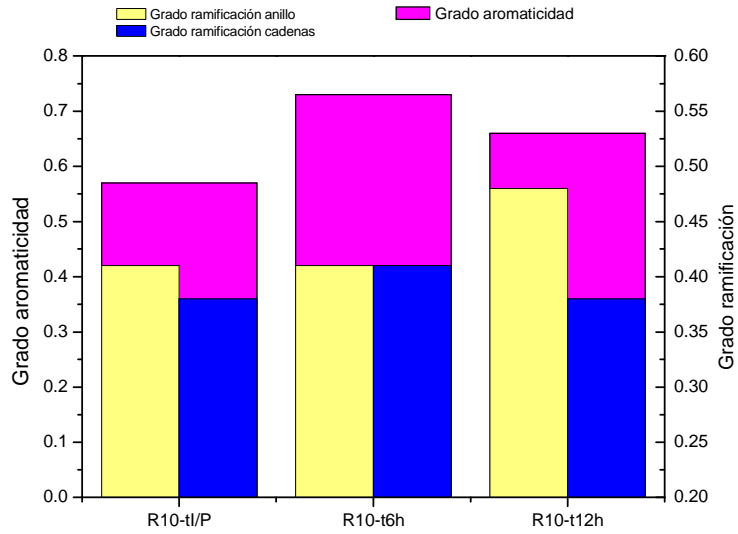


Figura 40: Crudo B. R=10mL/g. Influencia del tiempo de equilibrio en la estructura de los asfaltenos

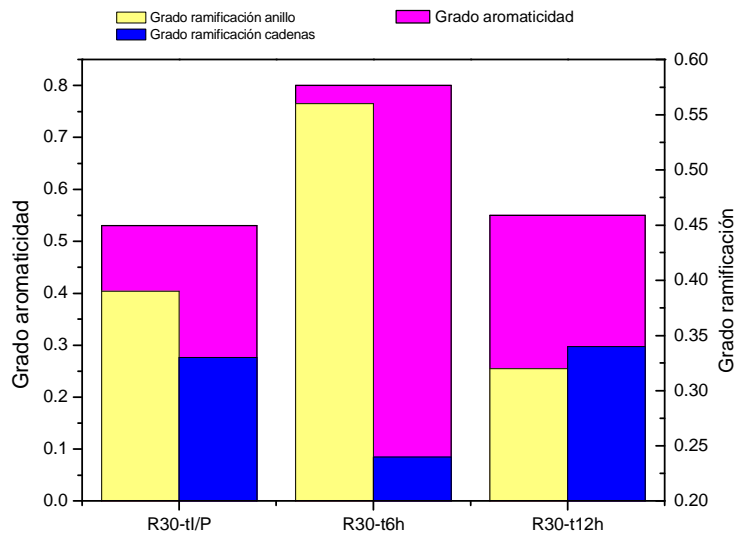
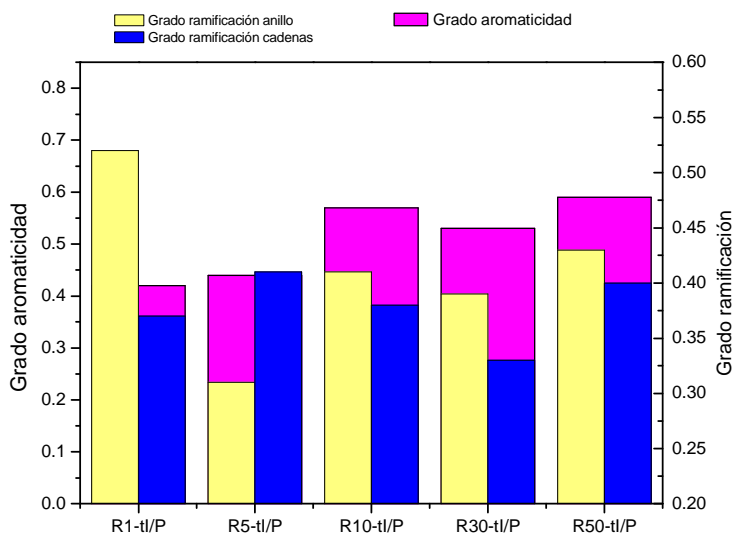


Figura 41: Crudo B. R=30mL/g. Influencia del tiempo de equilibrio en la estructura de los asfaltenos

Mediante esta técnica se obtiene que la estructura de los asfaltenos para todas las muestras caracterizadas presenta un alto grado de aromaticidad siendo este mayor que el grado de ramificación pero no se observa una tendencia clara de la influencia del tiempo en la estructura de los asfaltenos. Como ya se explicó anteriormente, el tiempo influye en la cantidad de asfaltenos que precipitan pero no en los grados de aromaticidad y ramificación de estos. Los resultados obtenidos muestran grandes variaciones estructurales de las muestras caracterizadas con el aumento del tiempo cuando deberían presentar estructuras similares ya que para las relaciones estudiadas el tiempo apenas influye en la cantidad de asfaltenos precipitados.

*Influencia de la relación n-parafina/crudo:*

Para este estudio se representan los grados de aromaticidad y ramificación de las cadenas y del anillo aromático para las muestras de asfaltenos obtenidas de los ensayos realizados a partir del crudo B para cada relación a un mismo tiempo de equilibrio. Esto puede verse en las Figuras 42, 43, 44 y 45.



*Figura 42: Crudo B. t=I/P. Influencia de la relación n-parafina/crudo en la estructura de los asfaltenos.*

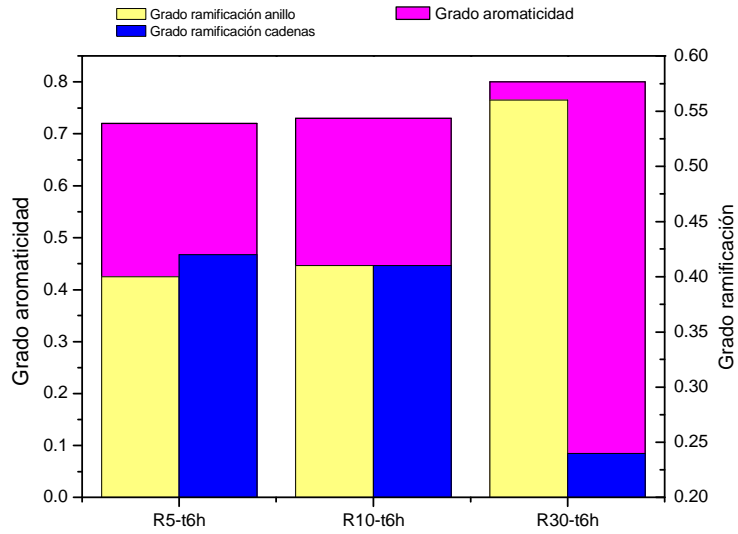


Figura 43: Crudo B.  $t=6h$ . Influencia de la relación n-parafina/crudo en la estructura de los asfaltenos.

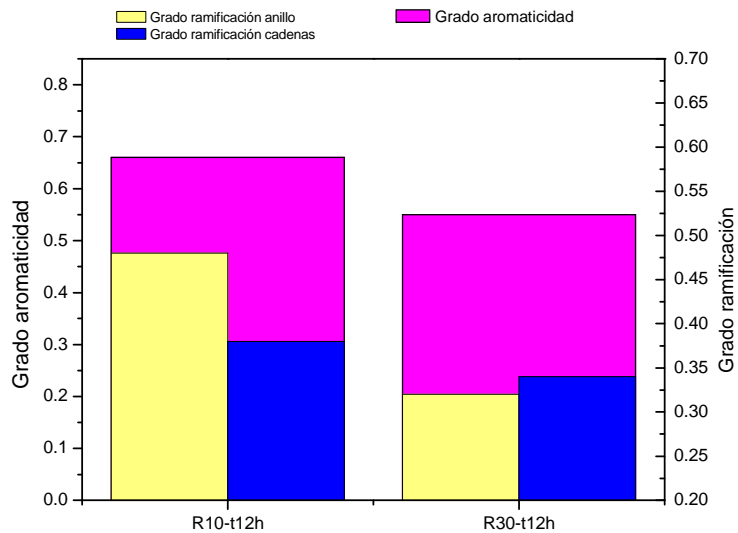


Figura 44: Crudo B.  $t=12h$ . Influencia de la relación n-parafina/crudo en la estructura de los asfaltenos.

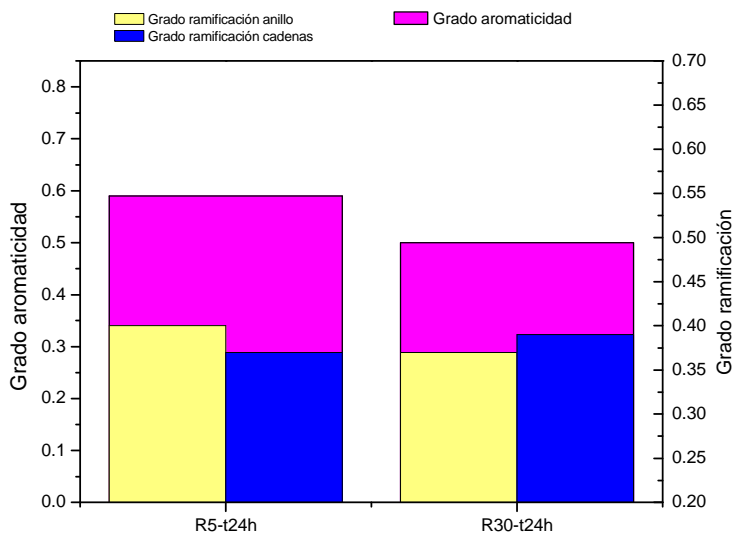


Figura 45: Crudo B.  $t=24h$ . Influencia de la relación n-parafina/crudo en la estructura de los asfaltenos.

El estudio de la relación n-parafina/crudo muestra que los asfaltenos presentan un alto grado de aromaticidad. En las Figuras 42 y 43 los resultados obtenidos son los esperados ya que el grado de aromaticidad de los asfaltenos aumenta con el aumento de R, sin embargo, las Figuras 44 y 45 muestran lo contrario.

Los resultados obtenidos indican que la caracterización espectroscópica mediante RMN no es una técnica adecuada para la caracterización de asfaltenos. Esto probablemente sea debido a que las muestras de asfaltenos no son lo suficientemente puras para una precisa caracterización espectroscópica mediante RMN. De cualquier modo, una mayor purificación de la muestra provocará probablemente pérdidas de parte de las moléculas de asfaltenos de forma que no estaríamos cuantificando la totalidad de la molécula.

En cuanto a las variaciones en la aromaticidad, es probable que los resultados se hayan visto afectados porque parte de los maltenos presentes en el crudo hayan precipitado con los insolubles en n-heptano y, por lo tanto, no se estaría caracterizando únicamente la molécula de asfalto. Los maltenos tienen una estructura lineal que puede contribuir a la disminución de la aromaticidad en mayor o menor grado dependiendo de la cantidad de éstos que haya podido precipitar en la etapa de los lavados con n-heptano.



## 6. CONCLUSIONES.

Las principales conclusiones que se pueden obtener del estudio realizado son:

1. La precipitación de asfaltenos se ve más favorecida con el aumento de la relación n-parafina/crudo.
2. Las relaciones estudiadas son relativamente altas, por lo que no se observa la influencia del tiempo en la precipitación de asfaltenos
3. Esta metodología no es aplicable a estos crudos a relaciones n-parafina/crudo bajas por la elevada densidad de la suspensión que no permite la separación de los sólidos insolubles en la n-parafina.
4. La caracterización por espectroscopía infrarroja FTIR determina que para las relaciones estudiadas el tiempo de precipitación no influye en la estructura de los asfaltenos. La relación n-parafina/crudo si influye en la estructura de éstos de forma que, al aumentar la relación, la aromaticidad de las moléculas de asfaltenos aumenta también.
5. La espectroscopía por RMN no es una técnica de caracterización adecuada para las muestras estudiadas.

## **7. RECOMENDACIONES**

Sería conveniente experimentar con relaciones n-parafina/crudo inferiores a las estudiadas. Como ya se ha mencionado antes, con los crudos empleados esto no fue posible debido a la elevada viscosidad por lo que, quizás, fuera una solución estudiar crudos más ligeros y, por lo tanto, menos densos. Con respecto a esta problemática, otra posible solución podría ser trabajar a temperaturas más elevadas que disminuyan la viscosidad de las muestras.

Se debería mejorar también la toma de muestras de crudo mejorando el método de agitación de la lata donde se encuentra contenido.

## 8. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Wauquier J.P. “*Separation Process*”. ISBN: 2-7108-0686-X. Ed. Technip. 388-417; 2000.
- [2] Wauquier J.P., “*El Refino Del Petróleo*”. ISBN: 84-7978-623-X. Ed. Díaz Santos, S.A. 2004.
- [3] Yarranton H., Alboudwarej H., Jakher R., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, 8 (2000), 2916.
- [4] José Lluch Urpí., “*Tecnología y margen del refino de petróleo*”.2008.
- [5] Speight J., “*Characterization of Heavy Crude Oils and Petroleum Residues*”. Symposium International, pp. 32 – 41, Éditions Technip, Paris, 1984.
- [6]. Centeno, G., Trejo, F., Ancheyta, J. and Carlos, A. “*Precipitación de asfaltenos del crudo Maya en un sistema a presión*”. *Rev. Soc. Quim. Mex.* 48:179-188.2004.
- [7] Heinemann J., “*Upgrading Petroleum Residues and Heavy Oils,*” pp. 22-39, Marcel Dekker, INC, New York, 1994.
- [8] Groenzin H., Mullins O.J. *Phys. Chem. A.*, 103, 50 (1999), 11237.
- [9]. T.F. YEN., G.V. Chilingarian., “*Asphaltenes and asphalts, I*”.
- [10] Speight, J. G. “*The chemistry and technology of petroleum*”. Marcel Dekker, 1998.
- [11]. “*Asfaltenos de petróleo: problemática generada y mecanismos de biodegradación posibles*” *Rev. Latinoam. Microbiol.* 2001; 43 (3): 143-150.
- [12] Daniel Merino García., Sebastiano Corraera., “*Production Chemistry and Flow Assurance*”.
- [13] Delgado, José Gregorio., “*Asfaltenos: composición, agregación y precipitación*”. Cuaderno FIRP S369-A. Laboratorio de formulación, interfases, reología y procesos. Mérida (Venezuela). 2006
- [14] Jefferson L. Creek., “*Freedom of Action in the State of Asphaltenes: Escape from Conventional Wisdom*”.
- [15] Hussam H. Ibrahim and Raphael O. Idem., “*Correlations of Characteristics of Saskatchewan Crude Oils/Asphaltenes with Their Asphaltenes Precipitation Behavior and Inhibition Mechanisms: Differences between CO<sub>2</sub>- and n-Heptane-Induced Asphaltene Precipitation*”.2004.
- [16] Hong E, Paul Watkinson., “*A study of asphaltene solubility and precipitation*”.2004.
- [17] Taher A. Al-Sahhaf, Mohammed A. Fahim., Amal S. Elkilani., “*Retardation of asphaltene precipitation by addition of toluene, resins, deasphalted oil and surfactants*”.2001
- [18] Eduardo Buenrostro-Gonzalez., Carlos Lira-Galeana., Alejandro Gil-Villegas., Jianzhong Wu., “*Asphaltene Precipitation in Crude Oils: Theory and Experiments*”.
- [19] Jianzhong Wu., John M. Prausnitz., Abbas Firoozabadi., “*Molecular Thermodynamics of Asphaltene Precipitation in Reservoir Fluids*”.

- [20] Alayón M., “*Asfaltenos, Ocurrencia y floculación*”. Cuaderno FIRP S369-PP. Venezuela. 2004.
- [21] Hussam H. Ibrahim., Raphael O. Idem., “*Interrelationships between Asphaltene Precipitation Inhibitor Effectiveness, Asphaltenes Characteristics, and Precipitation Behavior during n-Heptane (Light Paraffin Hydrocarbon)-Induced Asphaltene Precipitation*”.
- [22] Desiderio A. Villarino Medina., Mauricio Luna Brito., “*Asfaltenos: problemática y posible reutilización*”.
- [23] Huanquan Pan., Abbas Firoozabadi., “*Thermodynamic Micellization Model for Asphaltene Precipitation Inhibition*”.
- [24] José A. Calles., Javier Dufour., Javier Marugán., José Luis Peña., Raúl Giménez-Aguirre., Daniel Merino-García., “*Properties of Asphaltenes Precipitated with Different n-Alkanes. A Study To Assess the Most Representative Species for Modeling*”.
- [25] Simon I. Andersen a., James G. Speight., “*Thermodynamic models for asphaltene solubility and precipitation*”.
- [26] J.S. Buckley., G.J. Hirasaki., Y. Liu., S. Von Drasek., J-X. Wang., B. S. Gill., “*Asphaltene precipitation and solvent properties of crude oil*”.
- [27] ASTM D7061 – 06 *Standard Test Method for Measuring n-Heptane Induced Phase Separation of Asphaltene-Containing Heavy Fuel Oils as Separability Number by an Optical Scanning Device*.
- [28] Hammami A., Ratulowski J., “*Precipitation and Deposition of Asphaltenes in Production Systems. A Flow Assurance Overview*”.
- [29] Speight, J. G., Moschopedis, S. E., “*Chemistry of asphaltenes, Advances in chemistry series*”. M. Joan Comstock series editor. Washington D. C., 1981, 195, 1.
- [30] Tojima, M., Suhara, S., Imamura, M., Furuta, A., “*Catal. Today*”, 1998, 43, 347-351.
- [31] Ancheyta, J., Centeno, G., Trejo, F., Marroquín, G., García, J. A., Tenorio, E., Torres, A., “*Energy Fuels*”. 2002, 16, 1121-1127.
- [32] Lhioreau, C., Briant, J., Tindy, R., “*Rev. Inst. Fr. Pet.* 1967, 22, 797.
- [33] Speight, J. G., “*Petr. Sci. Eng.*”. 1999, 22, 3-15.
- [34] Hotier, G., Robin, M., “*Rev. Inst. Fr. Pet.*”. 1983, 38, 101-120.
- [35] Andersen, S. I., Birdi, K. S., “*Fuel Sci. Tech. Int.*”. 1990, 8, 593-615.
- [36] Andersen, S.I., “*Fuel Sci. Tech. Int.*”. 1994, 12, 51-74.
- [37] Feng, H.Y., Min, G. T., “*Fluid phase equilibria*”. 2001, 192, 13-25.
- [38] Pasadakis, N., Varotsis, N., Kallithrakas, N., “*Petr. Sci. Tech.*”. 2001, 19, 1219-1227.
- [39] Hirschberg, A., DeJong, L. N. J., Schipper, B. A., Meijer, J. G., “*Influence of Temperature and Pressure on Asphaltene Flocculation*” *Soc. Pet. Eng. J.*” 1984, 24, 283-93.

- [40] Burke, N. E., Hobbs, R. D., Kashou, S. F., Paper SPE18273, presented at the 1988 SPE annual technical conference, Houston, Texas, 1988.
- [41] Bilheimer, J. S., Sage, B. H., Lacey, W.N., “*Petrol. Trans*”. AIME, Nov.1949, 290.
- [42] Jayaraj, C., “*Chemical structure of bitumen-derive asphaltenes by nuclear magnetic resonance spectroscopy and X-R*”. Fuel 80 .921-930. 2003
- [43] Jean-Claude Roussel., Raymond Boulet., “*Characterization of Crude Oils and Petroleum Fractions*”.
- [44] Leontaritis, K. J., Mansoori, G. A., “ *Asphaltene flocculation during oil recovery and processing: A thermodynamic-colloidal model*”. SPE 16258, Proc. 1987 Soc. Pet. Eng. Symp. on Oil Field Chemistry, Richardson, Tex. (1987).
- [45] Mansoori, G. A., Jiang, T. S., “*Asphaltene deposition and its role on enhanced oil recovery*”. Proc., 3<sup>rd</sup> European Conf. on Enhanced Oil Recovery, Rome (1985).
- [46] Mansoori, G. A., Jiang, T. S., Kawanaka, S., “*Asphaltene deposition and its role in petroleum production and processing*”. Arab. J. Sci. Eng., 13:17 (1988).
- [47] Park, S. J., Mansoori, G. A., “*Aggregation and deposition of heavy organics in petroleum crudes*”. Int. J. Energy Sources, 10 (6): 109-125 (1988).
- [48] Park, S. J., Mansoori, G. A., “*Organic deposition from heavy petroleum crudes (a fractal aggregation theory approach)*”. Proc, UNITAR/UNDP 4<sup>th</sup> Int. Conf. On Heavy Crudes and Tar Sands, Edmonton, Alta., (1988)
- [49] Pineda G. Mesta-Howard A. M., “*Petroleum asphaltenes: generated problematic and possible biodegradation mechanisms*”. Revista Latinoamericana de Microbiología 2001. 43, 3, 2001, P 143-150.
- [50] Ngiem L. Hassam M., Nuttaki R., “*Efficient Modelling of Asphaltene Precipitation*”. Artículo SPE 26642.1993.
- [51] Qin X., Wan P., Sepehrnoori K., Pope G., *Ind. Eng. Chem.Res.*, 39 (2000), 2644.
- [52] Priyanto S., Mansoori A., Suwono A., “*Chemical Engineering Science*”. 56 (2001), 6933.
- [53] Wang, J.X. and Buckley, J.S., “*Asphaltene Stability in Crude Oil and Aromatic Solvents-The Influence of Oil Composition*”. Energy & Fuels (2003) 17, 1445-1451.
- [54] Sirota, E.B.: “*Physical Structure of Asphaltenes*”. *Energy & Fuels* (2005) **19**, 1290-1296.
- [55] Rodríguez, M., “*Inhibición de la precipitación de asfaltenos con resinas*”.Tesis de pregrado Laboratorio FIRP (2001).
- [56] H. Gary., J. E. Handwerk., “*Refino de Petróleo*”. Editorial Reverté S. A.
- [57] Luis Javier Molero de Blas, MSc under the supervision of Prof Anthony R Burgess, PhD, ARCS, DIC, CEng, FInstE, CChem, FRSC., “*Pollutant formation and interaction in the*

*combustion of heavy liquid fuels*". Department of Chemical Engineering UNIVERSITY COLLEGE LONDON Torrington Place, London WC1E 7JE.

[58] Andersen, S. I., Birdi, K. S., "*Fuel Sci. Tech. Int*". 1990, 8, 593-615.

9. ANEXO

## **PROCEDIMIENTO**

### **FA-A-07-Pr-003/03**

#### **Precipitación de asfaltenos: Obtención de datos de equilibrio.**



**Laboratorio de Aseguramiento de Flujo y Tecnología del Petróleo  
PETROLAB**

**Línea de Asfaltenos**

Número:	Elaborado:	Fecha:
FA-A-07-Pr-003/02	RGA	10/05/2007

Revisión: 02 Autor: RGA Fecha: 15/07/2007	Revisión: 03 Autor: RGA Fecha: 23/10/2008	Revisión: Autor: Fecha:	Revisión: Autor: Fecha:
---	---	-------------------------------	-------------------------------

## 1. OBJETO

1.1. El objeto de este procedimiento es determinar los asfaltenos insolubles en n-alcano pero solubles en tolueno (asfaltenos) presentes en muestras de crudo de petróleo muerto. Debido a la necesidad de datos de equilibrio reales como entrada a los métodos de predicción, se necesitan datos de porcentaje de asfaltenos obtenidos tras el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio.

## 2. RESUMEN DEL MÉTODO.

2.1. El procedimiento está basado en el procedimiento FA-A-06-Pr-001/03. Una proporción de muestra se mezcla con n-alcano en un baño de ultrasonidos y se deja reposar la suspensión resultante a temperatura constante durante un tiempo necesario para alcanzar el equilibrio de precipitación, centrifugándose y recogiendo por decantación un precipitado que contiene los asfaltenos y un resto sólido constituido por sustancia parafinosa y otras sustancias insolubles en n-parafina ( $P_{INS}$ ). Las sustancias parafinosas y restos de crudo se eliminan lavando con el n-alcano el sólido formado tres veces mediante mezcla en un baño de ultrasonidos, equilibración de temperatura en un baño termostatzado y centrifuga. Por último, los asfaltenos ( $T_{SOL}$ ) se separan de la materia inorgánica y de los sólidos insolubles en tolueno ( $T_{INS}$ ) por redisolución con tolueno en un proceso similar al anterior para lograr la separación total. El tolueno, utilizado en la separación final, se evapora y los asfaltenos se pesan para obtener el rendimiento final. Los sólidos insolubles en tolueno, junto con las parafinas y los inorgánicos, se determinan por diferencia de pesada de los tubos de centrifuga antes y después del lavado con el disolvente empleado.

2.2. Como n-alcano se utiliza n-heptano, ya que es el agente de precipitación usado en otros procedimientos convencionales de precipitación como la IP-143 (FA-A-06-Pr-001/03). La técnica permite la obtención de datos de equilibrio a diferentes temperaturas en función de los intervalos de operación de los equipos utilizados. También se puede modificar la relación entre el volumen de n-alcano añadido y la masa de crudo ( $R, mL \cdot g^{-1}$ ), para determinar la cantidad de asfaltenos en equilibrio en diferentes condiciones e intentar determinar el umbral.



2.3. Los ensayos se realizan a diferentes tiempos de forma creciente con el fin de determinar cuál es el tiempo de contacto necesario entre el crudo y el n-heptano hasta alcanzar el equilibrio para las diferentes relaciones R.

2.4. Cada mezcla correspondiente a un punto de equilibrio se preparara por cuadruplicado, para tener una medida del error experimental.

### **3. APARATOS.**

3.1. Baño de ultrasonidos con temporizador.

3.2. Baño termostatzado.

3.3. Centrífuga con rotor oscilante con capacidad para 4 muestras RT-138 (máximo 5000 R.P.M. y 40°C).

3.4. Tubos de centrífuga de vidrio roscado con capacidad de 40 ml.

3.5. Estufa a 107 °C para secado vidrio.

3.6. Estufa a vacío para eliminación disolventes (temperatura máxima de 200 °C, presión mínima de 40 mbar).

3.6. Balanza analítica de precisión 0,1 mg.

3.7. Vasos de precipitados altos de 250 mL, que deben estar perfectamente limpios y secos.

3.8. Vasos de precipitados altos de 100 mL, que deben estar perfectamente limpios y secos.

3.8. Gradillas para tubos de centrífuga de 40 mL.

3.9. Probetas graduadas de 50 mL.

3.10. Jeringas de plástico con un volumen de 10 mL.

3.11. Micropipetas de diferentes volúmenes máximos (0.5 – 5.0 mL y 1.0 – 10.0 mL).

### **4. REACTIVOS.**

4.1. Tolueno, grado reactivo. Precaución: tóxico e inflamable.

4.2. n-Heptano, grado reactivo. Precaución: tóxico e inflamable.

## 5. PROCEDIMIENTO.

### 5.1. Preparación de muestras:

En cada experimento de equilibrio se prepara una mezcla (por cuadruplicado) de un peso variable de crudo, MC, al que se añade un volumen determinado de n-parafina, VP, de forma que se obtenga el valor deseado de la relación parafina (mL) a crudo (mg),  $R = VP / MC$ , para dicho punto de equilibrio. Siempre se utiliza el mismo volumen de n-parafina, variándose el peso de crudo de forma que se obtengan diferentes valores de R para conseguir precipitar distintas cantidades de asfaltenos.

5.1.1. Pesar e identificar/numerar los tubos donde se introduce la disolución inicial de crudo y n-parafina. Los tubos tienen que estar perfectamente limpios y secos, para lo cual se introducen en la estufa a 107°C durante 15 minutos y luego se dejan hasta temperatura ambiente en desecador. Se deben numerar los tubos de forma que la centrífuga está siempre equilibrada 2 a 2 para evitar vibraciones excesivas del rotor.

5.1.2. Determinar la masa de crudo necesaria, MC, y pesarla en la balanza de precisión. La toma de muestra de crudo, para que la muestra sea homogénea, se realiza agitando la lata que contiene el crudo simulando el movimiento de un péndulo, alrededor de 10 veces y de forma consecutiva; se toma con una jeringa de un vaso de precipitados y se añade con cuidado al tubo de centrífuga.

5.1.3. Añadir el volumen de n-parafina necesario, VP (40 mL), medido con una probeta. La n-parafina ha de estar a la temperatura a la que se quiera alcanzar el equilibrio. Cerrar herméticamente los tubos con los tapones adecuados.

5.1.4. Colocar los tubos en una gradilla dentro de un baño de ultrasonidos durante 45 minutos (artículo: Akbarzadeh K. et al. *“Methodology for the characterization and modeling of asphaltene precipitation from heavy oils diluted with n-alkanes”*).

### 5.2. Equilibración:

5.2.1. Retirar los tubos del baño de ultrasonidos tras el tiempo de mezcla e introducirlos en una gradilla dentro del baño termostatzado de equilibración. Tener cuidado a la hora de colocar los tubos en la gradilla para asegurar una buena mezcla y circulación del agua del baño alrededor de todo el sistema (evitar zonas muertas y caminos preferentes de circulación del agua).

5.2.2. Asegurarse que durante todo el tiempo que dura el experimento el nivel del líquido en el interior de los tubos esté sumergido en el líquido del baño, evitando la evaporación del líquido del baño.

5.2.3. Transcurrido el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio (6, 12, 24 horas), sacar los tubos del baño termostatzado y proceder a la separación, lavado y redisolución de las sustancias precipitadas ( $P_{INS}$ ).

5.3. Separación y lavado de insolubles en n-parafina ( $P_{INS}$ ):

5.3.1. Una vez transcurrido el tiempo considerado para alcanzar el equilibrio, hay que realizar la separación de los sólidos precipitados. Para ello, se centrifuga la disolución equilibrada durante 12 minutos en la centrífuga, previamente termostatzada a la temperatura utilizada en la etapa de equilibración, manteniendo en todo momento el tubo tapado. La velocidad de centrifugación utilizada es de 4500 R.P.M. El frenado del rotor de la centrífuga se deja libre (indicado con XXX).

5.3.2. Pipetear 30 mL del líquido sobrenadante, con cuidado de no perder nada del sólido precipitado, ya que es difícil observar la interfase. Para ello, utiliza 3 veces la micropipeta de 10 mL. Es preferible dejar un pequeño volumen de la n-parafina sin decantar a perder algo de sólido.

5.3.3. Añadir un volumen de 30 ml, igual al eliminado en el apartado 5.3.2., medido con probeta, de la n-parafina utilizada anteriormente ( $V_P'$ ) sobre el tubo que contiene el sólido decantado, para lavarlo y eliminar el posible crudo embebido en el mismo. La n-parafina debe estar a la misma temperatura a la que se ha realizado la precipitación de los insolubles en la misma. Agitar y lavar el sólido decantado con la n-parafina añadida. Introducir el tubo de ensayo cerrado herméticamente en el baño de ultrasonidos durante 15 minutos y, a continuación, en el baño de equilibración otros 15 minutos para asegurar que se alcance la temperatura de operación.

5.3.4. Volver a centrifugar la suspensión de lavado en iguales condiciones a las del punto 5.3.1.

5.3.5. Eliminar el líquido sobrenadante en las mismas condiciones del punto 5.3.2.

5.3.6. Repetir el procedimiento descrito en los puntos 5.3.3., 5.3.4. y 5.3.5., teniendo en cuenta que en el último lavado se ha de eliminar la mayor cantidad posible de n-parafina. De esta forma se habrán realizado tres lavado del sólido precipitado en equilibrio.

5.3.7. Secar el tubo de centrífuga abierto en la estufa a una temperatura de 107°C durante 30 minutos (o más si es necesario porque no se haya eliminado totalmente la parafina de lavado). Si se dispone de estufa de vacío este paso se realizará a una temperatura de 40°C y a una presión de vacío de 70 mbar.

5.3.8. Dejar enfriar el tubo en el desecador hasta temperatura ambiente y pesar para determinar la cantidad de sólido precipitado insoluble en n-parafina. Este sólido estará constituido por asfaltenos ( $T_{SOL}$ ), sólidos insolubles en n-alcano y materia inorgánica ( $T_{INS}$ ):

$$P_{INS}=T_{INS}+T_{SOL}$$

5.4. Separación y lavado de insolubles en tolueno ( $T_{INS}$ ):

5.4.1. El sólido lavado, secado y pesado obtenido en la precipitación se redisuelve en un volumen de 10 ml de tolueno ( $V_p''$ ), medido con probeta. Para ello, se añade dicho volumen, a la temperatura a la que se obtuvo la disolución en equilibrio en la etapa de equilibración, en el tubo de centrífuga que contiene el precipitado anterior.

5.4.2. A continuación, se introduce la suspensión anterior en el baño de ultrasonidos durante 15 minutos y, a continuación, durante otros 15 minutos en el baño de equilibración.

5.4.3. Centrifugar la suspensión resultante en iguales condiciones a las empleadas en el punto 5.3.1.

5.4.4. Decantar el líquido sobrenadante, con cuidado de no perder nada del sólido decantado. Es preferible dejar un pequeño volumen de tolueno sin decantar a perder algo de sólido. Guardar por separado el líquido sobrenadante obtenido que contiene los solubles en tolueno en vasos de precipitados de 250 ml que deben estar perfectamente limpios, secos, tarados y etiquetados (en estufa a 107°C durante 15 minutos y en desecador hasta temperatura ambiente). Debe haber un vaso por cada tubo de centrífuga, pues el ensayo debe continuar por cuadruplicado hasta el final.

5.4.5. Repetir lavado con tolueno (puntos 5.4.1. a 5.4.4.).

5.4.6. A continuación, se realiza un lavado con un volumen de tolueno igual al usado de parafina ( $V_p$ ) medido con probeta. Se introduce la suspensión anterior en el baño de ultrasonidos durante 15 minutos y, a continuación, durante otros 15 minutos en el baño de equilibración. Se repiten los pasos 5.4.3. y 5.4.4.

5.4.7. Guardar por separado el líquido sobrenadante obtenido en este lavado y mezclarlo con el de cada tubo del punto 5.4.4., que se encuentra depositado en los vasos de precipitados.

5.4.8. Secar el tubo de centrífuga abierto en la estufa a una temperatura de 107°C durante 15 minutos.

5.4.9. Dejar enfriar el tubo en el desecador hasta temperatura ambiente y pesar para determinar la cantidad de sólido precipitado insoluble en tolueno ( $T_{INS}$ ), que son los sólidos insolubles o carbenos insolubles en la n-parafina y en tolueno, y la posible materia inorgánica presente en el crudo.

5.5. Evaporación de solubles en tolueno ( $T_{SOL}$ ):

A partir del líquido sobrenadante obtenido en la etapa anterior, se obtendrán los asfaltenos precipitados.

5.5.1. Se evapora el tolueno de la disolución en el baño de arena hasta evaporación completa (18-20 horas), manteniendo la velocidad de evaporación constante y prefijada al inicio (15 %).

Este punto es crítico debido a que si la evaporación se realiza de forma brusca y se sobrepasa el calentamiento, se pueden coquizar los asfaltenos con el consecuente cambio de propiedades y estructura. Si se dispone de la estufa de vacío este paso se realizaría en el interior de la misma en las mismas condiciones.

5.5.2. Una vez evaporado el tolueno, se seca el vaso en la estufa durante 30 minutos a 107°C. A continuación se deja enfriar en un desecador durante 30-60 minutos a temperatura ambiente y se vuelve a pesar, obteniéndose el valor de los solubles en tolueno ( $T_{SOL}$ ). Del balance de materia me puedo calcular los insolubles en tolueno por diferencia, aplicando el balance de materia ( $T_{INS}'$ ) que incluye las pérdidas y que se puede comparar con el obtenido directamente por pesada:

$$T_{INS}' = P_{INS} - T_{SOL}$$

Nota:  $T_{INS}' > T_{INS}$ .

## 6. NOMENCLATURA.

$V_P$  = volumen de n-parafina y de tolueno empleado en la disolución inicial y en el último lavado de tolueno (ml).

$V_P'$  = volumen de n-parafina utilizado en los lavados (ml).

$V_P''$  = volumen de tolueno utilizado en los dos primeros lavados (ml).

$M_C$  = masa de crudo (mg).

$R$  = relación inicial entre el volumen de n-parafina utilizado en la precipitación y la mas de crudo (ml mg<sup>-1</sup>).

$P_{INS}$  = masa de fracción insoluble en n-alcano (asfaltenos, sólidos insolubles o carbenos y sustancias inorgánicas).

$T_{INS}$  = masa de fracción insoluble en tolueno (sólidos insolubles o carbenos y materia inorgánica) obtenido por pesada.

$T_{INS}'$  = masa de fracción insoluble en tolueno (sólidos insolubles o carbenos y materia inorgánica) obtenido por aplicación del balance de materia.

$T_{SOL}$  = masa de fracción soluble en tolueno (asfaltenos).