Universidad Rey Juan Carlos

Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología

INGENIERO QUÍMICO

Curso académico 2008/09

Trabajo de Fin de Carrera

OBTENCIÓN DE LAS DISTRIBUCIONES DE TAMAÑO DE PARTÍCULAS EN EL UMBRAL DE PRECIPITACIÓN DE ASFALTENOS DE CRUDOS DE PETRÓLEO. INFLUENCIA DEL USO DE ADITIVOS

Autor: María Segovia García

Directores: Javier Dufour Andía

Raúl Giménez Aguirre

AGRADECIMIENTOS.

En primer lugar, quiero agradecer el tiempo y esfuerzo dedicado por parte de mis directores Raúl Giménez y Javier Dufour en la realización de este proyecto, así como sus consejos y conocimientos en la materia para conseguir, a base de mucho esfuerzo, finalizar a tiempo.

También quiero reconocer el constante interés y preocupación por parte de mis padres, Juan y María, y mi hermano Juan Fran, que incondicionalmente me han apoyado durante la realización de este proyecto y durante los años de mi carrera universitaria.

Por último, doy las gracias a Carlos, por su compresión y paciencia demostrada a lo largo del periodo de elaboración del proyecto.

ÍNDICE.

1.- Resumen…… 1
2.- Introducción…… 3
2.1.- El petróleo…….. 3
2.1.1.- El origen del petróleo…….. 4
2.1.2.- Composición del petróleo…… 6
2.1.3.- Impactos y problemas del petróleo…… 9
2.2.- Los asfaltenos…….. 9
2.2.1.- Las resinas…….. 12
2.2.2.- Composición y estructura de los asfaltenos…. 13
2.2.3.- Agregación y deposición de asfaltenos……. 16
2.2.4.- Problemas y soluciones asociados a la precipitación de asfaltenos…… 18
3.- Objetivos…….. 23
4.- Metodología…….. 24
4.1.- Materias primas…….. 24
4.2.- Equipo…….. 25
4.3.- Procedimiento experimental…….. 28
4.4.- Modelo teórico para el tratamiento de datos…… 30
4.5.- Técnicas de caracterización…….. 32
4.5.1.- Resonancia magnética nuclear de protón…… 32
4.5.2.- Osmometría de presión de vapor…… 34
4.5.3.- Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier…… 35
5.- Resultados y discusión…….. 37
5.1.- Crudo A…… 37
5.2.- Crudo B…… 42

5.3.- Comparación entre el crudo A y el crudo B…….. 48
5.4.- Mezcla del crudo A y el crudo B…….. 53
6.- Conclusiones……. 56
7.- Bibliografía…….. 58

RESUMEN

1. RESUMEN.

La producción y refino del petróleo supone un difícil reto para la industria petrolera, especialmente en los últimos años, ya que, debido a su escasez, se explotan cada vez pozos más profundos y crudos más pesados. Estos crudos contienen elevadas cantidades de asfaltenos y parafinas, cuya tendencia a precipitar ocasiona múltiples problemas en la extracción y procesado del petróleo.

Los asfaltenos se definen en función de la solubilidad como la fracción orgánica del petróleo que es insoluble en disolventes parafínicos de cadena lineal como el n-heptano y soluble en tolueno y otros solventes como disulfuro de carbono y cloroformo. Sus moléculas están formadas por anillos aromáticos ligados con cadenas alquílicas y cicloalcanos, concentrando la mayoría de los heteroátomos presentes en un crudo, tales como nitrógeno, azufre y oxígeno, y más de un 90% de los metales, principalmente hierro, níquel y vanadio. Cabe destacar que durante las etapas de exploración y producción del crudo de petróleo de un yacimiento, los asfaltenos, debido a una variación en la presión del sistema en un punto localizado de la tubería, pueden dificultar considerablemente el proceso, desestabilizándose y depositándose en ese punto. La estabilidad de los asfaltenos también puede estar influenciada por la mezcla de distintos crudos de petróleo de diferente naturaleza en una única corriente durante el transporte o en la refinería.

El objetivo del proyecto se basa en el estudio de la agregación de asfaltenos al provocar su precipitación con disolventes parafínicos en las inmediaciones del punto inicial de precipitación y la influencia de aditivos sobre ella mediante mediciones de reflexión de un haz de láser siguiendo la técnica FBLR, Focused Beam Laser Reflectance. Cuando el haz incide sobre la muestra de los crudos con partículas sólidas de asfaltenos, el equipo calcula las longitudes de cuerda, permitiendo obtener una medida cuantitativa del tamaño de las partículas en un sistema dinámico por acumulación en un tiempo. El cálculo del tamaño de partículas de asfaltenos está basado en un modelo teórico de partículas esféricas de Hukkanen y Braatz. Asimismo, se han utilizado tres técnicas para caracterizar los dos crudos de partida: la resonancia magnética nuclear de protón (RMN,H^+), osmometría de presión de vapor (OPV) y espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).

Para analizar la influencia de aditivos, se han estudiado las distribuciones de tamaños de partículas de asfaltenos y cinéticas a partir del punto inicial de precipitación para ambos crudos con tres aditivos distintos en concentraciones diferentes. Se destaca para ambos crudos que el punto de precipitación de asfaltenos aumenta a medida que aumenta la concentración de aditivo añadido. En las cinéticas se puede analizar para cada caso cual es la concentración crítica de cada aditivo, siendo distinta para cada uno de ellos, por la diferente naturaleza de los mismos.

La baja homogeneidad y elevada viscosidad del crudo A no ha permitido la obtención de resultados concluyentes. En cambio el uso del crudo B, de naturaleza parafínica y menor aromaticidad ha permitido determinar cual es la mejor concentración para cada uno de los aditivos. De esta forma, el aditivo A 3, inhibidor del crecimiento de asfaltenos, presenta una cierta actividad ya en bajas concentraciones (25 ppm). Para los otros aditivos (A 1 y A 2), que presentan una actividad dispersante sobre los asfaltenos formados, las concentraciones necesarias para observar su efecto en las distribuciones de tamaño de partícula (DTP) ha de ser mayor, de 50 y 100 ppm respectivamente. Se determina que un aditivo comienza a actuar evitando la deposición de asfaltenos cuando las DTP se desplazan a valores del máximo de partículas cada vez más pequeñas, es decir, cuando el tamaño de los asfaltenos disminuye pero su número aumenta. Para ambos crudos al aumentar la concentración de aditivo, aumenta el valor de la relación de umbral.

Se ha realizado la mezcla de los dos crudos del estudio den porcentajes distintos determinándose tanto las DTP como las cinéticas de agregación en el umbral. Además, también se ha determinado a modo comparativo el umbral mediante microscopía. Se ha observado que todas las mezclas presentan un valor de umbral de precipitación de asfaltenos inferior al que tiene cada crudo por separado, es decir, los asfaltenos de las mezclas son menos estables, siendo este efecto mayor cuanto mayor es el porcentaje del crudo más ligero y parafínico, el crudo B.

Como conclusión se puede decir que la técnica FBLR permite determinar las DTP de asfaltenos en un crudo así como las cinéticas de agregación de los mismos. Mediante estas medidas se puede estudiar el efecto de diferentes aditivos sobre la estabilidad de los asfaltenos determinándose la concentración crítica para cada uno de ellos, siempre que el crudo no presente elevadas heterogeneidades. El uso de este equipo permite también el estudio de mezclas de crudos en la misma dirección.

INTRODUCCIÓN

2. INTRODUCCIÓN.

2.1.- El petróleo.

El petróleo es la fuente de energía más importante de la sociedad actual, se trata de un recurso fósil y no renovable, que abastece las necesidades de energía de muchos sectores como el transporte, la calefacción y la producción de electricidad, a la vez que constituye la materia prima de un gran número de productos de uso diario en la vida moderna [1]. Aunque se conoce su existencia y utilización desde hace miles de años, el desarrollo del petróleo como fuente de energía se sitúa en pleno auge hace menos de 200 años.

En la Figura 1 se observa como dentro de las fuentes fósiles disponibles hoy en día, el petróleo se sitúa como líder mundial en consumo, ya que su utilización presenta ciertas ventajas con respecto a las demás, como que es una industria madura, existe una fuente relativamente abundante de materia prima, su almacenaje es fácil al ser un líquido, el transporte se realiza mediante petroleros y oleoductos de manera bastante sencilla, y gracias a la industria petroquímica nos proporciona productos como caucho, plásticos, fibras sintéticas, detergentes, disolventes, explosivos, adhesivos, productos cosméticos, alimentos, etc. [1].

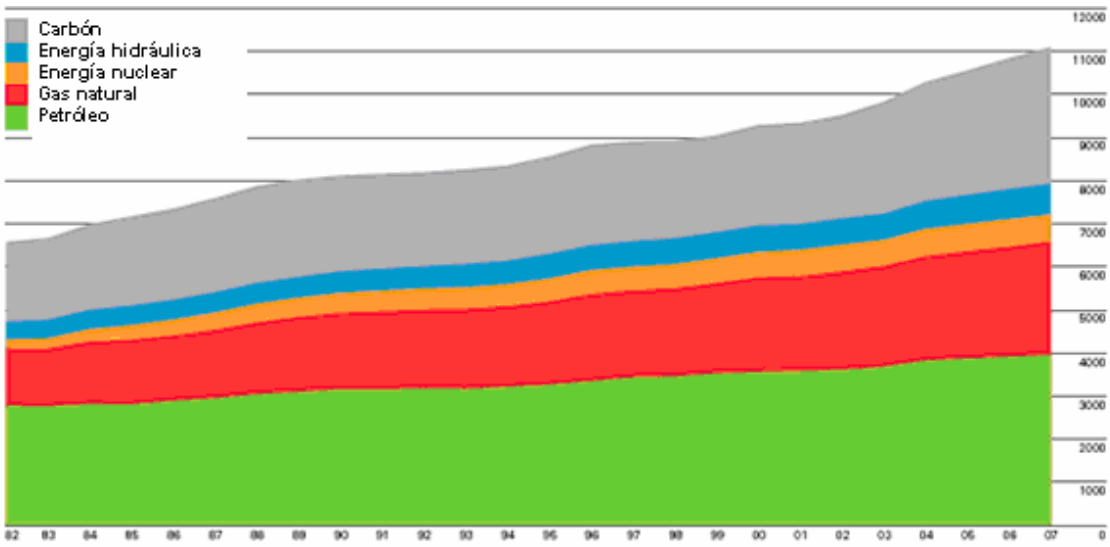


Figura 1. Consumo de energía primaria a nivel mundial en millones de toneladas equivalentes de petróleo.
Fuente: BP Statistical Review of World Energy 2008

Como se refleja en la Figura 2, las mayores reservas de petróleo y los principales productores se encuentran en Oriente Medio, al que le siguen Europa y Eurasia, África, Centro y Suramérica (principalmente México y Venezuela), Norteamérica y en último lugar la región Asia Pacífico.

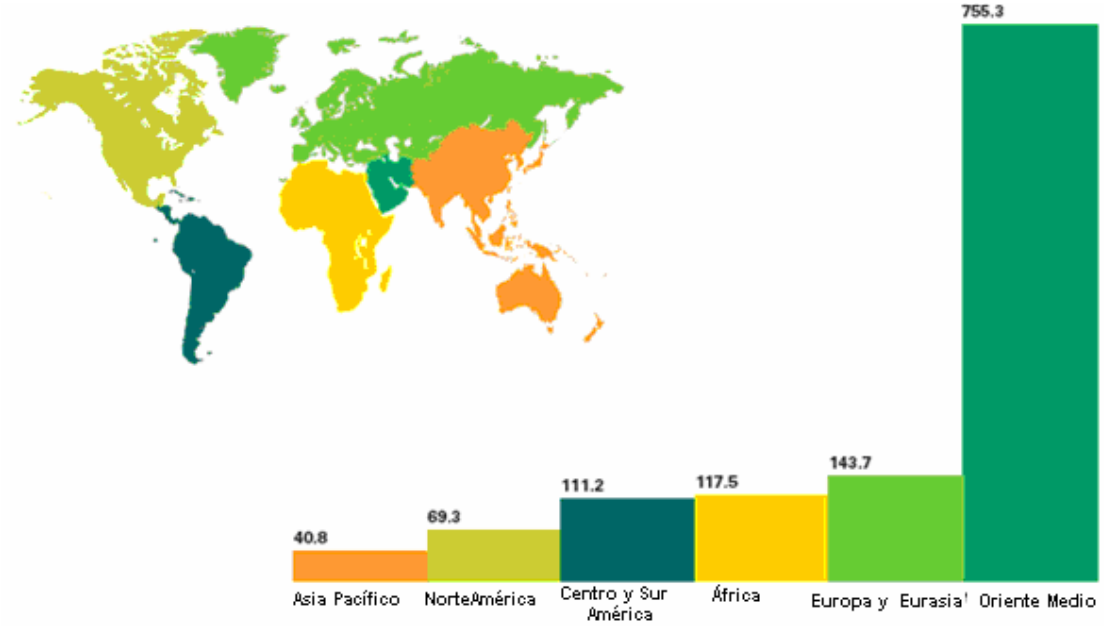


Figura 2. Reservas mundiales de petróleo a finales del 2007 por zona geográfica en miles de millones de barriles. Fuente: BP Statistical Review of World Energy 2008.

El mayor cártel petrolero es la Organización de Países Productores de Petróleo, OPEP, de la cual forman parte Arabia Saudí, Irán, Venezuela, Emiratos Árabes Unidos, Nigeria, Kuwait, Libia, Indonesia, Argelia, Irak, Qatar y Gabón. Al resto de países productores se les denomina independientes y entre los principales se encuentran el Reino Unido, Noruega, México, Rusia y Estados Unidos. Este último es, a la vez, el mayor consumidor de petróleo a nivel mundial.

2.1.1.- El origen del petróleo.

La formación del petróleo está asociada a una materia orgánica depositada en el fondo de lagos y mares junto con sedimentos inorgánicos, convirtiéndose por acción bacteriana anaeróbica y por reacciones químicas todavía no bien identificadas (que constituyen la fase de diagénesis) en un material polimérico de alto peso molecular, rico en carbono e hidrógeno y con bajo contenido en oxígeno y nitrógeno, denominado

kerógeno. En este proceso se genera CH_4 y NH_3 tras las reacciones anaeróbicas, y se desprende CO_2, H_2O y H_2S.

Este kerógeno primigenio se compacta y deseca, al quedar enterrado por los sedimentos inorgánicos, y en su evolución geológica, es sometido a fuertes presiones y temperaturas relativamente elevadas (desde 60ºC a 170ºC), favoreciéndose un proceso de transformaciones químicas, no biológicas denominado catagénesis. La catagénesis proporciona una estructura casi grafítica, pobre en hidrógeno, de elevado peso molecular, a la vez que se segrega un bitumen o materia orgánica de bajo peso molecular y mucho más rico en hidrógeno, que se transformará posteriormente en petróleo y gas natural. Se puede dar el caso en el que la temperatura del sedimento sobrepase los 225ºC, interrumpiéndose la formación de bitumen para formar un residuo carbonoso, a través de un proceso denominado metagénesis.

A diferencia del kerógeno, que permanece formando parte de la roca sedimentaria donde se formó, el petróleo suele migrar impulsado por las altas presiones generadas en el proceso de su formación, pasando a las rocas adyacentes de características permeables, hasta encontrar una salida al exterior. En el caso de ascender a través de los poros microscópicos de los sedimentos situados por encima y conseguir llegar al exterior, parte del petróleo se evaporará y parte se oxidará al contactar con el aire y perderá todo interés como fuente de energía. Si por el contrario, encuentra alguna trampa o roca no porosa que le impida la salida, entonces se forma un depósito o yacimiento de petróleo.

La composición del petróleo en el yacimiento no permanece inmutable, sobre todo cuando éste se encuentra a gran profundidad, sometido a temperaturas relativamente elevadas (por debajo de los 200ºC). Con el transcurso de tiempo tiene lugar lo que se denomina la maduración térmica, que consiste en un craqueo a baja temperatura, pero de larga duración. Algunas moléculas se ciclan y aromatizan liberando hidrógeno, otras se fisionan originando moléculas más pequeñas con mayor contenido en hidrógeno, y en paralelo tienen lugar reacciones de condensación que producen agregados moleculares de gran tamaño en los que se concentran el nitrógeno, el oxígeno y los metales presentes en el petróleo.

El petróleo recibe el calificativo de crudo cuando ha sido extraído del yacimiento y se le ha separado el exceso de gas que le acompaña, y que no puede permanecer disuelto en la fase líquida a presión atmosférica [2].

2.1.2.- Composición del petróleo.

Químicamente, el petróleo es una mezcla compleja de hidrocarburos gaseosos, líquidos, sólidos y otros compuestos orgánicos e inorgánicos disueltos. Los elementos mayoritarios son el carbono (84 a 87% en peso) y el hidrógeno (11 a 14% en peso), apareciendo también azufre (desde trazas hasta el 8% en peso), nitrógeno (hasta 1,6% en peso), oxígeno (hasta 1,8% en peso) y menores cantidades de metales (como níquel y vanadio) y otros no metales. Estos elementos están combinados formando una compleja mezcla de compuestos orgánicos, cuyo peso molecular varía desde 16 para el metano, hasta varios miles. Cuanto mayor es la masa molecular tanto menor resulta, en general, la relación hidrógeno/ carbono y mayores son los contenidos en otros elementos.

Los constituyentes más abundantes en las fracciones ligeras cuando se destila un crudo son hidrocarburos saturados, de cadena abierta (alcanos o parafinas), cíclicos (cicloalcanos o naftenos) y aromáticos. Las olefinas (alquenos) y los alquinos sólo están presentes excepcionalmente en los crudos, pero aparecen en sus fracciones, como consecuencia de los tratamientos térmicos o catalíticos a que se les somete en las refinerías, concretamente del resultado del craqueo de otros compuestos saturados de mayor peso molecular [2].

Las parafinas de cadena recta (n-parafinas) tienen un efecto importante sobre la viscosidad, especialmente las de alto peso molecular. Se suelen denominar ceras, ya que cristalizan con facilidad, incluso a temperaturas superiores a las del medio ambiente, formando suspensiones que fluyen con dificultad. Los naftenos, cuyos miembros más sencillos son el ciclopentano y el ciclohexano, pueden tener varios anillos en la misma molécula y algún doble enlace insaturado, y cuentan casi siempre con ramificaciones alquídicas (sobre todo metilénicas). Los aromáticos empiezan a aparecer en las fracciones ligeras, primeramente los BTX (benceno, tolueno y xilenos), y después en otros compuestos más complejos. En los destilados más pesados abundan las moléculas mixtas de alto peso molecular con uno o varios anillos

aromáticos, cadenas laterales parafínicas, largas o cortas, e incluso varios anillos nafténicos en los que aparecen dobles enlaces.

En el crudo, también pueden aparecer otros tipos de compuestos importantes. Los de azufre van unidos a hidrocarburos de todo tipo como los mercaptanos (R-SH) o como sulfuros (R-S-R), además de poder presentarse como SH_2 o SCO (sulfuro de carbonilo). Los compuestos de nitrógeno se concentran en el residuo atmosférico y de vacío de las refinerías, formando grandes moléculas de tipo aromático derivadas de la piridina o del pirrol. Los compuestos de oxígeno se presentan en forma de ácidos carboxílicos y en grandes moléculas en los residuos de destilación con estructuras derivadas del furano.

La densidad medida en unas condiciones normalizadas (bajo la norma ASTM 1298) es la característica de los crudos que más inmediatamente da idea del rendimiento de productos ligeros que se va a poder obtener en su fraccionamiento, por tanto, sirve de indicación de la calidad del crudo. Habitualmente la densidad se expresa en grados de un densímetro estandarizado por el American Petroleum Institute (ºAPI), en lugar de unidades métricas, estando relacionadas ambas mediante la ecuación [1].

$$^{o}\,\mathrm{API} = \frac{141{,}5}{\mathrm{sg}} - 131{,}5 \qquad [1]$$

Donde sg es la densidad específica con respecto al agua a 15,5ºC.

Por tanto, cuanto más ligero es un crudo, tanto mayor resulta su densidad en ºAPI, ya que conlleva la obtención en la refinería de mayores rendimientos en productos ligeros, siendo los más rentables económicamente.

Los crudos ligeros tienen una densidad entre 34 y 45 ºAPI. El crudo pesado que habitualmente sirve de referencia es el Arabian Heavy con 29 ºAPI. Los crudos extrapesados, de los que los más conocidos son los venezolanos de la cuenca del Orinoco, tienen una densidad inferior a 20 ºAPI. Estos últimos se comercializan muy raramente, por lo que quedan fuera de las regulaciones de la Organización de los Países Productores de Petróleo, aunque su menor precio y la posibilidad de mejorar su calidad están impulsando su utilización [2].

Si bien la densidad del petróleo es importante para evaluar el valor del recurso y estimar el rendimiento y los costes de refino, la propiedad del fluido que más afecta la productividad y la recuperación es la viscosidad del petróleo, ya que éste debe ser impulsado por tuberías a grandes distancias. En general, cuanto más pesado es un crudo, tanto mayor es su viscosidad.

Los crudos pesados muy viscosos reciben el nombre de bitúmenes cuando, a la temperatura de su yacimiento, su viscosidad absoluta o dinámica es superior a 10.000 centipoise (cP). Su extracción debe llevarse a cabo con ayuda de inyecciones de vapor y otros medios de calentamiento.

El petróleo pesado, el extrapesado y el bitumen conforman aproximadamente un 70% de los recursos de petróleo totales del mundo. El petróleo ligero es sólo un 30% aproximadamente de ese total, como está reflejado en la Figura 3.

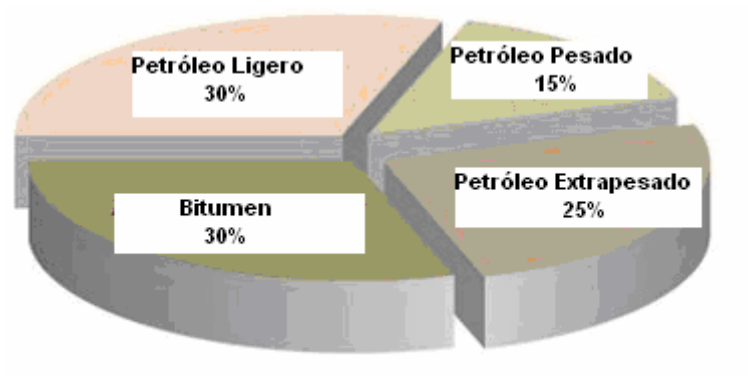


Figura 3. Total de reservas de petróleo del mundo para el año 2005.

Por último, cabe destacar que el contenido de azufre en los crudos también delimita la calidad del mismo, ya que el azufre y sus derivados causan graves daños. Sus gases de combustión, como SO_2 y SO_3, además de contaminar y provocar lluvia ácida en el medio ambiente, envenenan los catalizadores usados en los tratamientos químicos de las refinerías, siendo además responsables en gran parte de las corrosiones que se producen en los equipos.

Por tanto, a pesar de las distintas calidades según las variaciones de densidad, viscosidad y el contenido en azufre, diversas razones como la disminución del suministro de petróleo y los altos precios de la energía, están incentivando a las compañías petroleras a invertir en yacimientos de petróleo pesado. En general, los

crudos de petróleo pesados se caracterizan por la gran complejidad de su tratamiento, que es debida a la alta cantidad de heteroátomos, metales, azufre, nitrógeno y asfaltenos que se concentran en ellos [3].

2.1.3.- Impactos y problemas del petróleo.

Si se tratan los impactos de utilizar el petróleo como fuente energética, cabe mencionar los problemas asociados directamente a su uso, como por ejemplo la cantidad de contaminantes como CO_2 y NO_x que se emiten a la atmósfera al quemar los combustibles fósiles, la necesidad de tratar el petróleo en la refinería para poderlo utilizar, que la extracción y manipulación está en manos sólo de unos pocos países y que el mercado del petróleo es tan inestable que sus precios están continuamente fluctuando.

Desde el punto de vista del aseguramiento de flujo de crudos de petróleo, se encuentran problemas durante la producción, recuperación y transporte, cuando se produce la precipitación de fases sólidas en el seno de los crudos. Estos sólidos van desde materiales inorgánicos, como sales y arena, hasta compuestos orgánicos como hidratos de gas, asfaltenos, parafinas, o emulsiones de agua-petróleo. Exceptuando la arena, los demás sólidos precipitan normalmente por cambios de composición, temperatura o presión. Si no se controlan adecuadamente, cualquiera de los compuestos sólidos puede acumularse hasta el punto de no permitir el flujo por el oleoducto, siendo las consecuencias muy costosas. Por ello, es esencial estudiar distintas medidas para evitarlo como, por ejemplo, medidas mecánicas (mediante extracciones periódicas) o químicas (con la adición de inhibidores) [4].

2.2.- Los asfaltenos.

Como se comentaba previamente, los crudos de petróleos son mezclas de hidrocarburos y su estructura física, su composición química y propiedades varían dependiendo del tipo y origen [3]. Una de las caracterizaciones más típicas divide a los compuestos del petróleo en cuatro grupos orgánicos bien definidos, estos son: a) Saturados, b) Aromáticos, c) Resinas y d) Asfaltenos. A este conjunto se le conoce

como SARA. Este análisis se realiza normalmente en fracciones pesadas (residuos atmosféricos o de vacío, destilados de vacío) o crudos, separando los grupos mediante cromatografía líquida [2,5]. La Figura 4 muestra como se distribuirían las cuatro familias de compuestos del petróleo en función de su peso molecular y polaridad, estando en un extremo los compuestos saturados, que tienen el peso molecular y la polaridad más bajos, y en el otro extremo los asfaltenos con alta polaridad y alto peso molecular.

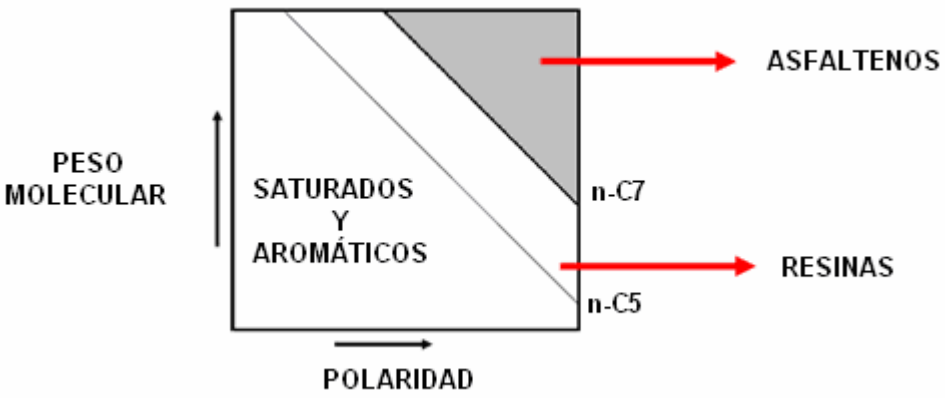


Figura 4. Comparación del peso molecular y la polaridad del análisis SARA. [14]

El estudio de la fracción pesada del crudo, es decir, de los asfaltenos, se ha incrementado en los últimos años, debido a su impacto negativo sobre las operaciones de petróleo, como la exploración, la producción, el transporte y refino. En la exploración, los asfaltenos pueden depositarse como sólidos en el mismo depósito; en la producción, pueden taponar los pozos de perforación; en el transporte, pueden precipitar y ocasionar la reducción del diámetro de las tuberías; y en el refino pueden dificultarlo debido a que los asfaltenos son grandes precursores de la formación de coque, debido a los tratamientos térmicos a los que se somete el crudo, depositándose sobre la superficie de los cambiadores de calor y dificultando procesos como la transmisión de calor. Sin embargo, aunque la deposición de asfaltenos sea un problema mundial, actualmente sus causas principales no han sido entendidas completamente [3,6,7]

Los asfaltenos son materiales sólidos de apariencia fina de polvo; su color va desde el negro hasta el café oscuro, y se pueden separar del petróleo crudo, residuos del petróleo o materiales bituminosos. [8]

Los asfaltenos se definen en función de la solubilidad y no por la estructura química, debido a su complejidad estructural y a los métodos empleados en la práctica para su aislamiento de crudo de petróleo. La definición genérica dice que los asfaltenos son la fracción orgánica del petróleo que es insoluble en disolventes parafínicos de cadena lineal como el n-heptano y soluble en tolueno y otros solventes como disulfuro de carbono o cloroformo [8,9]. Por tanto, atendiendo a la definición, como agentes precipitantes de asfaltenos se suelen emplear n-parafinas, donde existen ciertas diferencias según el tipo de n-parafina utilizado y se emplea tolueno como disolvente para separarlo de compuestos inorgánicos del crudo.

En la Figura 5 se puede apreciar que la cantidad de asfaltenos precipitados con n-C_5 es muy superior a la obtenida con n-C_7 ó n-C_8. A medida que aumenta el número de átomos de carbonos, se incrementa el poder solvente de las n-parafinas y la concentración de asfaltenos que se obtiene tiende a ser menor. Se opta por usar n-heptano en la obtención convencional de asfaltenos mediante procedimientos estándar, como la norma IP-143, ya que se ha demostrado que la reproducibilidad experimental es mejor que otros disolventes [4, 8, 10].

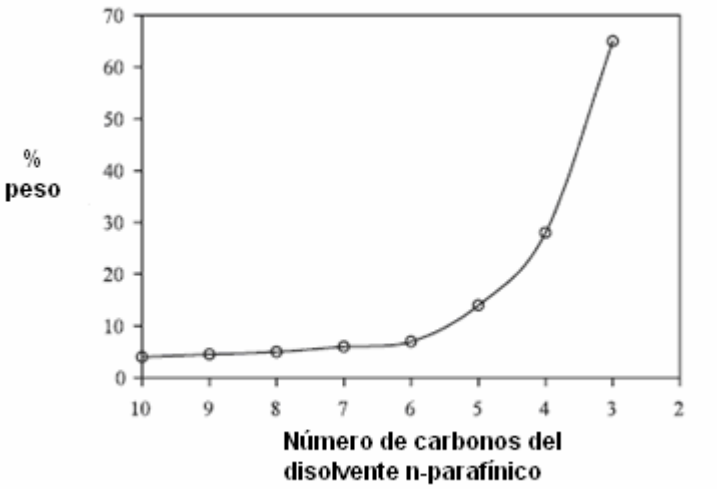


Figura 5. Representación de la cantidad de asfaltenos obtenida en función del número de carbonos de la parafina utilizada [8].

2.2.1.- Las resinas.

Antes de analizar la estructura y composición química de los asfaltenos, se debe resaltar la importancia de las resinas en la precipitación de asfaltenos. Las resinas son compuestos semisólidos, oscuros, muy adhesivos, de alto peso molecular, los cuales poseen estructuras muy parecidas a las de los asfaltenos, pero con un menor tamaño y una proporción mayor de cadenas parafínicas. Habitualmente los asfaltenos están recubiertos por las resinas formando una partícula coloidal, denominada micela, la cual tiene un carácter predominantemente aromático [12]. El mecanismo por el cual se forman las micelas resina-asfalteno es el que se describe en la Figura 6.

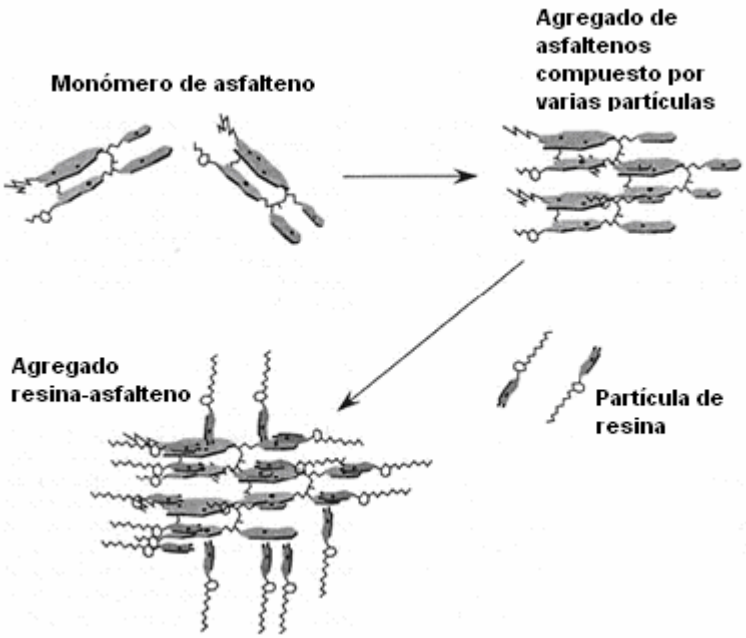


Figura 6 . Mecanismo de formación de la micela resina-asfalteno.

De esta forma, se observa que los agregados de asfaltenos son el centro de las micelas formadas por la adsorción de las resinas sobre su superficie [16]. La teoría de la estabilidad de los asfaltenos en el crudo de petróleo establece que las resinas forman una capa repulsiva alrededor de los núcleos de los asfaltenos, actuando como estabilizante de la unión que forman, de forma que los asfaltenos se mantienen estables y separados unos de otros en el seno del crudo.

2.2.2.- Composición y estructura de los asfaltenos.

En función de su estructura se pueden definir como la fracción del crudo de petróleo formada principalmente por anillos aromáticos ligados con cadenas alquílicas y cicloalcanos, que comprende la mayoría de los componentes polares de petróleo crudo, ya que en él se concentran la mayoría de los heteroátomos (nitrógeno, azufre y oxígeno) y más de un 90% de los metales del crudo (principalmente hierro, níquel y vanadio).

En la Tabla 1 se recogen valores típicos de los elementos presentes en las moléculas de asfaltenos, donde se deduce que no son compuestos puros, ni moléculas idénticas, de ahí lo complejo de su aislamiento y del trabajo con estas especies. Tienen carga eléctrica y se piensa que están polidispersos. Poseen un grado de aromaticidad, medido con la relación carbono /hidrógeno alrededor de 1 ó 1.2. Un alto porcentaje de los anillos aromáticos están conectados en la estructura intermolecular, y por esta razón las moléculas de asfaltenos presentan formas aplanadas y tienen una cierta tendencia al apilamiento [5, 11, 12, 15].

Tabla 1. Composición típica de elementos presentes en moléculas de asfalteno [12].

Elemento (%peso)	Rango	Valores típicos
Carbón	78-90	82-84
Hidrógeno	6.1-10.3	6.5-7.5
Nitrógeno	0.5-3	1.0-2.0
Azufre	1.9-10.8	2.0-6.0
Oxígeno	0.7-6.6	0.8-2.0
Vanadio (ppm)	0-1200	100-300
C/H	0.8-1.5	1.0-1.2

Por tanto, la estructura de las moléculas de asfaltenos muestra que son hidrocarburos con partes relativamente polares dadas por los anillos aromáticos y los grupos funcionales y partes apolares constituidas por las cadenas alifáticas, lo cual permite presentar una dualidad polar-apolar, proporcionándole de propiedades interfaciales. En la Figura 7 se muestra un ejemplo de esta dualidad en una molécula de asfalteno [12].

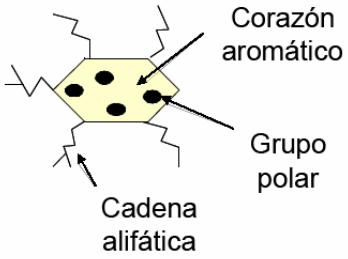


Figura 7. Dualidad polar-apolar de los asfaltenos.

Si se hace una diferenciación entre los tipos de estructura química de los asfaltenos, existen dos posibilidades.

El modelo más antiguo de asfaltenos plantea sólo una región aromática central con algunos heteroátomos y algunas cadenas laterales en los extremos. Este tipo de estructura se conoce como “tipo continental" [14]. En la Figura 8 se muestra un ejemplo de este tipo de estructura.

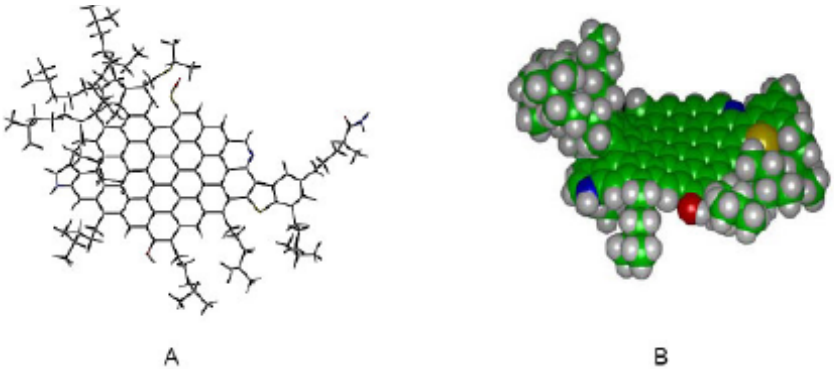


Figura 8. A). Vista perpendicular de la estructura de una molécula de asfalteno con estructura tipo continental. B) Vista en tres dimensiones de la misma molécula [14].

Las estructuras que hoy en día son las más aceptadas son las denominadas “tipo archipiélago”, en las cuales las cadenas alquílicas actúan como puente entre las distintas regiones aromáticas de modo que las moléculas presentan conformaciones bastante complejas [14]. En la Figura 9 se presenta una posible configuración de este tipo de estructuras.

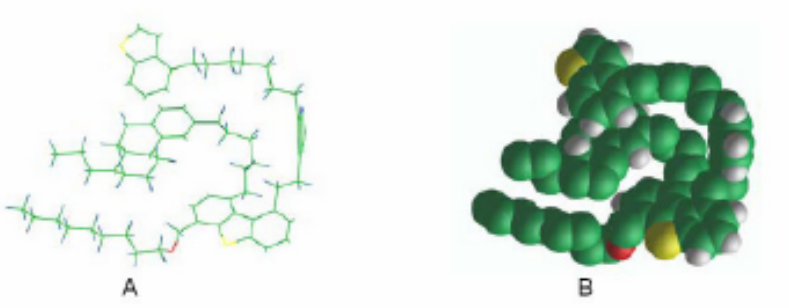


Figura 9. A). Vista perpendicular de la estructura de una molécula de asfalteno con estructura tipo archipiélago. B) Vista en tres dimensiones de la misma molécula [14].

Estas estructuras tienen la propiedad de que son capaces de formar agregados planos, estructura común que suelen presentar los asfaltenos, mientras que el tipo continental sólo son capaces de formar agregados de columnas. Por esta razón se tiende a pensar actualmente que los asfaltenos están compuestos en mayor proporción por “archipiélagos de núcleos aromáticos”.

Es difícil determinar el peso molecular promedio de un asfalteno debido a la asociación entre las moléculas individuales. Las micelas de asfaltenos se aglomeran en forma de partículas ramificadas debido al precipitante introducido, incluso en soluciones diluidas. Se estima que tienen un peso molecular que va desde 1000 hasta 20.000 g/mol y un punto de ebullición por encima de 540ºC. En los últimos tiempos se suele considerar un peso molecular inferior ya que las estructuras tipo archipiélago conducen a pesos moleculares más bajos, entre 500 y 2000 g/mol [5, 8, 13].

Atendiendo a algunos ejemplos de moléculas de asfaltenos presentadas en la Figura 10, se puede afirmar que el nitrógeno se encuentra más como parte de los conjuntos aromáticos, mientras que el oxígeno y el azufre forman puentes entre ellos en una estructura cíclica o lineal. El azufre existe predominantemente como heterociclos tiofénicos, con el resto en grupos sulfídicos. El nitrógeno se relaciona con los grupos pirrólicos, piridínicos y quinólicos, siendo el grupo dominante el pirrólico. Los grupos relacionados con el oxígeno son hidroxílico (R-OH), carbonilo (R-CO-R’), carboxílico (R-COOH) y éter (R-O-R’).

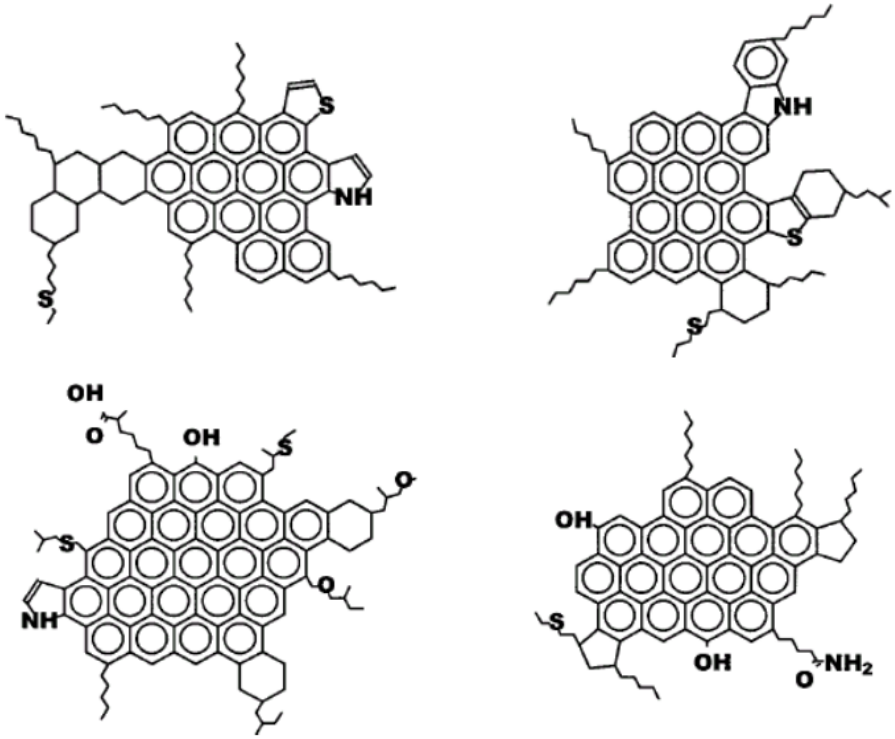


Figura 10. Estructura de algunos asfaltenos [5].

2.2.3.- Agregación y deposición de asfaltenos.

Existen varias teorías acerca de la estructura que mantienen los asfaltenos estabilizados en el seno del crudo de petróleo y de cómo se separan y se depositan.

Una teoría bastante aceptada es la que mantiene que los asfaltenos se encuentran formando una suspensión coloidal. Como se puede observar en la Figura 11 (a) la superficie de las partículas de asfaltenos se encuentra totalmente rodeada de resinas en forma micelar. Tales asfaltenos se difunden en el crudo siguiendo un movimiento aleatorio conocido como movimiento Browniano.

Las resinas son las responsables de mantener separados a los asfaltenos manteniendo al sistema estabilizado, debido a que la fuerza de repulsión electrostática es mayor que la fuerza de atracción de Van der Waals. Sin embargo, si a este sistema en estabilidad coloidal se le inyecta un disolvente, como n-heptano, o existe alguna perturbación físico-química ocasionada en el campo petrolífero (como la disminución de presión que sucede en la producción de pozos petrolíferos), se provoca que la concentración de moléculas de resina cambie. Esto conlleva que algunas resinas

abandonen la micela, alterando la estabilidad de las partículas de asfaltenos suspendidas en el crudo y causando la debilitación de las fuerzas repulsivas, lo cual provoca una interacción mutua entre asfaltenos.

Por lo tanto, cuando dos partículas de asfalteno con movimiento browniano contactan en áreas libres de resina, se unen formando un cúmulo de asfalteno de dos partículas que se difundirá en el sistema, con la probabilidad de quedar pegado a otras partículas individuales o a otros agregados. A este fenómeno se le llama agregación, reflejado en las Figuras 11 (b) y (c), donde las partículas individuales o agregados de partículas se adhieren a otras partículas o agregados de asfaltenos, provocando un crecimiento de tamaño cada vez mayor.

Hay que tener en cuenta que elementos externos, tales como la gravedad o la adsorción sobre superficies metálicas u otros compuestos, ocasionan que las partículas y agregados de asfaltenos tiendan a precipitarse hacia al fondo y a pegarse a las paredes de las tuberías, como se aprecia en la Figura 11 (d).

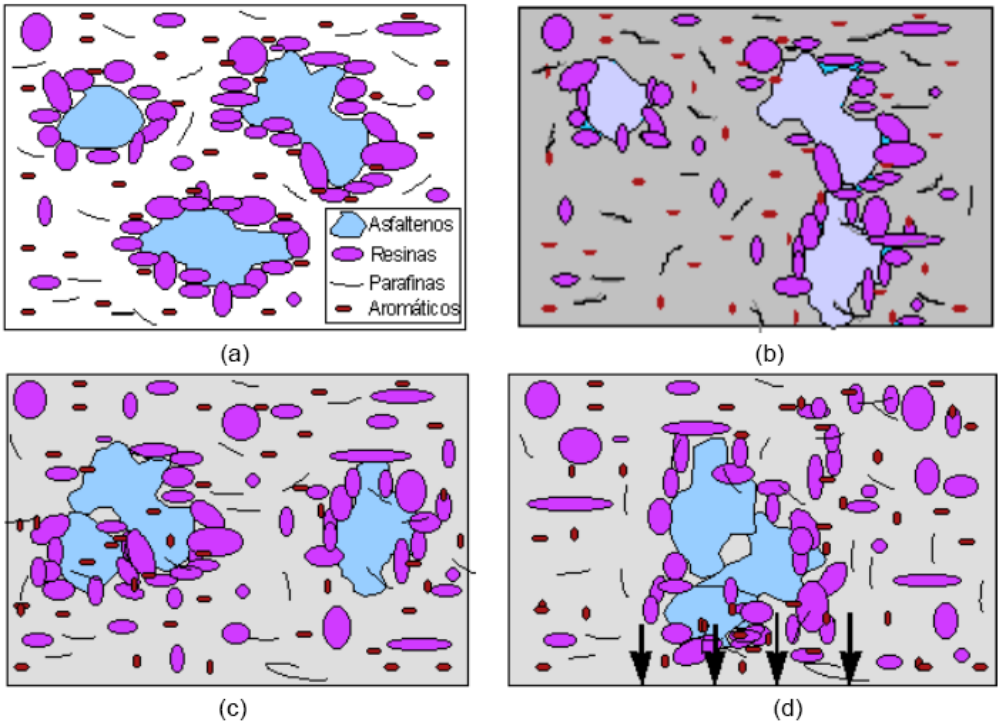


Figura 11. Fenómeno de Agregación de Asfaltenos. (a) Asfaltenos en estado coloidal, peptizados por resinas. (b) Después de inyectar un disolvente (representado por el color gris), las resinas abandonan a los asfaltenos. (c) Si en su recorrido dos asfaltenos hacen contacto en áreas libres de resina, entonces quedan pegados formando cúmulos. (d) Cuando el tamaño de la agregación aumenta se vuelven menos difusivos y pesados, y tienden a depositarse en el fondo [5].

2.2.4.- Problemas y soluciones asociados a la precipitación de asfaltenos.

La producción, transporte y refino del crudo de petróleo originado en un yacimiento es una tarea muy compleja. Uno de los mayores retos a los que se enfrentan los operadores durante la vida de un complejo petroquímico es el manejo de sólidos. De todos los sólidos que pueden precipitar a partir del petróleo, son los asfaltenos los que tienen la peor relación entre esfuerzo y conocimiento [4], ya que una vez que comienza su precipitación, la velocidad con la que se depositan es muy importante, porque en cuestión de días pueden reducir la producción de un pozo en más de un 50%. De ahí la importancia de la realización de estudios cinéticos de precipitación de asfaltenos. En la Figura 12 se muestran cuales son los puntos más afectados por la presencia de los asfaltenos en la industria petroquímica.

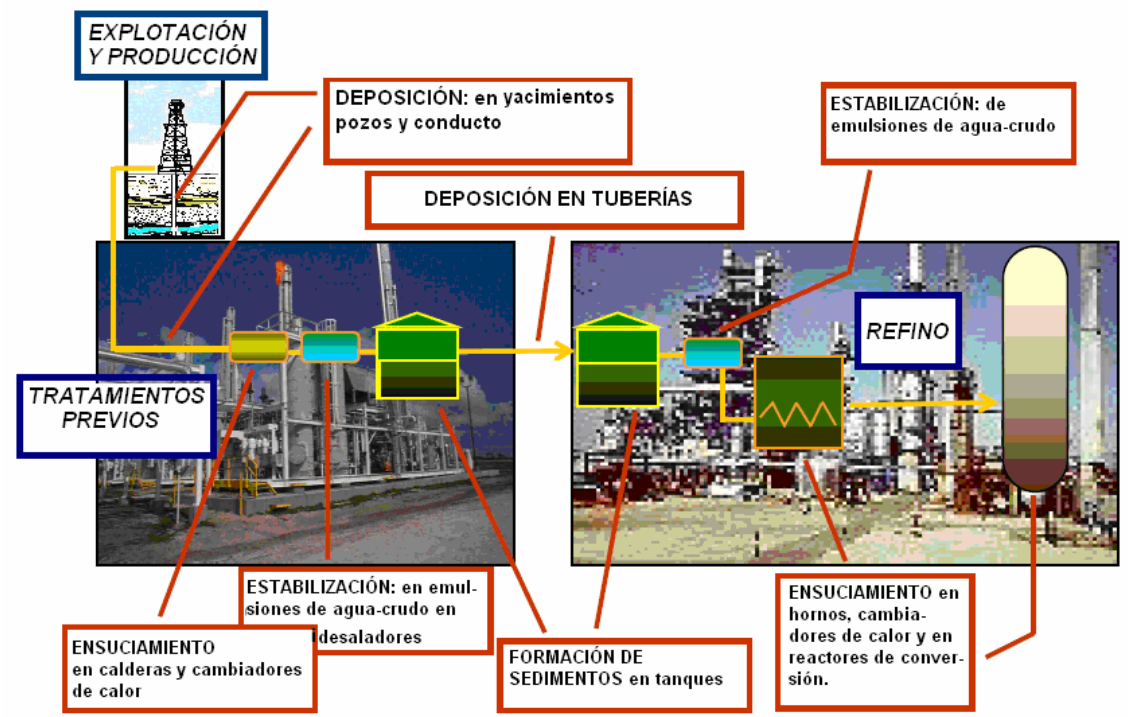


Figura 12. Problemas asociados a los asfaltenos en la industria petroquímica.

La operación “aguas arriba” engloba distintas etapas como la extracción, estabilización y almacenamiento del crudo. En la extracción del crudo, que permanece acumulado en los yacimientos, se aprovecha la diferencia de presión entre el yacimiento y la superficie para que el petróleo pueda fluir a través de los poros de las rocas sedimentarias que lo contienen. Los asfaltenos contenidos en el crudo, pueden

dificultar considerablemente la extracción, ya que debido a la variación en la presión del sistema, en un determinado punto localizado de la tubería, se puede producir su desestabilización, provocando la precipitación de asfaltenos.

Esto se explica porque la pérdida de carga en la tubería provoca un aumento del volumen molar, a la vez que desciende el poder solvente del crudo sobre los asfaltenos, llegando un punto en que ya no son estables y precipitan. Cuando la presión cae por debajo del punto de burbuja, las moléculas más ligeras del crudo se evaporan y la solubilidad del medio aumenta, redisolviéndose gran cantidad de asfaltenos precipitados anteriormente [4]. Por tanto, la mayoría de los problemas relacionados con la precipitación de asfaltenos se observan en zonas donde las presiones están cerca a la presión de burbuja. Este comportamiento se refleja en la Figura 13.

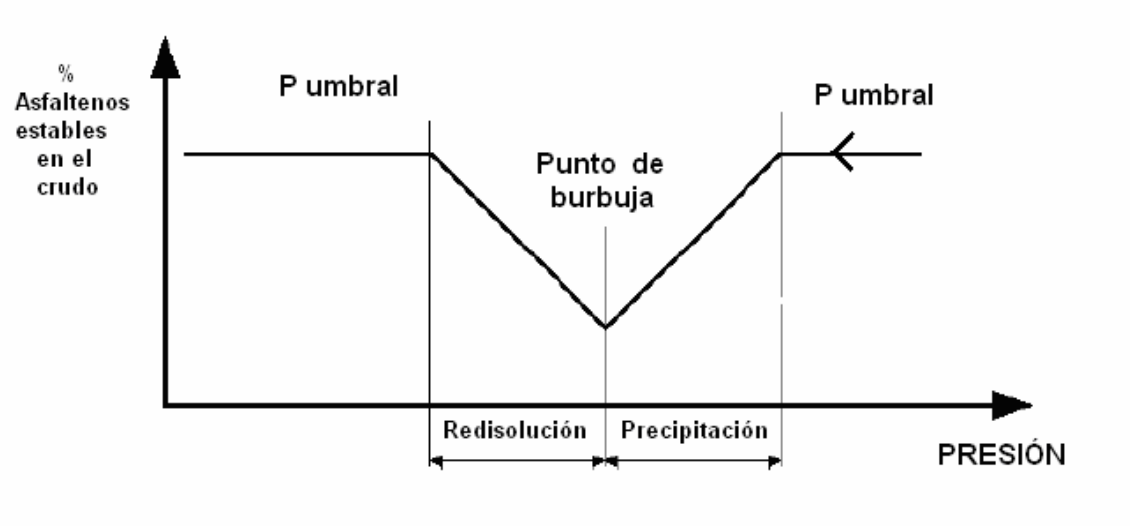


Figura 13. Precipitación y redisolución de asfaltenos en función de la pérdida de presión en una tubería durante la extracción [14].

Una vez extraído el crudo de petróleo se separa del agua, gas disuelto, sales y de los residuos sólidos, antes de enviarse al almacenamiento previo al transporte. Los problemas de operación que se suelen producir en estas etapas derivan principalmente de la formación de depósitos sólidos que reducen parcial o totalmente el diámetro de los oleoductos, la dificultad de romper la emulsión agua-petróleo en los separadores por el efecto estabilizante de los asfaltenos y la formación de lodos en los tanques de almacenamiento, debido en gran parte a la acción de los asfaltenos.

La estabilidad de los asfaltenos también puede estar influenciada por el mezclado de varias corrientes de crudo de petróleo en una única corriente durante el transporte o en la refinería. Normalmente las mezclas de crudo formadas por un crudo ligero y otro pesado son más propensas a tener problemas con la deposición de asfaltenos. La naturaleza más parafínica o más aromática de los crudos también ha de ser tenida en cuenta [14].

El porcentaje de asfaltenos en el crudo no está directamente relacionado con la estabilidad de los mismos, ya que existen crudos con alto contenido en asfaltenos pero menos problemáticos y al contrario. En la Figura 14, se muestra la composición SARA de un gran abanico de crudos. Se observa que existen crudos con problemas de deposición de asfaltenos y otros crudos menos problemáticos. Esto se explica en función de dos parámetros, uno de ellos es el porcentaje en peso de saturados en el crudo, ya que cuanta más cantidad menos asfaltenos tienen, pero estos son más problemáticos. El otro parámetro es la cantidad de resinas, ya que los crudos que tienen menos saturados suelen tener mayor porcentaje en peso de resinas, y éstas, a su vez, estabilizan a los asfaltenos manteniéndolos dispersados [6, 19].

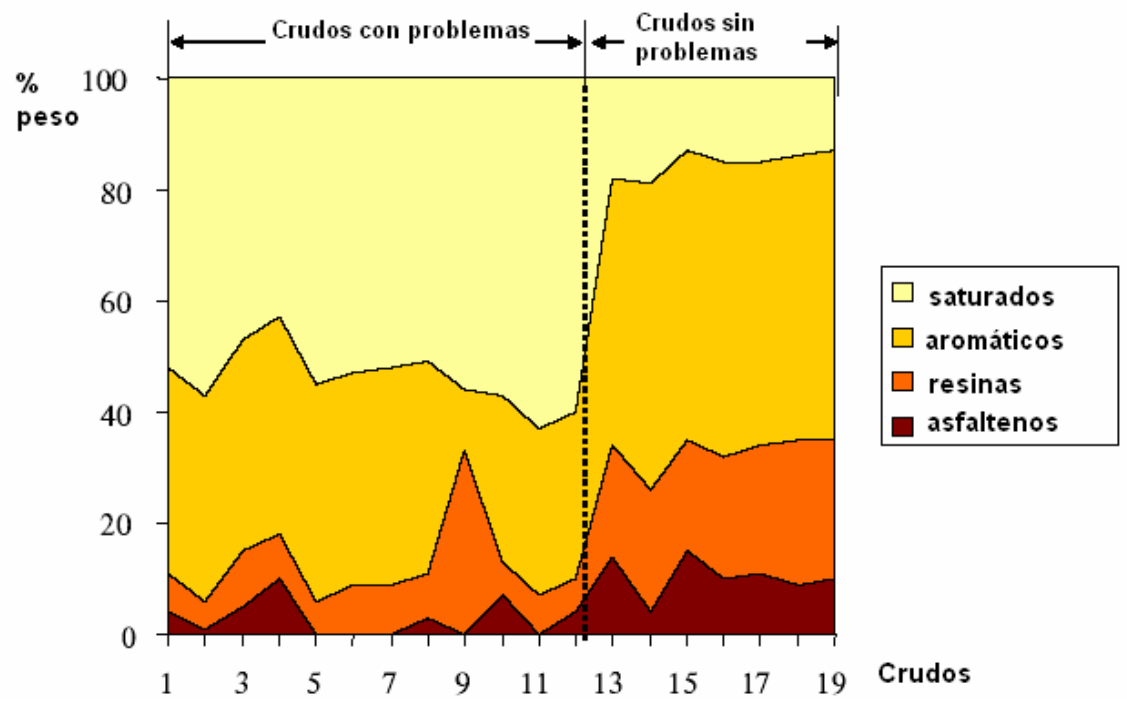


Figura 14. Composición en tanto por ciento en peso de crudos estables e inestables.

La operación “aguas abajo” se refiere al refino del petróleo para recuperar y/o generar fracciones y productos de alto valor añadido mediante la separación y/o procesado del crudo de petróleo. Por ejemplo, lo primero que se hace en la planta es estabilizar el crudo recibido, desalándolo para eliminar gases, sales y lodos. En estos desalinizadores los asfaltenos pueden ocasionar problemas al depositarse como lodos [17].

Un grave problema en las refinerías viene asociado a que los asfaltenos son grandes precursores de la formación de coque, provocando el ensuciamiento en los hornos, debido a las altas temperaturas alcanzadas, desactivando los catalizadores de los reactores de conversión y los de hidrotratamiento, acortando la actividad y la vida media útil de los mismos, reduciendo la eficacia de los cambiadores de calor [3, 17,18].

Para solventar todos estos problemas, existen tres etapas que se deben seguir: predicción, prevención y uso de aditivos.

La predicción se basa en la detección de una serie de datos experimentales basados en la detección de umbrales, cinéticas de crecimiento en el umbral, cantidad total de asfaltenos, etc. Con estos datos se propone un modelo matemático que explique el comportamiento real basado en los experimentos, para poder determinar la probabilidad de la aparición de problemas de estabilidad de los crudos.

Con las técnicas de prevención se modifican las variables de producción “aguas arriba”, como por ejemplo evitando zonas de alta presión o cercanas a la presión de burbuja, trabajando con caudales moderados y diseñando bien la línea de flujo. “Aguas abajo”, es importante evitar la mezcla de crudos incompatibles que provoquen gran inestabilidad o también disminuir el tiempo de almacenaje, para evitar posibles deposiciones.

Por último, se recurre al empleo de aditivos, los cuales pueden mitigar algunos problemas, ya que impiden o retrasan el punto de inicio de precipitación de asfaltenos. Los aditivos son sustancias compuestas por moléculas organometálicas y anfifílicas (comprende tanto un grupo polar como no polar). El esqueleto de estas moléculas está formado entre otros por moléculas alifáticas y alquil-aromáticas, conteniendo grupos funcionales como –COO, -NH, -HSO_3, -OH.

En función de la manera en la que actúan existen dos tipos de aditivos: inhibidores o dispersantes.

Los inhibidores se unen a la molécula de asfalteno, pegándose a ellas y bloqueando y dificultando la agregación de los asfaltenos. En la Figura 15 se puede observar como en ausencia de inhibidor los asfaltenos se agregan para formar partículas de agregados cada vez mayores, que acaban precipitando. En cambio, en presencia de aditivo inhibidor, se forman unos agregados aditivo-asfalteno, impidiendo la precipitación de los mismos, ya que no llegan a agregarse entre ellos y no alcanzan un tamaño crítico.

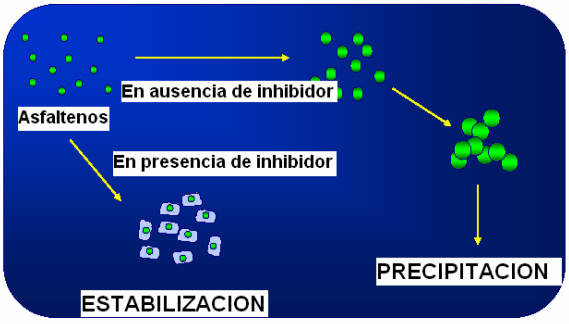


Figura 15. Aditivos de tipo inhibidor.

Los aditivos dispersantes actúan cubriendo la superficie de los asfaltenos, en dos posibles caminos: en asfaltenos como moléculas independientes, convirtiéndolas en compuestos estables del crudo de petróleo o incluso una vez formados los agregados de asfaltenos, promoviendo su separación y estabilización, a través de mecanismos fisicoquímicos propios de agentes dispersantes. Este último caso se puede observar en la Figura 16, donde incluso habiéndose formado los agregados de asfaltenos, el aditivo provoca su separación, creándose partículas independientes de aditivo-asfalteno.

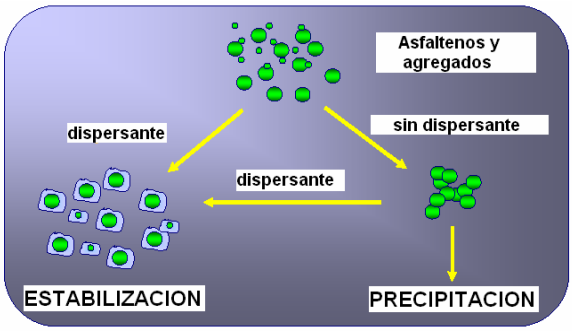


Figura 16. Aditivos de tipo dispersante.

OBJETIVOS

3. OBJETIVOS.

Debido a todos los problemas asociados a la precipitación de asfaltenos, tales como las deposiciones en tuberías y pozos de extracción o la generación de lodos en el fondo de los tanques de almacenamiento, donde se realizan mezclas de distintos crudos antes de su alimentación a la planta de refino, en este proyecto de investigación se ha querido estudiar en qué momento precipitan dichos asfaltenos para dos crudos de distinta naturaleza sin y con el empleo de aditivos. En concreto los objetivos se resumen en las siguientes ideas:

- Determinación del umbral de precipitación en función de la relación que existe entre el volumen de disolvente precipitante, n-heptano, y la cantidad de crudo para cada muestra. Esto se ha realizado para el crudo A de naturaleza nafténica y el crudo B de naturaleza parafínica, empleando tres aditivos distintos en cada uno, a diferentes concentraciones para un estudio posterior de la influencia de los mismos en la precipitación de asfaltenos.

- Determinación del número de partículas de asfaltenos que han precipitado a lo largo del tiempo. Este valor se obtiene a partir del número de cuerdas mediante un tratamiento matemático basado en un modelo teórico basado en partículas esféricas de Hukkanen y Braatz.

- Por último se han estudiado mezclas de los crudos con diferente composición, para analizar los problemas asociados a la mezcla de crudos de distinta distinta.

METODOLOGÍA

4. METODOLOGÍA.

4.1.- Materias primas.

En este proyecto se han ensayado dos crudos, en los que se han probado tres aditivos en cada crudo. Debido a contratos de confidencialidad con la empresa Repsol, no se ha podido mostrar el nombre de cada crudo y aditivo. La precipitación de asfaltenos se llevó a cabo con n-heptano como disolvente. Todo el material usado en el trabajo experimental se debe encontrar perfectamente seco y tarado, empleando tolueno y acetona para su correcto lavado.

A continuación se exponen algunas de las propiedades de los crudos A y B.

Crudo A:

- ºAPI: 20,8
- Viscosidad (40ºC): 83,3 cSt
- Contenido en Vanadio: 274 ppm
- Contenido en Níquel: 53 ppm
- Procedencia: América del Sur
- Naturaleza: Nafténica

Análisis SARA:

- % en saturados: 26%
- % en aromáticos: 38%
- % en polares /resinas: 5%
- % en asfaltenos: 15%
- % en volátiles: 16%

Crudo B:

- ºAPI: 38,6
- Viscosidad (40ºC): 3,3 cSt
- Contenido en Vanadio: 3,5 ppm
- Contenido en Níquel: 7,9 ppm
- Procedencia: África
- Naturaleza: Parafínica

Análisis SARA:

- % en saturados: 43%

- % en aromáticos: 18%
- % en polares /resinas: 3%
- % en asfaltenos: 2%
- % en volátiles: 34%

De los aditivos empleados, cabe destacar como propiedad el grado de acidez de los mismos.

Aditivo A1:

- Tipo: dispersante
- pH: 5

Aditivo A2:

- Tipo: dispersante
- pH: 10

Aditivo A3:

- Tipo: inhibidor
- pH: 9

En cuanto a los disolventes empleados, se muestran el peso molecular y la densidad de los mismos:

- n- heptano para análisis. SCHARLAU.

Pureza: 99%. Peso molecular: 100,21 g/mol. Densidad: 0,68 g/cm^3.

- Tolueno para síntesis. SCHARLAU.

Peso molecular: 92,14 g/mol. Densidad: 0,87 g/cm^3.

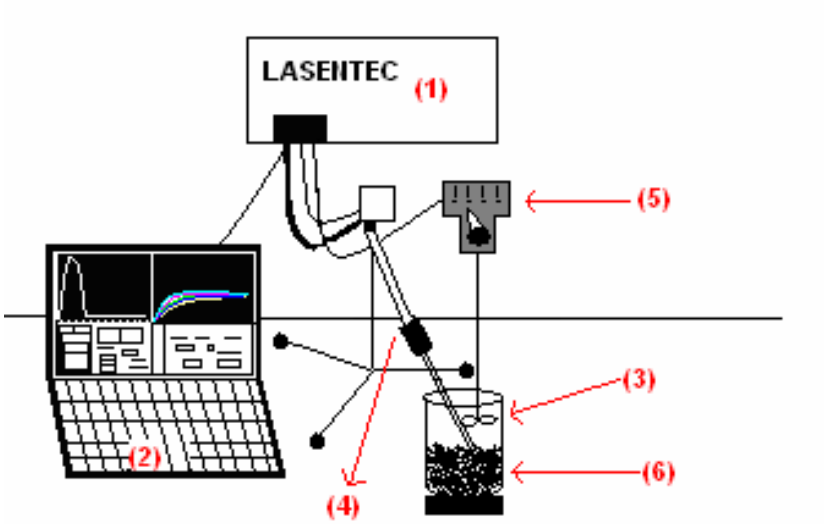
- Acetona para síntesis. SCHARLAU.

Peso molecular: 58,08 g/mol. Densidad: 0,79 g/cm^3.

4.2.- Equipo.

El equipo utilizado en el proyecto permite el estudio de la agregación de asfaltenos en las inmediaciones del punto inicial de precipitación mediante mediciones de reflexión de un haz de láser siguiendo la técnica FBLR (Focused Beam Laser Reflectance). El equipo utilizado es el FBLR S400A LASENTEC fabricado por Mettler

Toledo S.L. (Columbus, Ohio, EEUU). En la Figura 17 se muestran las principales partes del equipo.



(1): Sistema de control.

(2): Sistema de adquisición de datos con un software en el que se muestran los datos obtenidos en cada medida relativos a tamaños y cinéticas.

(3): Sistema de agitación de la muestra.

(4): Sonda del láser.

(5): Sistema de control de velocidad del agitador. Se elige para todos los experimentos a 400 rpm.

(6): Vaso de precipitados conteniendo la muestra.

Figura 17. Dibujo esquemático del sistema de trabajo empleado en el proyecto.

En la Figura 18 se muestra un esquema detallado de la sonda del LASENTEC con cada una de sus partes. El haz de láser incide sobre un sistema de rotación, provocando su giro a una velocidad fija de 2 m/s. Si el haz incide sobre líquido, sin sólido, no sucede nada, pero al encontrarse con una partícula sólida gracias al sistema de agitación, la partícula refleja la radiación recibida hacia la ventana de zafiro, interpretándose esta señal en el detector.

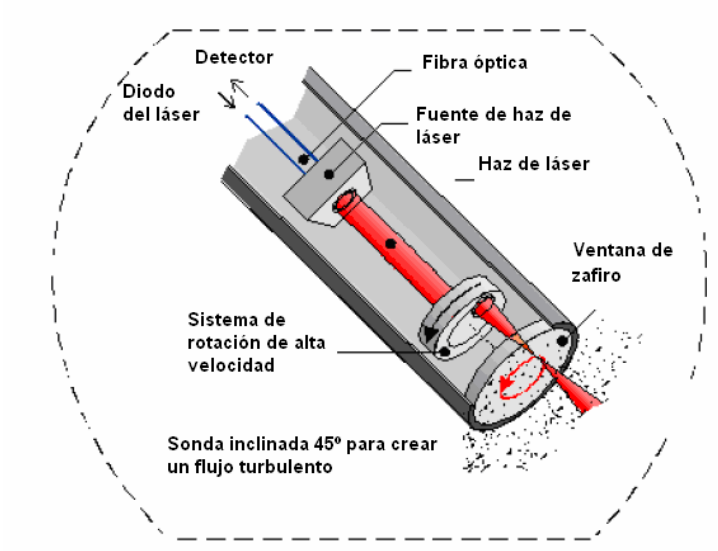


Figura 18. Esquema de la sonda láser el equipo de FBLR.

La manera en la que se realiza esta medida se observa en la Figura 19. La medida del láser es el tamaño de la cuerda de la partícula sobre la que incide, siendo este tamaño función del tiempo durante el que se produce cada reflexión. Así, gracias a la alta velocidad de giro del haz del láser se pueden medir varias longitudes de cuerda por unidad de tiempo, permitiendo obtener una medida cuantitativa del tamaño de las partículas en un sistema dinámico por acumulación.

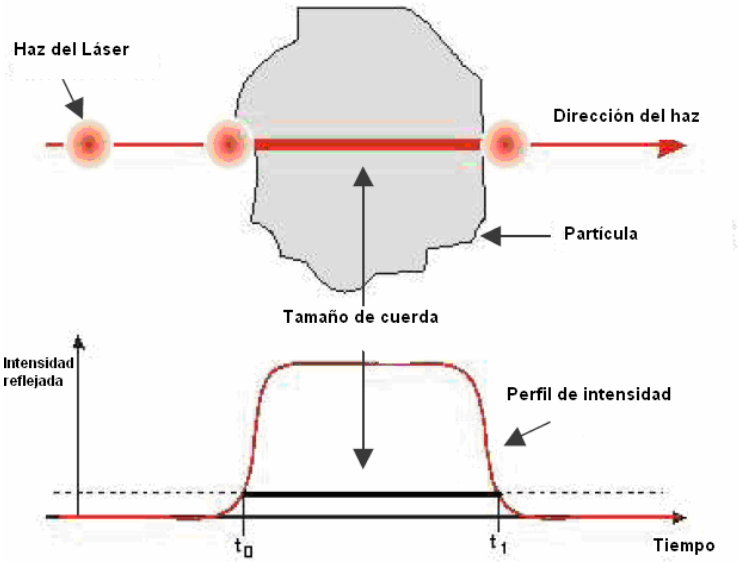


Figura 19. Dibujo esquemático del haz del láser atravesando una partícula.

Cabe destacar la inclinación con la que se dispone la sonda de láser, ya que ésta debe ser la adecuada para una correcta medición evitando problemas de flujo. En la Figura 20 se muestran estos problemas. Según la disposición (1) la sonda no provoca ninguna turbulencia en el flujo y simplemente mide en la zona laminar, por lo tanto se desecha que se disponga perpendicular al flujo en la pared de una conducción. La disposición (2) se diferencia con la (1) en que se ha dispuesto la sonda atravesando el flujo, pero esto provoca que se desvíen tanto las líneas de flujo que no se consigan ver las partículas. Por ultimo, la disposición (3) al estar situada en perpendicular y en contracorriente a las líneas de flujo, estas también se desvían separándose hacia ambos lados de la sonda láser. Por tanto la disposición idónea es inclinar el láser con un ángulo desde 30º a 60º para que las líneas de flujo y por tanto las partículas presentes vayan pasando al ras de la ventana del láser.

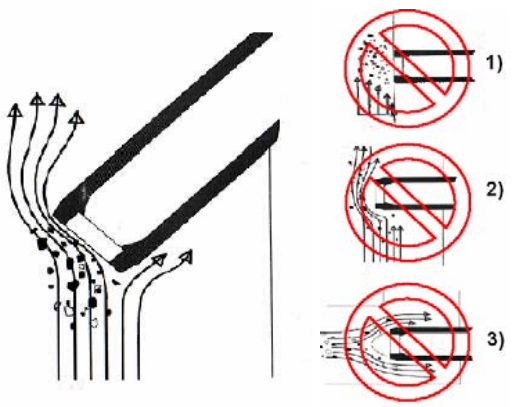


Figura 20. Disposición óptima de la sonda del láser FBLR.

4.3.- Procedimiento experimental.

A continuación se presentan los pasos realizados en los experimentos del presente trabajo de investigación:

1. Al encender el equipo LASENTEC, se esperaba a que la temperatura del láser se estabilizara. Es necesario antes de cada experimento realizar una limpieza exhaustiva del láser, usando tolueno para conseguir que nos proporcione una señal de láser con tamaño de partícula cero.

2. Se introducía en la estufa un vaso de precipitados de 100 ml de forma alta, a una temperatura de 110ºC durante 15 minutos y seguidamente en un

desecador hasta enfriar, para que antes de introducir la muestra, el vaso se encontraba perfectamente limpio y seco. El vaso se taraba y la masa de muestra se determinaba pesando en una balanza analítica.

3. El crudo se introducía en el vaso con la ayuda de jeringas, anotando su peso, que debía ser aproximadamente de entre 15 y 20 g. En función del peso medido, y fijando un valor de ΔR de 0,05 mL/g, siendo R la relación entre el volumen de n-heptano (medido en mL) y la masa de crudo (medida en g), se puede calcular el volumen que hay que añadir en cada adición de disolvente. Esto se explica mediante la ecuación [2].

$$\Delta R = \frac{mL_{(n-C_7)}}{g_{(crudo)}} = 0{,}05\, {}^{mL}\!/_{g} \quad \Rightarrow mL_{(n-C_7)} = 0{,}05\, {}^{mL}\!/_{g} \cdot g_{(crudo)} \qquad [2]$$

4. Era posible partir de una R inicial superior a 0,05 mL/g, cuando el valor de la relación de umbral era conocido a priori. Para ello, se fijaba el valor de R en la ecuación [2] y la primera adición se hacía con el volumen correspondiente a esa relación. A continuación se seguía el procedimiento detallado para seguir manteniendo el ΔR de 0,05 mL/g.

5. En el caso en que se usasen aditivos, se añadía el volumen necesario para cada concentración mediante una micropipeta, ya que los volúmenes de aditivos han de ser muy pequeños.

6. Finalmente, se conectaba la agitación a 400 rpm y se ajustan las condiciones de operación, dejándose un tiempo inicial de homogenización de 20 minutos. El tiempo entre cada medida de tamaños de cuerda del equipo fue de 10 segundos, y se realizaba cada adición de n-heptano cada 120 medidas (20 minutos), ya que las pruebas afirmaban que la agregación de los asfaltenos es algo lenta y había que dar tiempo a la estabilización y homogeneización de la mezcla mediante el sistema de agitación. En cuanto al intervalo de longitudes de cuerda medidos, se eligió un intervalo de 0 a 30 micras en 120 canales distribuidos de forma lineal, ya que estudios previos habían confirmado que éste es el intervalo óptimo de medida.

7. Se dejaba de adicionar n-heptano en el momento en que se observaba que habían precipitado los asfaltenos, es decir, cuando se había llegado a la relación de umbral (R_{umbral}), que se determinaba cuando el número de cuerdas medido aumentaba con el tiempo. A modo de ejemplo en la Figura 21 se muestra la determinación del umbral de precipitación para el crudo B conteniendo el aditivo A 2 a una concentración de 100 ppm.

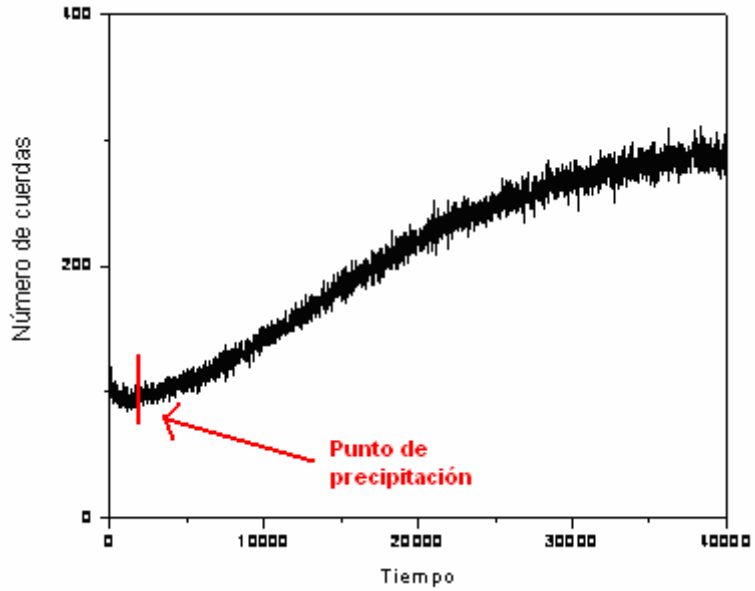


Figura 21. Ejemplo gráfico de la determinación del umbral de precipitación para el crudo B con el aditivo A 2 en una concentración de 100 ppm.

4.4.- Modelo teórico para el tratamiento de datos.

Como ya se ha dicho anteriormente, las medidas experimentales proporcionadas por el equipo son las distribuciones de longitudes de cuerda (DLC). Para poder calcular a partir de las DLC una distribución de tamaños de partícula (DTP) se ha empleado el modelo de partículas esféricas de Hukkanen y Braatz [4, 20].

En este modelo se asume la aproximación de una forma esférica de los agregados de asfaltenos. La siguiente ecuación lineal representa la transformación de los vectores de tamaños de partículas “f” a vectores de longitudes de cuerda “c”:

$$c = Pf \qquad [3]$$

Donde P es una matriz triangular superior para un punto del intervalo de distribución:

$$P_{ij} = \begin{cases} \sqrt{1-\left(\frac{2D_i}{D_j+D_{j+1}}\right)^2} - \sqrt{1-\left(\frac{2D_{i+1}}{D_j+D_{j+1}}\right)^2}, & i<j \\ \sqrt{1-\left(\frac{2D_i}{D_j+D_{j+1}}\right)^2}, & i=j \\ 0, & i>j \end{cases} \quad [4]$$

La columna j de esta matriz de probabilidades representa la distribución de los cuerdas de las partículas en el intervalo de tamaño j-esima, D_j. La razón por la que M_{ij} es cero para i>j es porque la probabilidad para que se produzcan cuerdas mayores que su tamaño es nula.

La matriz inversa de P permite la estimación de DTP asociados a cada experimento. Cabe destacar que se ha aplicado un suavizado en las distribuciones de partículas de cinco puntos eliminar el posible ruido de la respuesta.

La Figura 22 ilustra la transformación de la distribución de cuerdas a partículas, donde se observa que el máximo de la distribución se desplaza a valores más altos y el número de partículas aumenta para la distribución de partículas.

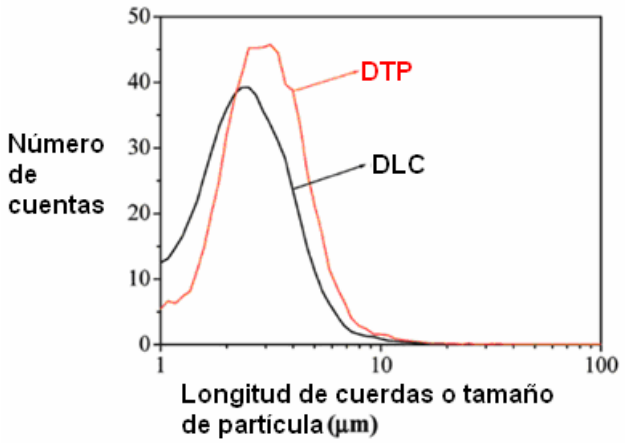


Figura 22. Transformación de DLC a DTP.

4.5.- Técnicas de caracterización.

En este proyecto se han utilizado tres técnicas para caracterizar los crudos de partida, estas son: la resonancia magnética nuclear (RMN), osmometría de presión de vapor (OPV) y espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).

4.5.1.- Resonancia magnética nuclear de protón (RMN H^+)

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear es una técnica instrumental utilizada para medir la absorción de radiación de radiofrecuencia por parte de una muestra al introducirla dentro de un campo magnético fuerte. La radiación que se suele utilizar varía entre 100 MHz y1 GHz. Esta técnica analítica se puede utilizar de forma cualitativa o cuantitativa, puesto que la fracción de potencia absorbida es proporcional a la concentración de las especies absorbentes. La energía de transmisión se determina a partir de propiedades atómicas y moleculares, aunque en la resonancia magnética nuclear la energía también depende de la magnitud del campo magnético.

El equipo que se ha utilizado ha sido un espectrómetro multinuclear superconductor de resonancia magnética nuclear de alta resolución de la firma VARIAN tipo *Mercury Plus*, con intensidad de campo de 9,4 Tesla (frecuencia de resonancia de H: 400 MHz) con unidad de temperatura variable.

Para la preparación de la muestra se pesaron 20 mg de la misma y se disolvieron en 700 microlitros de cloroformo deuterado. Los parámetros utilizados en el análisis se recogen en la Tabla 2.

Tabla 2. Condiciones de operación en RMN.

Acquisition Time	2,1s
Sweepwidth	7000 Hz
Pulse Slip angle	30º
Recycle delay	1 s
T1	<20s
Scans	128
Line broadening	0,3 Hz

Los espectros obtenidos mediante esta técnica se muestran en la Figura 23, una vez que le ha sido aplicada la transformada de Fourier.

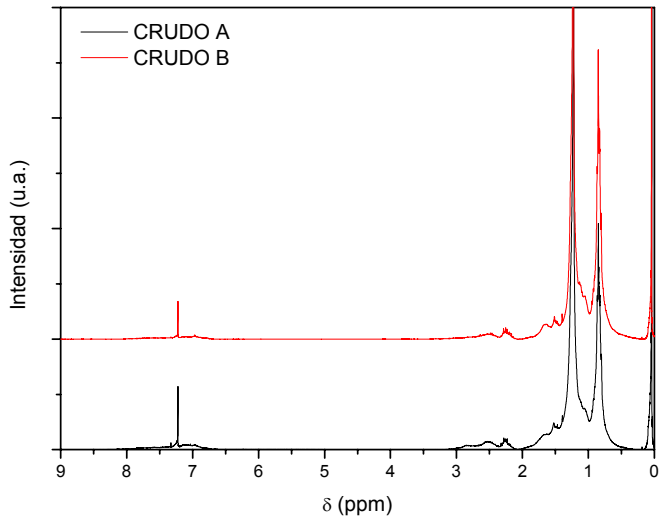


Figura 23. Espectros de RMN de protón de los crudos A y B.

A partir del espectro de resonancia se realizan una serie de integraciones por zonas en función del desplazamiento químico al que se producen las señales, para determinar el porcentaje de hidrógenos de diferentes tipos: en posiciones aromática, alfa respecto a un anillo aromático, beta o posteriores en una cadena alifática y en forma de CH_3 terminales. Una vez calculados los porcentajes se aplican ecuaciones con relaciones atómicas para determinar el porcentaje de carbonos asociados a cada tipo de protones. Tanto los límites de integración como los resultados de la misma se recogen en la Tabla 3 [21,22].

Tabla 3. Límites de integración de los espectros de RMN de protón y valores para los porcentajes de protones y carbonos en el crudo.

CRUDO A					
Tipo de protón	**Δδ (ppm)**	**Definición**	**% H**	**Carbonos asociados**	**% C**
Har	9.0-6.5	Aromático	4,28	CA	15,85
Ha	4.0-1.8	Posición α respecto anillo aromático	6,12	Ca	4,90
Hc	1.8-1.06	Posición β respecto anillo aromático	58,07	C2	58,19
Hd	1.06-0.5	Posición γ respecto anillo aromático y terminales	31,53	C3	21,06

CRUDO B					
Tipo de protón	**Δδ (ppm)**	**Definición**	**% H**	**Carbonos asociados**	**% C**
Har	9.0-6.5	Aromático	2,10	CA	9,60
Ha	4.0-1.8	Posición α respecto anillo aromático	4,65	Ca	3,96
Hc	1.8-1.06	Posición β respecto anillo aromático	56,71	C2	60,46
Hd	1.06-0.5	Posición γ respecto anillo aromático y terminales	36,55	C3	25,98

Observando los resultados se puede determinar que el crudo A es más aromático que el B, presentando el B un ligeramente mayor grado de ramificación de las cadenas alifáticas, indicado por el mayor número de carbonos terminales. En cuanto a la ramificación de los anillos aromáticos (dada por los carbonos en posición alfa) y la longitud de las mismas no se pueden establecer grandes diferencias entre los crudos.

4.5.2.- Osmometría de presión de vapor (OPV).

En la osmometría de presión de vapor se realiza una medida indirecta del descenso de la presión de vapor y se emplea para medir el peso molecular de muestras. El equipo utilizado es un osmómetro de la marca Knauer modelo 11.00. Las muestras se han preparado en una concentración de 0,75% en p/p de asfalteno y crudo disueltos en diclorobenceno. Las medidas se realizan a 110ºC para evitar posible efectos de aglomeración de sólidos. El tiempo de análisis ha sido de 5 minutos realizándose 4 réplicas de cada medida para establecer el error experimental. Teniendo en cuenta las medidas eléctricas proporcionadas por el equipo y la concentración de las muestras referidas a una recta de calibrado, se obtiene el valor del peso molecular de las muestras analizadas.

Los resultados obtenidos mediante esta técnica son de un peso molecular, para el crudo A, de 440 ± 10 g/mol y para el crudo B de 295 ± 32 g/mol, por lo que se observa que el crudo A es más pesado que el B.

4.5.3.- Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).

El objetivo principal de la espectroscopia infrarroja es la determinación de los grupos funcionales presentes en una muestra, mediante la detección de la intensidad y número de onda a la que se produce la absorción de radiación infrarroja. La absorción de radiación infrarroja se produce cuando tienen lugar transiciones entre niveles de energía vibracionales que producen un cambio neto en su momento dipolar. El funcionamiento básico de un equipo de este tipo es hacer pasar un haz de luz infrarroja a través de la muestra y medir la atenuación de la intensidad de la señal.

La representación de la atenuación de la intensidad (absorbancia o transmitancia) frente al número de onda puede utilizarse para la identificación de la "huella dactilar" (número de onda < 1400 cm^{-1}) de una muestra desconocida. También es posible utilizar esta técnica de análisis para cuantificar compuestos en muestras conocidas, a través de la *ley de Beer*.

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_2 para NIR, con un intervalo de trabajo de 4000 a 400 cm^{-1}. Ofrece una resolución espectral de hasta 0,125 cm^{-1}.

La preparación de la muestra para el análisis de asfaltenos consistía en su dilución en KBr hasta un 2% aproximadamente y homogenizar bien la mezcla mediante su molienda. Posteriormente, se encapsula la muestra y se comprime hasta 8 bares, consiguiéndose una pastilla semitransparente con la que ya se puede realizar la medida.

Para el uso de crudos las muestras, al ser líquidas, se miden directamente en Reflectancia Total Atenuada (ATR). Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 24. Los principales grupos funcionales identificados se corresponden a los siguientes números de onda: 2955 cm^{-1} correspondiente a los grupos CH3, 2922 cm^{-1} de los grupos $–CH_2-$ de los hidrocarburos saturados, 1460 cm^{-1} originado por los dobles enlaces C=C aromáticos y la señal a 1380 cm^{-1} relacionada con la vibración de los grupos N-O unidas a cadenas alifáticas [23].

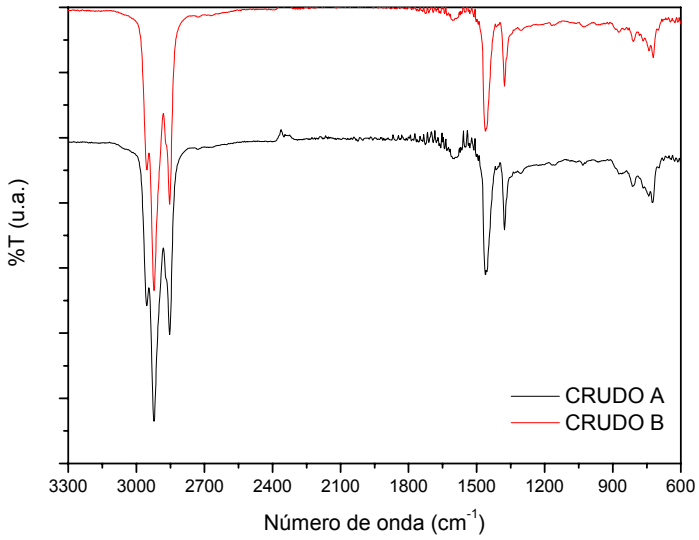


Figura 24. Espectros de infrarrojo de los crudos A y B.

En la Tabla 4 se recogen los datos resultantes del cálculo de unos índices que relacionan la intensidad de los picos correspondiente números de onda asignados a cada grupo funcional descritos con anterioridad para cada uno de los crudos. A la vista de los resultados obtenidos se puede decir que, coincidiendo con los resultados mostrados por otras técnicas de caracterización tales como RMN, el crudo A presenta una mayor aromaticidad que el B (de acuerdo con el valor del índice $I_{CH2/C=C}$); además, la ramificación de los compuestos alifáticos del crudo es también mayor para este crudo A ($I_{CH3/CH2}$). De forma adicional a estos resultados, esta técnica permite determinar que el crudo A presenta también una mayor cantidad de heteroátomos de N en las cadenas alifáticas dado por el índice $I_{NO/CH2}$.

Tabla 4. Índices que relacionan a los diferentes grupos funcionales de los crudos obtenidos por FT-IR.

CRUDO	$I_{CH3/CH2}$	$I_{CH2/C=C}$	$I_{NO/CH2}$
A	0,72	1,55	0,54
B	0,57	2,29	0,28

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1.- Crudo A

En la Tabla 5 se presentan los valores obtenidos para la relación de umbral R, definida como la relación entre los mL de n-heptano añadidos y los gramos de crudo A. Esta tabla recoge entonces el efecto en el umbral de la cantidad de aditivo así como del tipo de aditivo. La desviación que aparece se corresponde al valor del incremento de R usado en cada adicción.

Tabla 5. Valores de la relación de umbral (R_{umbral}, medida en mL de n-heptano/ g de crudo) para el crudo A en función de cada aditivo y concentración.

	CRUDO A		
Concentración	**ADITIVO A 1**	**ADITIVO A 2**	**ADITIVO A 3**
0 ppm	1,10 ±0,05		
50 ppm	1,20 ±0,05	1,20 ±0,05	1,15 ±0,05
100 ppm	1,20 ±0,05	1,15 ±0,05	1,20 ±0,05
200 ppm	1,25 ±0,05	1,25 ±0,05	1,25 ±0,05

Estos valores se representan gráficamente en la Figura 25 para analizar la influencia de los aditivos en la precipitación de los asfaltenos, siendo el punto de precipitación cada vez más tardío según aumenta la concentración de los mismos. Se puede observar que incluso a muy bajas concentraciones, los aditivos desplazan el valor de R a valores mayores, lo que indica una mayor estabilidad de los asfaltenos en la matriz de crudo.

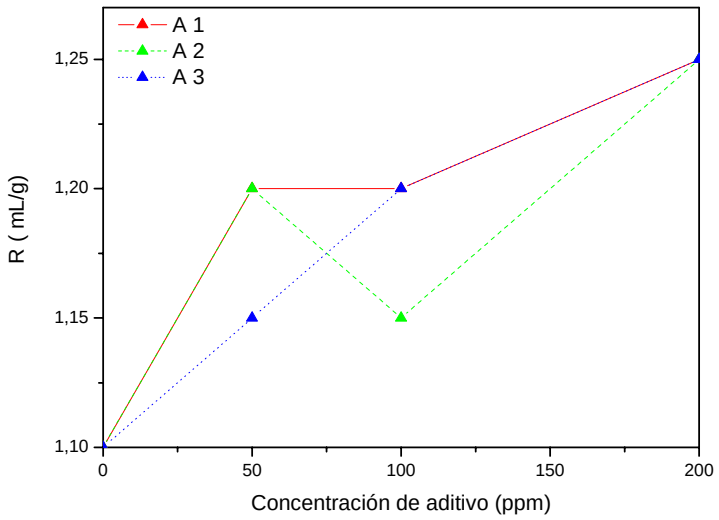


Figura 25. Efecto del uso de aditivos en el valor de la relación R (mL de n-heptano/ g de crudo) para el crudo A.

A continuación se muestran las distintas representaciones que serán objeto de estudio para ambos crudos. Por un lado, se presentan las distribuciones de tamaño de partícula para un mismo tiempo (30000 s, es decir más de 8 horas, donde las cinéticas se suelen estabilizar). Por otro lado, también se analizan las cinéticas de precipitación de asfaltenos medidas justamente a partir del punto de umbral. Con estas figuras se observa el efecto de la presencia de aditivos.

En la Figura 26 se muestra el comportamiento del crudo A al utilizar los aditivos A 1, A 2 y A 3 con una concentración fija de 50 ppm y en el ensayo sin aditivo. Para el caso concreto del crudo A no existe mucha diferencia entre la utilización o no de aditivo, ya que tanto el tamaño de partículas como el número de partículas permanece prácticamente estable para los cuatro casos.

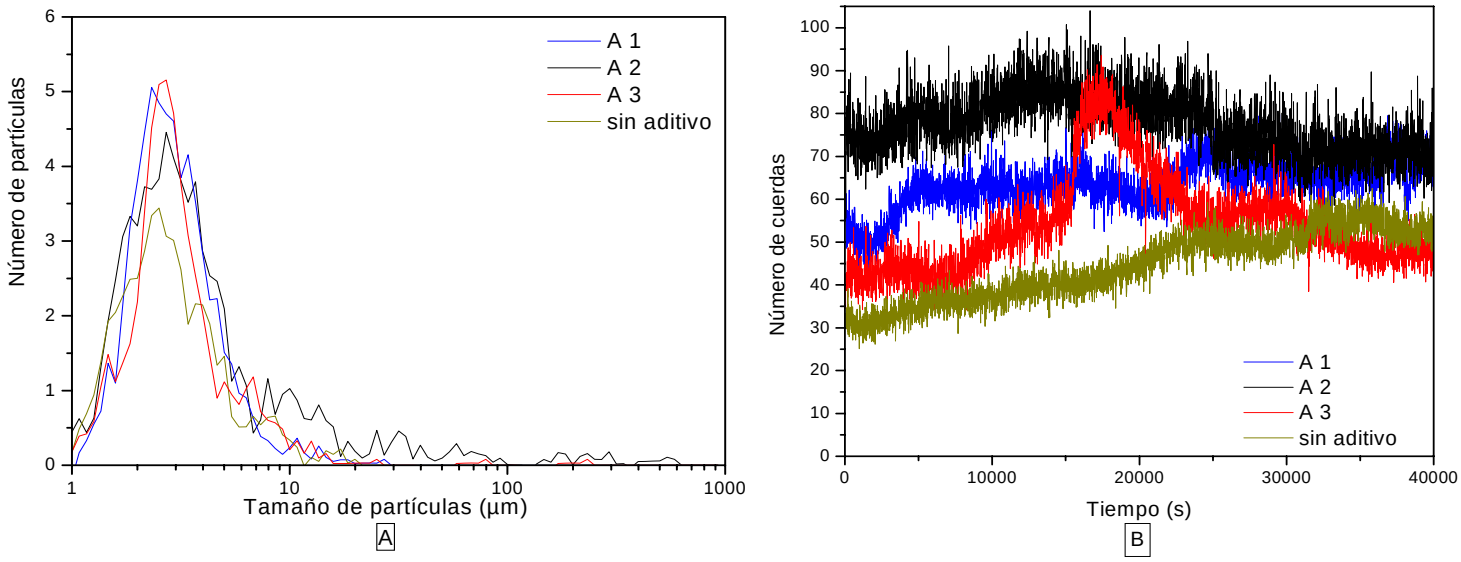


Figura 26. Representación para el crudo A con distintos aditivos a una concentración de 50 ppm. A) Distribuciones de tamaño de partícula. B) Cinética en el umbral

Para el caso en el que estos aditivos se encuentren a una concentración de 100 ppm, se puede destacar el comportamiento del aditivo A 3, que parece presentar un tamaño de partículas ligeramente menor y observándose en la cinética (Figura 27 B) que aún no ha llegado a ser estable su comportamiento. Esto puede deberse a una agregación de sólidos más lenta por acción del aditivo en esta concentración.

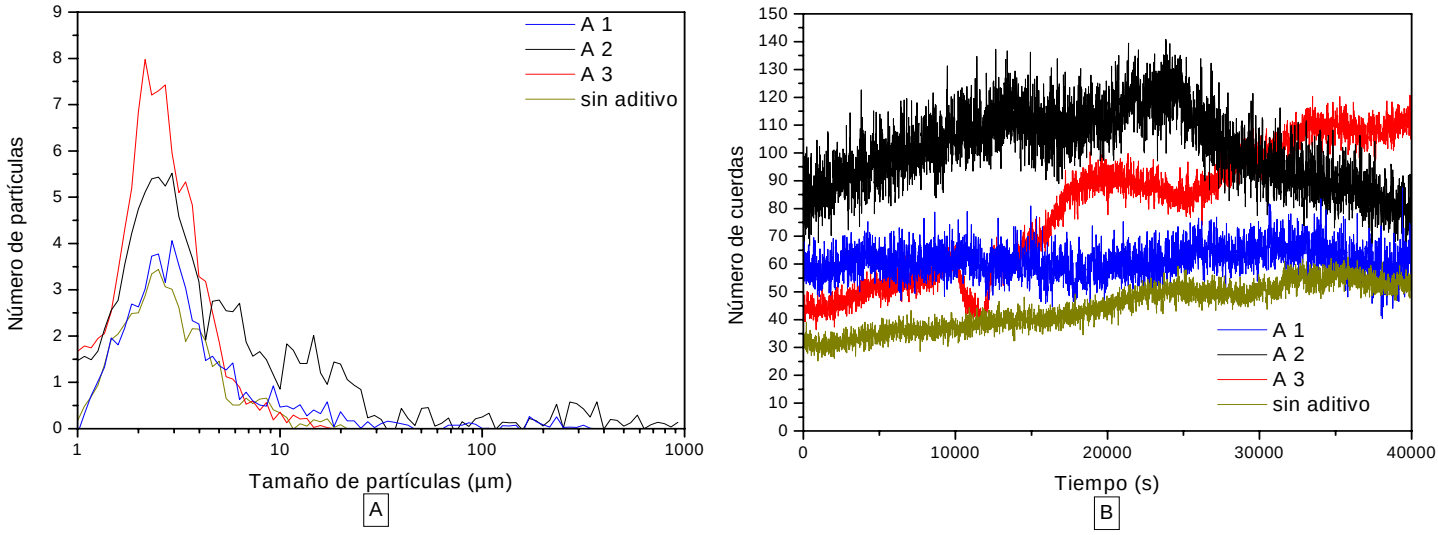


Figura 27. Representación para el crudo A con distintos aditivos a una concentración de 100 ppm. A) Distribuciones de tamaño de partícula. B) Cinética en el umbral.

Por último, estudiando el comportamiento de los tres aditivos a 200 ppm, existe una gran diferencia entre el número de partículas obtenido con el aditivo A 2 respecto a los demás casos, alejándose de la tendencia de los demás aditivos. Esto puede deberse a una deficiente detección del umbral, a veces muy complicada por la naturaleza de este crudo y la dificultad del trabajo con esas muestras complejas. Si el umbral se detecta más tarde, el número de partículas aumentaría tal y como ocurre en este caso.

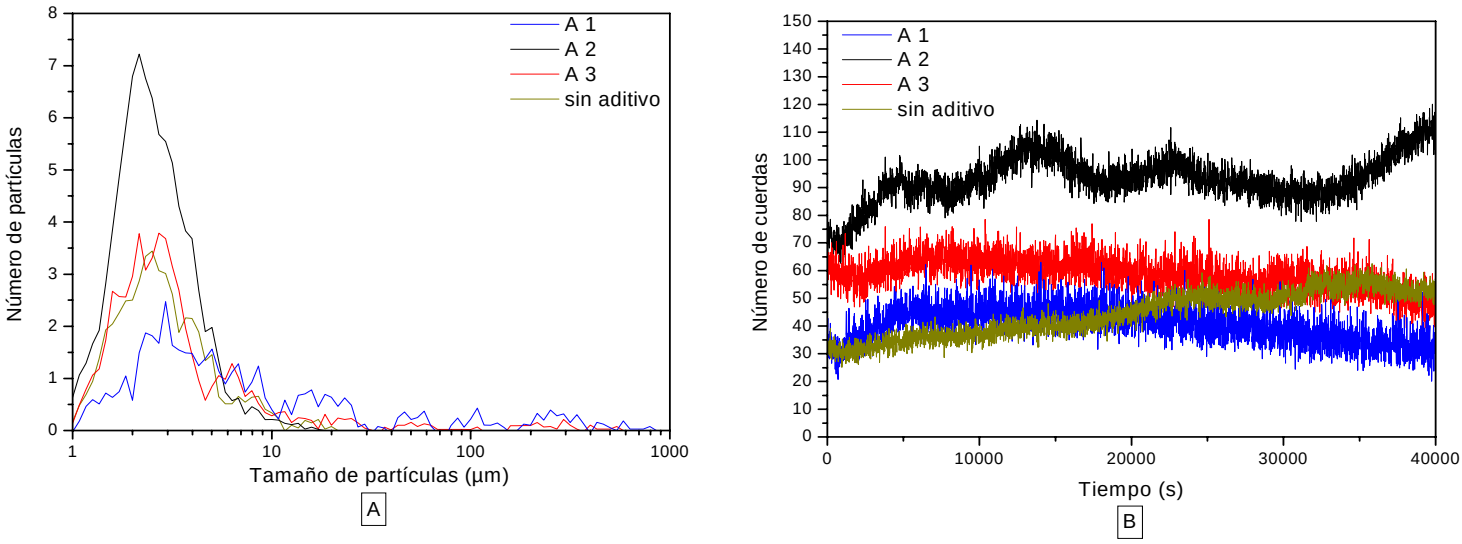


Figura 28. Representación para el crudo A con distintos aditivos a una concentración de 200 ppm. A) Distribuciones de tamaño de partícula. B) Cinética en el umbral.

Se puede concluir tras analizar estas últimas tres figuras que no existen unos resultados concluyentes debido a la baja homogeneidad del crudo A. Únicamente, se puede destacar que para el aditivo A 3 se obtienen unas distribuciones más estrechas, uniformes y con menos cola, centrándose en un tamaño de partícula más pequeño que con los demás aditivos, especialmente a concentraciones altas de los mismos. Además, de forma general se observa que las cinéticas obtenidas con aditivos presentan mayor número de cuerdas debido a la variación del medio que provocan los aditivos en el crudo. Los aditivos actúan desplazando las distribuciones de tamaño de partícula a valores más pequeños pero aumentando el número de partícula, es decir, evitando la agregación de los asfaltenos.

A continuación se muestra el efecto de la concentración de aditivo para cada uno de los tres empleados en el presente trabajo de investigación.

En la Figura 29 se muestra el comportamiento del aditivo A 1 trabajando a distintas concentraciones con respecto al comportamiento cuando no se añade tal aditivo. A la vista de las Figuras 29 A y 29 B no se pueden extraer conclusiones, ya que las distribuciones no siguen ninguna tendencia y las cinéticas muestran un comportamiento prácticamente similar en todos los casos.

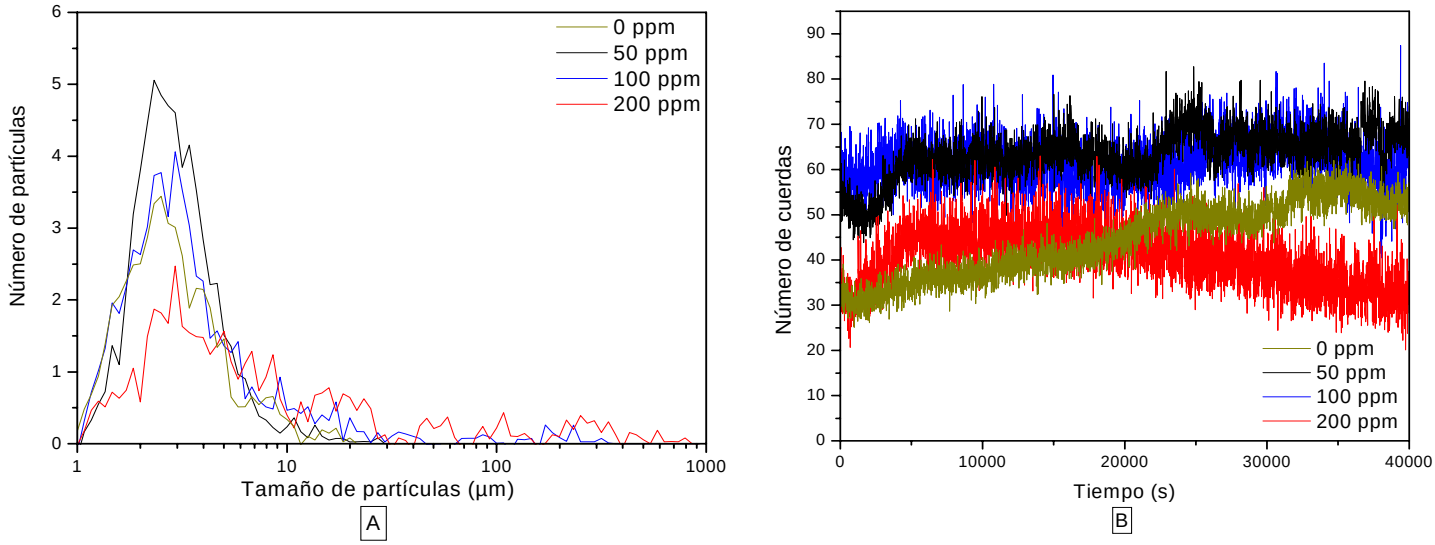


Figura 29. Representación para el crudo A para el aditivo A 1 a distintas concentraciones. A) Distribuciones de tamaño de partícula. B) Cinética en el umbral.

Cuando se usa el aditivo A 2 (Figura 30), se puede observar que en este caso el número de partículas precipitadas sigue la tendencia ascendente a medida que aumenta la concentración del aditivo, pero no existe gran diferencia en la cantidad de

partículas que precipitan con ellos. También se destaca que a 200 ppm la distribución es más uniforme, a diferencia de lo que ocurre con las demás concentraciones. En cuanto a la distribución, se observa también una cierta tendencia a disminuir el tamaño del máximo de la distribución de tamaño de partícula al aumentar la concentración de aditivo, lo que puede explicar el aumento del número de partículas con la concentración por un efecto antiaglomerante del aditivo.

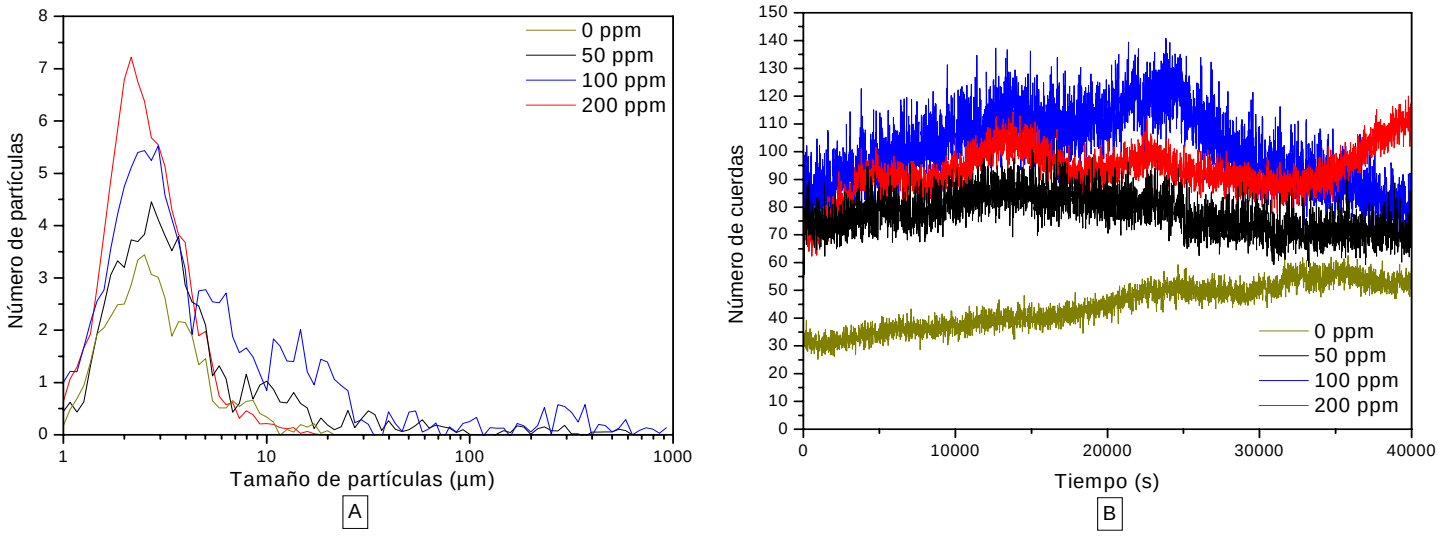


Figura 30. Representación para el crudo A para el aditivo A 2 a distintas concentraciones. A) Distribuciones De tamaño de partícula. B) Cinética en el umbral.

Por último, en la Figura 31 se muestra el aditivo A 3, donde se observa una gran inestabilidad, como sucedía con el aditivo A 1, ya que no sigue una tendencia y no se obtienen resultados concluyentes.

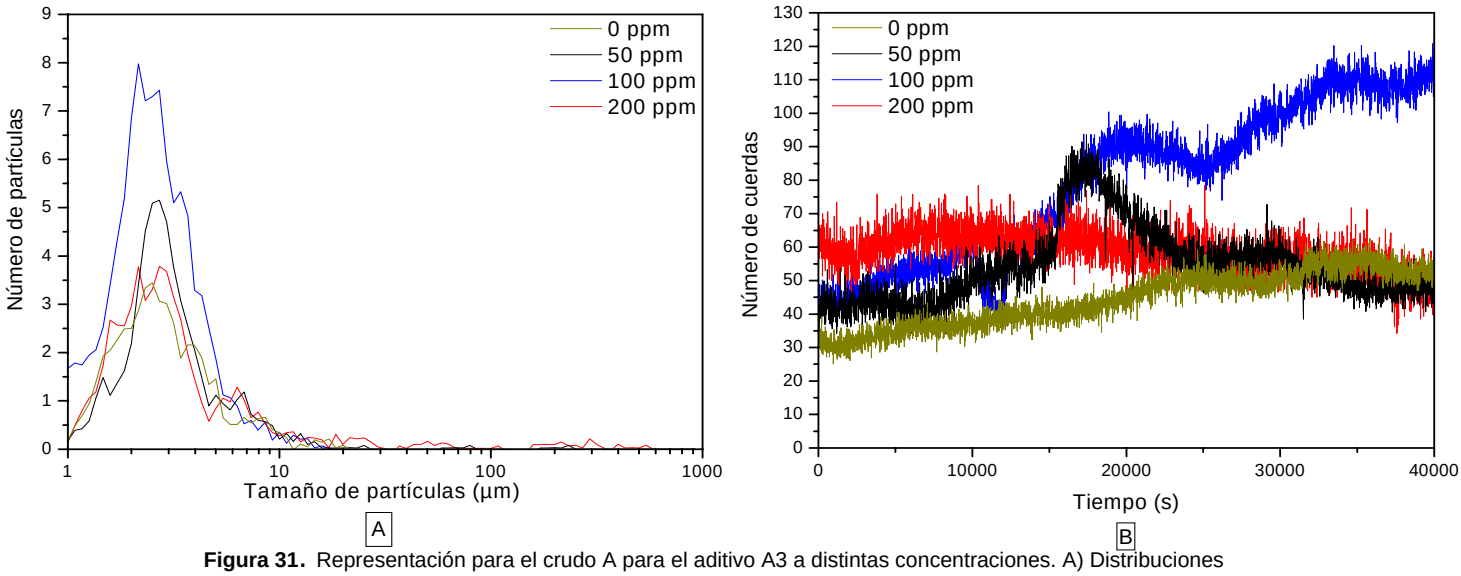


Figura 31. Representación para el crudo A para el aditivo A3 a distintas concentraciones. A) Distribuciones de tamaño de partícula. B) Cinética en el umbral.

De forma general, como ocurría al estudiar el efecto de los diferentes aditivos en una misma concentración, para estos tres últimos casos donde se analiza cada aditivo a distintas concentraciones, se observa que se obtiene la cinética más lenta para el caso de no usar aditivo.

Por tanto, se puede concluir que para el crudo A aumenta la relación de umbral cuando se emplean aditivos, pero, por lo demás, el comportamiento que sigue el crudo en los experimentos realizados en este proyecto no son determinantes para poder seleccionar un tipo de aditivo o una concentración óptimos.

5.2.- Crudo B

En la Tabla 6 se recogen los valores obtenidos para la relación de umbral medida en mL de n-heptano por gramo de crudo para el crudo B. En este caso, se ha añadido una nueva concentración con respecto al crudo A, 25 ppm, con objeto de estudiar la influencia a bajas concentraciones que puedan presentar los aditivos.

Tabla 6. Valores de la relación de umbral ($R_{umbral,}$ medida en mL de n-heptano/ g de crudo) para el crudo B en función de cada aditivo y concentración.

	CRUDO B		
Concentración	**ADITIVO A 1**	**ADITIVO A 2**	**ADITIVO A 3**
0 ppm	1,40 ±0,05		
25 ppm	1,40 ±0,05	1,40 ±0,05	1,40 ±0,05
50 ppm	1,45 ±0,05	1,50 ±0,05	1,50 ±0,05
100 ppm	1,45 ±0,05	1,45 ±0,05	1,45 ±0,05
200 ppm	1,50 ±0,05	1,45 ±0,05	1,50 ±0,05

Si se analizan los valores de la relación de umbral con respecto a la concentración de cada uno de los tres aditivos, en la Figura 32 se observa que el valor de R aumenta a medida que aumenta la concentración de aditivo en la muestra. Esto es debido a que, gracias a la adición del aditivo, los asfaltenos comienzan a precipitar más tarde.

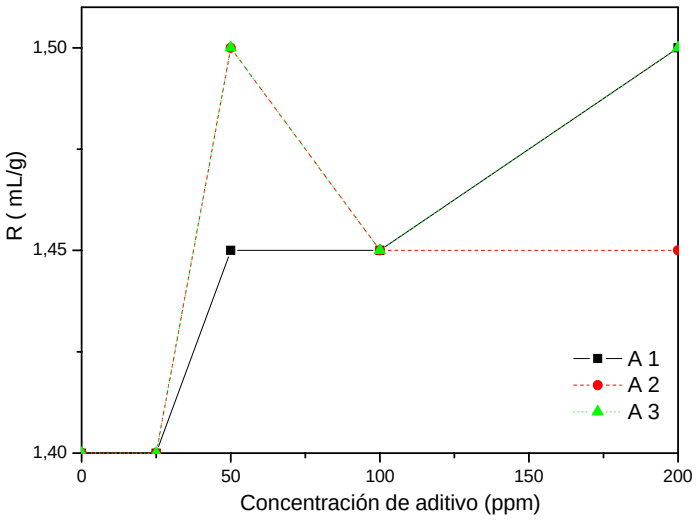


Figura 32. Efecto del uso de aditivos en el valor de la relación R (mL de n-heptano/ g de crudo) para el crudo B.

A continuación, igual que se ha realizado para el crudo A, se exponen las distribuciones del tamaño de partícula para 30000s (aproximadamente 8 h 30 min) y las cinéticas, desde el punto inicial de precipitación de los asfaltenos.

En la Figura 33 se observan las distribuciones de tamaño de partícula y las cinéticas para las concentraciones de aditivos de 25 ppm. Al observar la forma de la distribución de tamaño de partícula, la presentada por el aditivo A 3 es menos irregular y más definida, presentando su máximo en tamaños de partículas menores que para los demás casos. Esto también queda reflejado en la cinética, donde el aditivo A 3 se separa del comportamiento de los otros tres casos, que siguen una tendencia similar. Esto se puede deber a que el comportamiento del aditivo A 3 es diferente, actuando principalmente sobre la agregación de los sólidos de asfaltenos y evitando de esta forma su deposición.

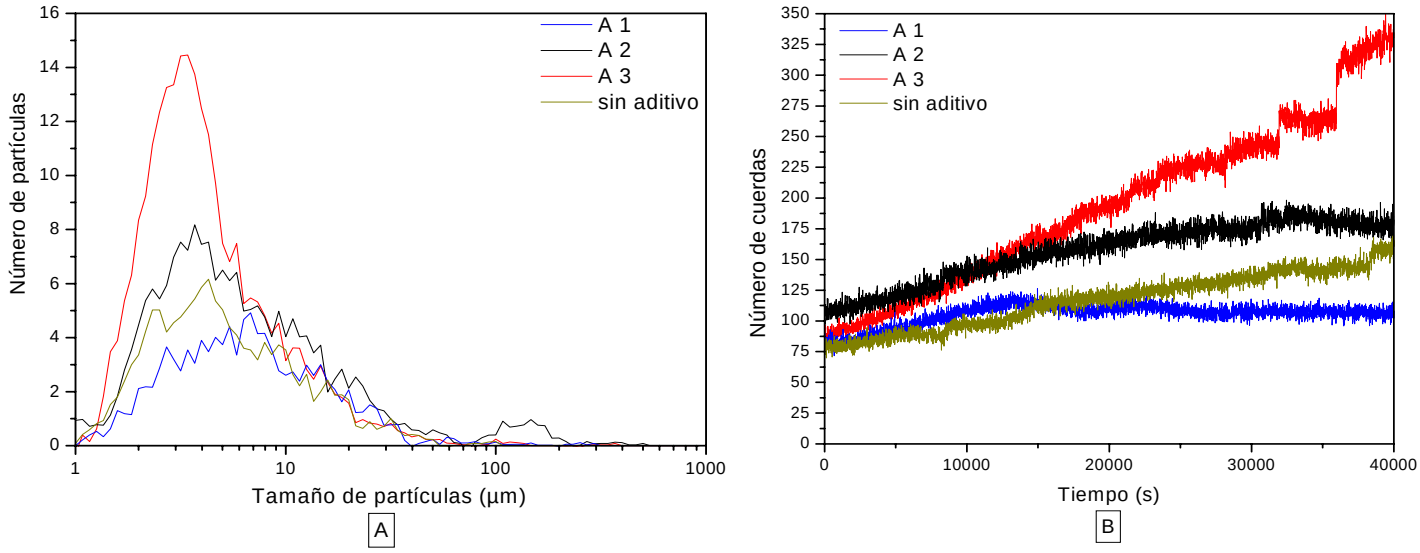


Figura 33. Representación para el crudo B con distintos aditivos a una concentración de 25 ppm. A) Distribuciones de tamaño de partícula. B) Cinética en el umbral.

En la Figura 34, que representa la siguiente concentración de aditivo, 50 ppm, el aditivo A 3 sigue el mismo comportamiento que para el caso anterior a 25 ppm, aunque cabe destacar que el aditivo A 1 se distingue del comportamiento del aditivo A 2 y sin aditivo. Esto puede ser debido a que para la concentración de 50 ppm el aditivo A 1 empiece a actuar en la precipitación de asfaltenos algo más que para 25 ppm, obteniendo un número de partículas mayor pero de menor tamaño. En la representación de la cinética se observa esta diferenciación de los aditivos A 1 y A 3 con respecto al aditivo A 2 y sin aditivo.

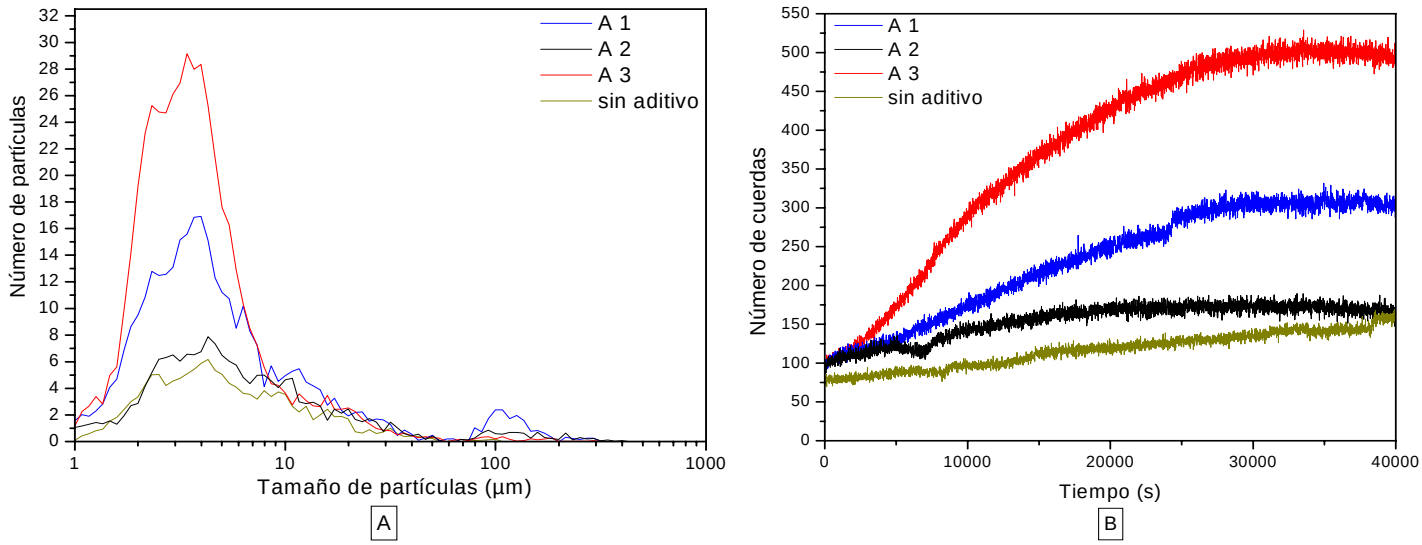


Figura 34. Representación para el crudo B con distintos aditivos a una concentración de 50 ppm. A) Distribuciones de tamaño de partícula. B) Cinética en el umbral.

Cuando se añaden los aditivos a una concentración de 100 ppm, como refleja la Figura 35, se observa que al emplear el aditivo A3 el crudo B presenta mayor número de partículas, siendo éstas las más pequeñas. En este caso, el aditivo A 2 también se distingue del comportamiento que presentaba en el caso anterior, a 50 ppm, y se obtiene una distribución similar a la del aditivo A 1. La explicación de esto es la misma que la aportada para el aditivo A 1 en el caso anterior, es decir, la concentración crítica para el aditivo A 2 es de 100 ppm, donde se puede distinguir claramente la influencia de usar uno u otro.

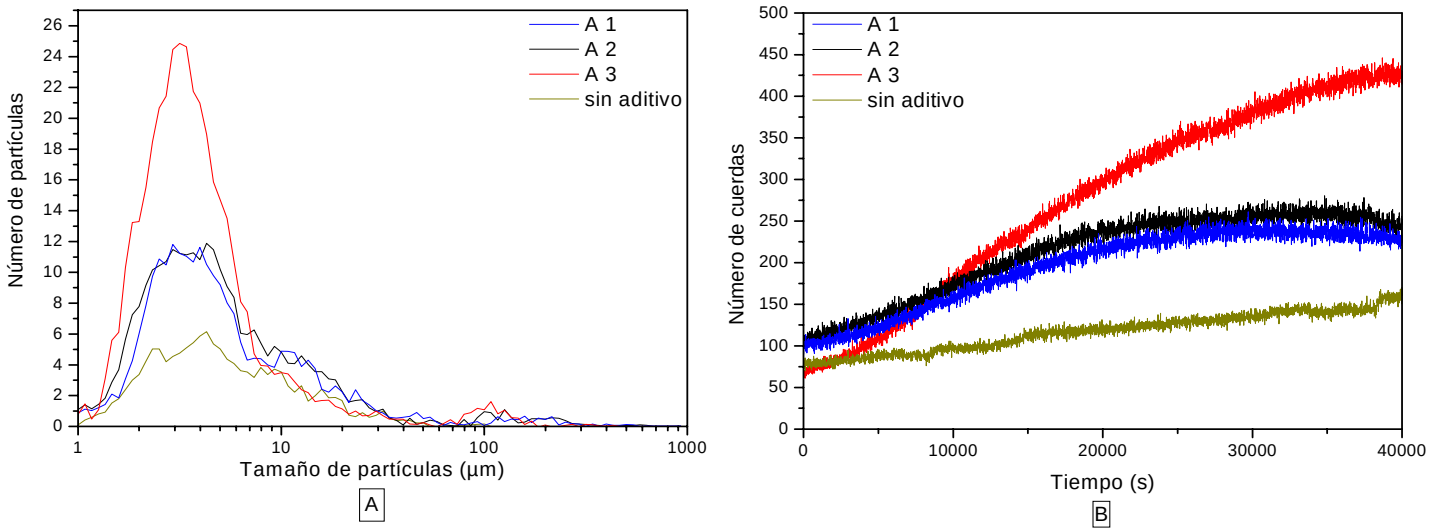


Figura 35. Representación para el crudo B con distintos aditivos a una concentración de 100 ppm. A) Distribuciones de tamaño de partícula. B) Cinética en el umbral.

Por último, en el caso de utilizar aditivos en una concentración de 200 ppm (Figura 36), el comportamiento de los tres aditivos es proporcional al caso anterior, pero con un aumento en el número de partículas obtenido. Haciendo mención a las Figuras 33, 34 y 35, se concluye que los aditivos A 1 y A 2 son de la misma naturaleza y, por tanto, las cinéticas y distribuciones obtenidas son similares, y distantes a las obtenidas para el aditivo A 3.

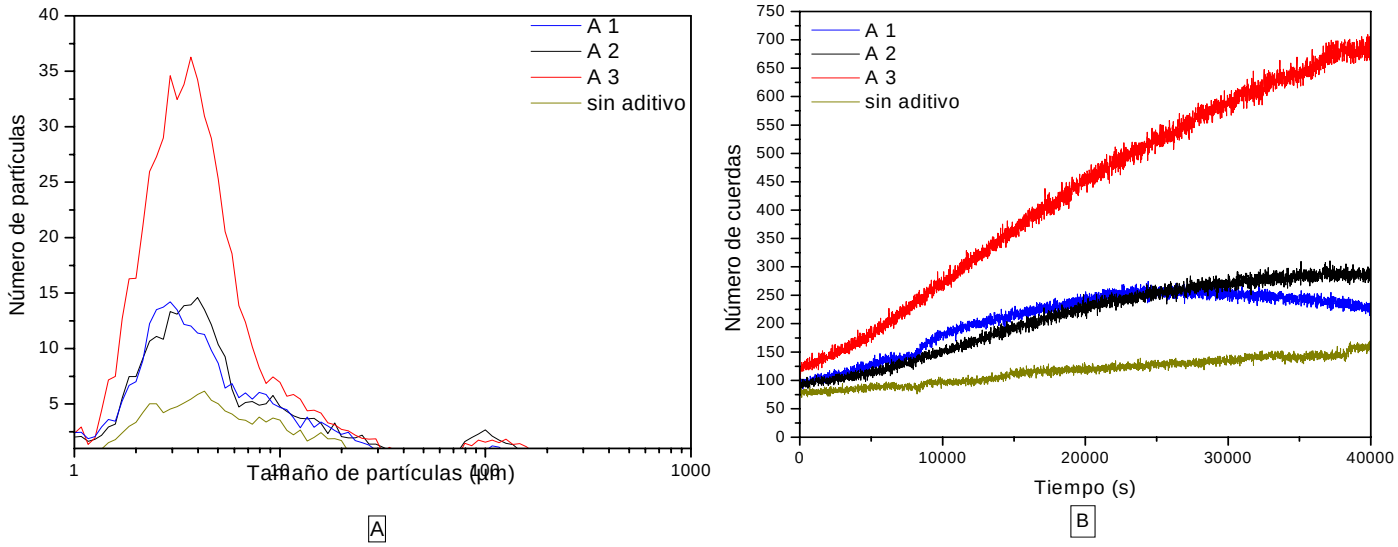


Figura 36. Representación para el crudo B con distintos aditivos a una concentración de 200 ppm. A) Distribuciones de tamaño de partícula. B) Cinética en el umbral.

Analizando cada aditivo en función de la concentración, se tiene que para el aditivo A 1 (Figura 37), es a partir de los 50 ppm cuando parece que actúa e influye sobre la precipitación de los asfaltenos, obteniéndose mayor número de partículas pero de menor tamaño, demostrando el efecto inhibidor en el crecimiento de asfaltenos. En la cinética (Figura 37 B) se observa una pendiente mayor, es decir, una mayor velocidad de agregación de asfaltenos de menor tamaño para los casos de 50, 100 y 200 ppm. Para el caso de 25 ppm sigue un comportamiento similar que para cuando no se añade aditivo.

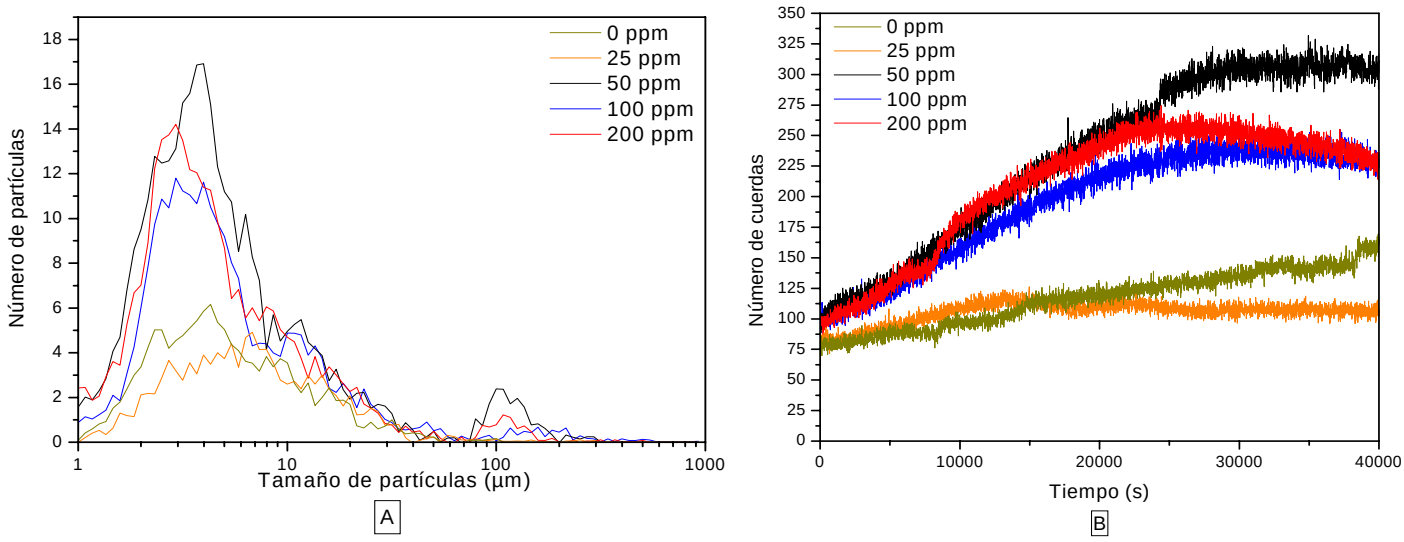


Figura 37. Representación para el crudo B para el aditivo A 1 a distintas concentraciones. A) Distribuciones de tamaño de partícula. B) Cinética en el umbral.

Para el aditivo A 2 (Figura 38), se observa diferencia en cuanto a no usar aditivo a partir de los 100 ppm, como se ha justificado anteriormente. Si se emplea una menor concentración de aditivo, no existe diferencia alguna en las distribuciones obtenidas.

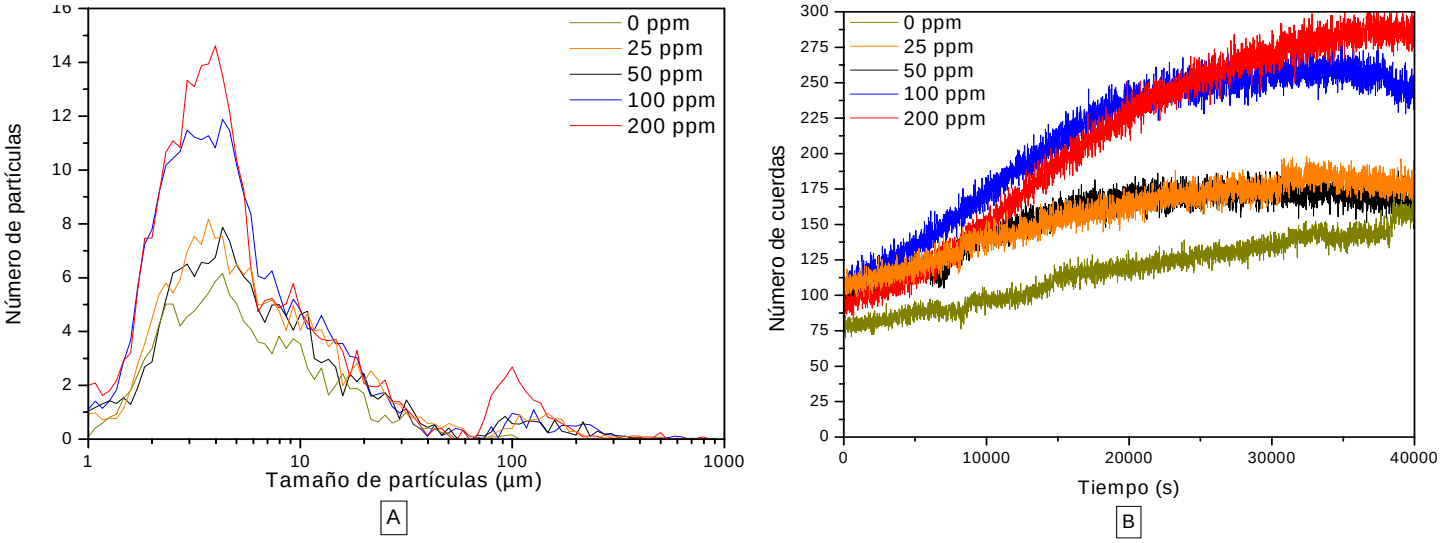


Figura 38. Representación para el crudo B para el aditivo A 2 a distintas concentraciones. A) Distribuciones de tamaño de partícula. B) Cinética en el umbral.

Por último, para el aditivo A 3 (Figura 39), se tiene algo distinto que para los aditivos A 1 y A 2, ya que es a partir de 25 ppm cuando influye el aditivo en la precipitación de asfaltenos, y esta influencia es progresiva a medida que aumenta la concentración.

Hay que señalar en las representaciones de las distribuciones para el crudo B la aparición de una pequeña distribución situada en un tamaño de partícula alrededor de las 100 µm para los tres aditivos. Esta distribución bimodal suele ser debida a fenómenos de aglomeración de partículas pequeñas en unos pocos agregados de mayor tamaño. Este efecto es más acusado cuando se añade los aditivos en concentraciones altas, para 100 y 200 ppm.

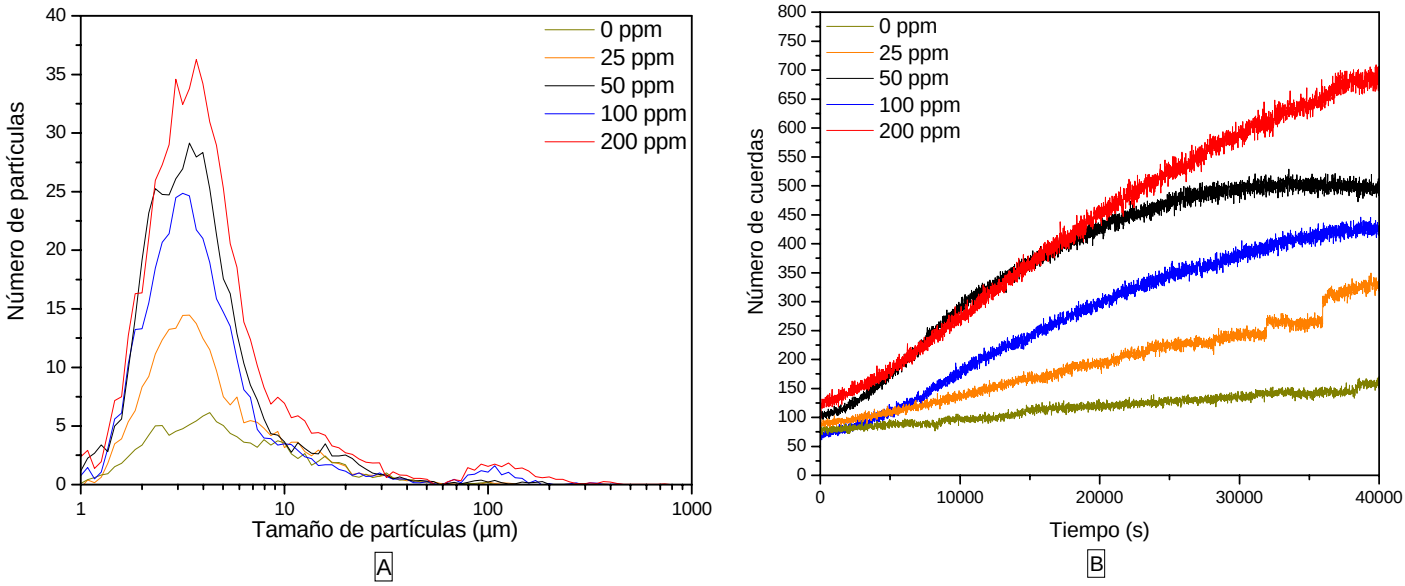


Figura 39. Representación para el crudo B para el aditivo A 3 a distintas concentraciones. A) Distribuciones de tamaño de partícula. B) Cinética en el umbral.

5.3.- Comparación entre el crudo A y el crudo B

Los dos crudos empleados en el presente trabajo de investigación presentan una naturaleza muy diferente. El crudo B es un crudo parafínico con un elevado porcentaje de compuestos volátiles y saturados dados por su composición SARA, lo que puede ser la causa del elevado número de asfaltenos que precipitan una vez que son inestabilizados.

A continuación se destacan una serie de semejanzas y diferencias entre los crudos y aditivos utilizados en este trabajo experimental.

Con el crudo B se obtiene mayor número de partículas que con el crudo A. Esto es fácilmente detectable en las representaciones de las distribuciones como en las cinéticas donde se alcanza mayor número de cuerdas. Por ejemplo para el crudo A se obtiene como máximo 4 partículas para el aditivo A 3 a 200 ppm y en el caso del crudo B se obtienen casi 36 partículas para el mismo aditivo a la misma concentración. Por tanto, empleando el aditivo A 3 se adquiere un mayor número de partículas precipitadas para ambos crudos.

Cabe destacar, la diferencia que existe en el ancho de las distribuciones, ya que para el crudo A apenas existen partículas entre 10 y 100 micras, mientras que para el crudo B este número de partículas es significativo. Esto se puede observar claramente en la Figura 40. Este comportamiento puede estar relacionado con la tendencia a la aglomeración de los sólidos formados.

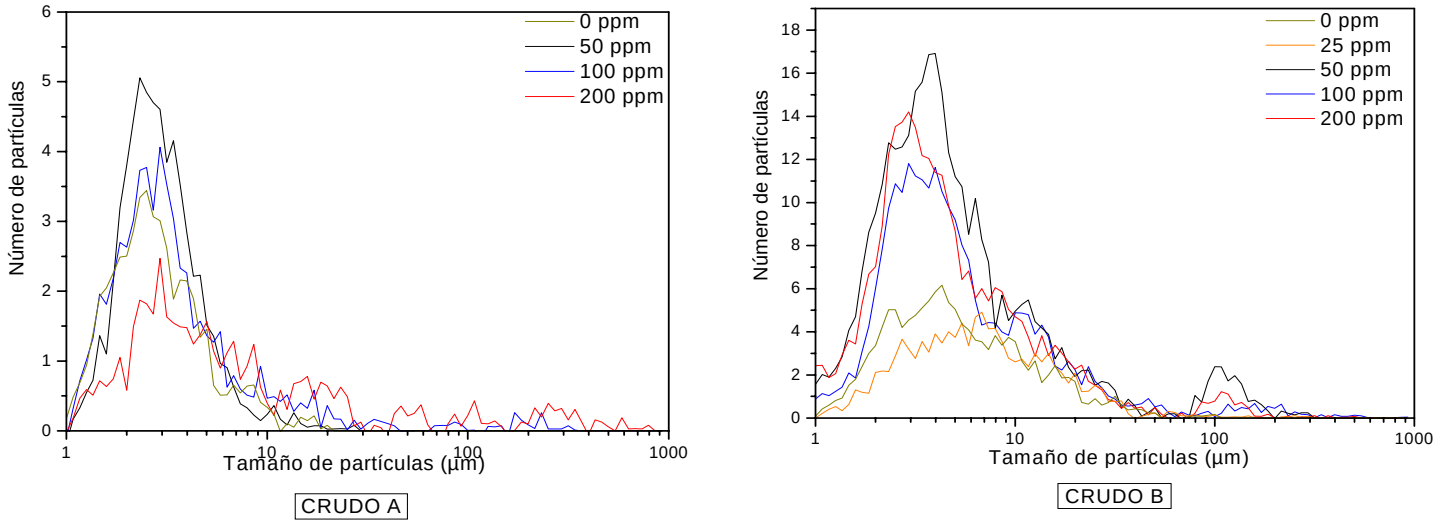


Figura 40. Comparación entre las distribuciones obtenidas para el crudo A y el crudo B empleando el aditivo A 1.

Si se observa detenidamente la Figura 40, también es importante y llamativo que para el crudo B parece obtenerse una distribución bimodal con un segundo máximo situado en un tamaño de partícula alrededor de las 100 µm, al contrario que para el crudo A. Esta distribución bimodal puede ser debida a que para concentraciones altas de aditivo, en el caso de la Figura 40 a partir de 50 ppm, los asfaltenos de menor tamaño tienden a aglomerarse formando partículas más grandes.

Para analizar una posible tendencia en las distribuciones de tamaño de partícula a medida que aumenta el la concentración de aditivo, se ha realizado un estudio sobre la influencia de ésta sobre el tamaño de partícula de asfalteno obtenido para cada aditivo.

En las Tablas 7 y 8 se recogen estos valores de tamaño de partícula de asfalteno en el máximo de la distribución expresados en micras para el crudo A y B respectivamente.

Tabla 7. Tamaños de partículas medidos en micras para cada distribución del crudo A, en función del tipo de aditivo y su concentración.

	CRUDO A		
Concentración	**ADITIVO A 1**	**ADITIVO A 2**	**ADITIVO A 3**
0 ppm	2,8	2,6	2,8
50 ppm	2,4	2,7	2,8
100 ppm	2,8	2,6	2,4
200 ppm	3,1	2,2	2,8

Tabla 8. Tamaños de partículas medidos en micras para cada distribución del crudo B, en función del tipo de aditivo y su concentración.

	CRUDO B		
Concentración	**ADITIVO A 1**	**ADITIVO A 2**	**ADITIVO A 3**
0 ppm	5,2	5,2	5,2
25 ppm	5,5	4,7	4,5
50 ppm	4,1	4,5	4,2
100 ppm	3,3	3,8	3,5
200 ppm	2,4	3,5	3,3

Se observa que los tamaños de asfaltenos para el crudo B son muy superiores que los del crudo A. En la Figura 41 se muestran las curvas de los valores anteriores para los tres aditivos analizados en el crudo A. Como ya se comentó anteriormente, este crudo presenta serios problemas de reproducibilidad, por lo que las tendencias observadas no son las esperadas, excepto para el aditivo A2. En cambio, para el crudo B (Figura 42), sin estos problemas de reproducibilidad, todos los aditivos siguen la tendencia esperada, ya que el tamaño de partícula disminuye a medida que aumenta la concentración, siendo esta disminución muy significativa para el aditivo A1, a partir de su concentración crítica.

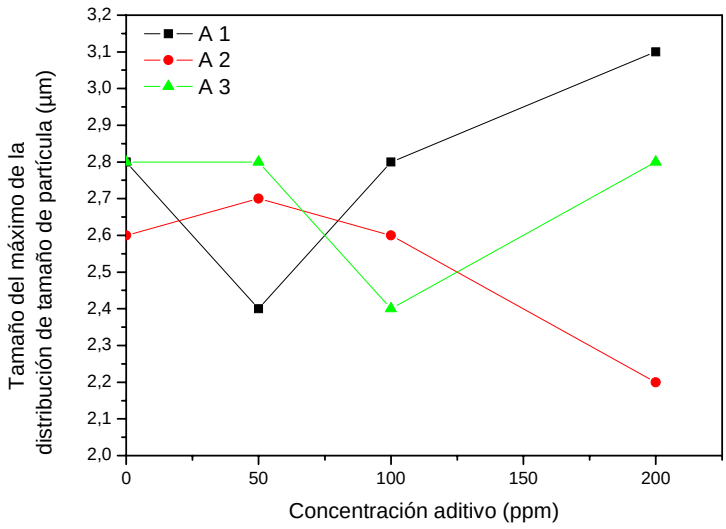


Figura 41. Estudio sobre la influencia de la concentración de aditivo sobre el máximo del tamaño de partícula de asfalteno para el crudo A.

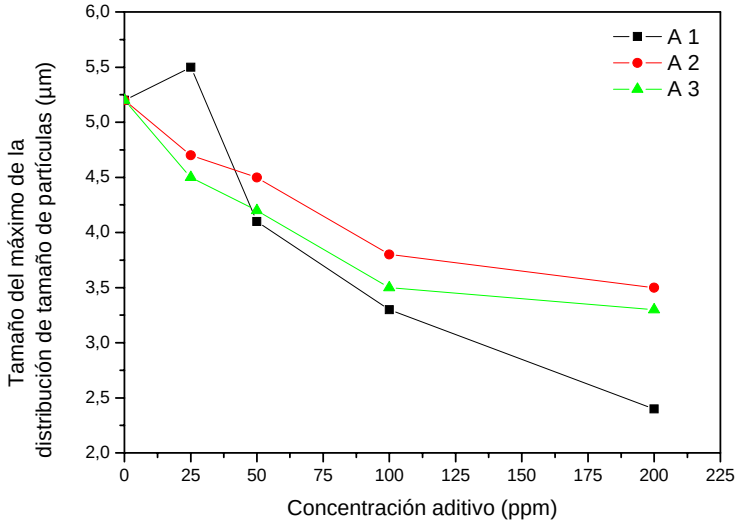


Figura 42. Estudio sobre la influencia de la concentración de aditivo sobre el máximo del tamaño de partícula de asfalteno para el crudo B.

A continuación, se ha realizado las representaciones de las distribuciones en función del tiempo de análisis (en segundos), para cada aditivo y para cada crudo a una concentración fija de 100 ppm.

En la Figura 43 se puede observar que para el crudo A la distribución de tamaño de partícula varía con el tiempo de análisis. Esto puede deberse al bajo número de partículas precipitadas y a la lentitud de la cinética en este punto. En el crudo B, a medida que aumenta el tiempo se produce un aumento del número de partículas así como un desplazamiento del máximo de la distribución de tamaño de partículas a valores más bajos, observándose que el efecto antiguamente del aditivo A 1 mejora con el tiempo.

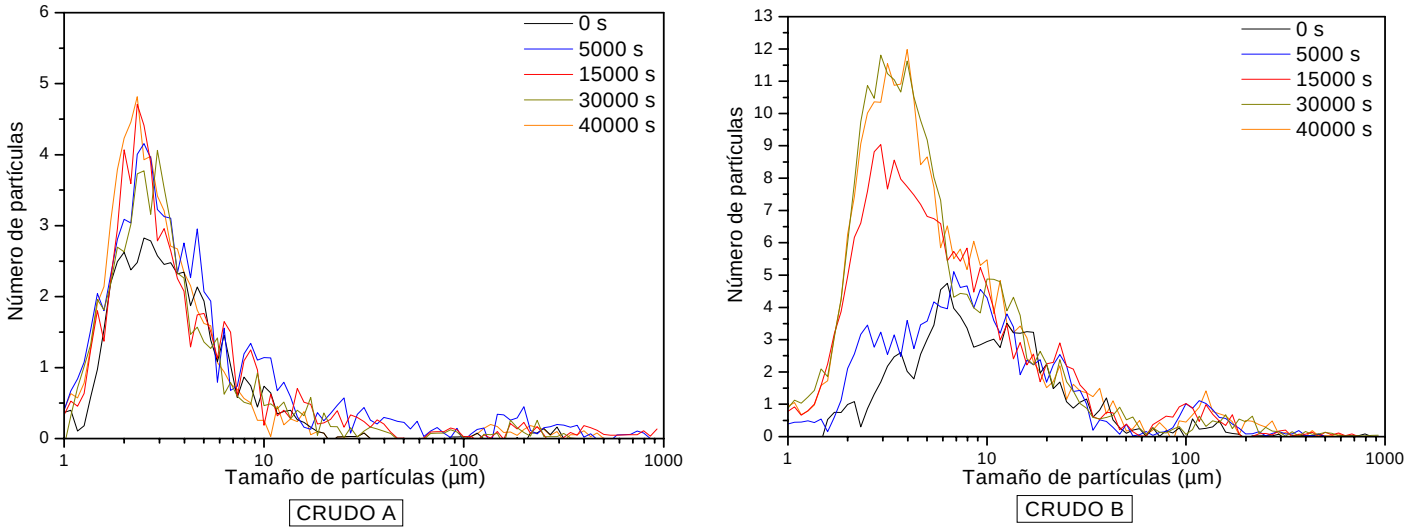


Figura 43. Distribuciones para el crudo A y el crudo B del tamaño de partículas para distintos tiempos de análisis empleando el aditivo A 1.

En la Figura 44 ocurre prácticamente lo mismo para el crudo A, donde no se aprecia gran diferencia a partir de 5000 s, debido a una cinética prácticamente estable. Para el crudo B se aprecia a la perfección la tendencia de la distribución hacia tamaños menores de partícula.

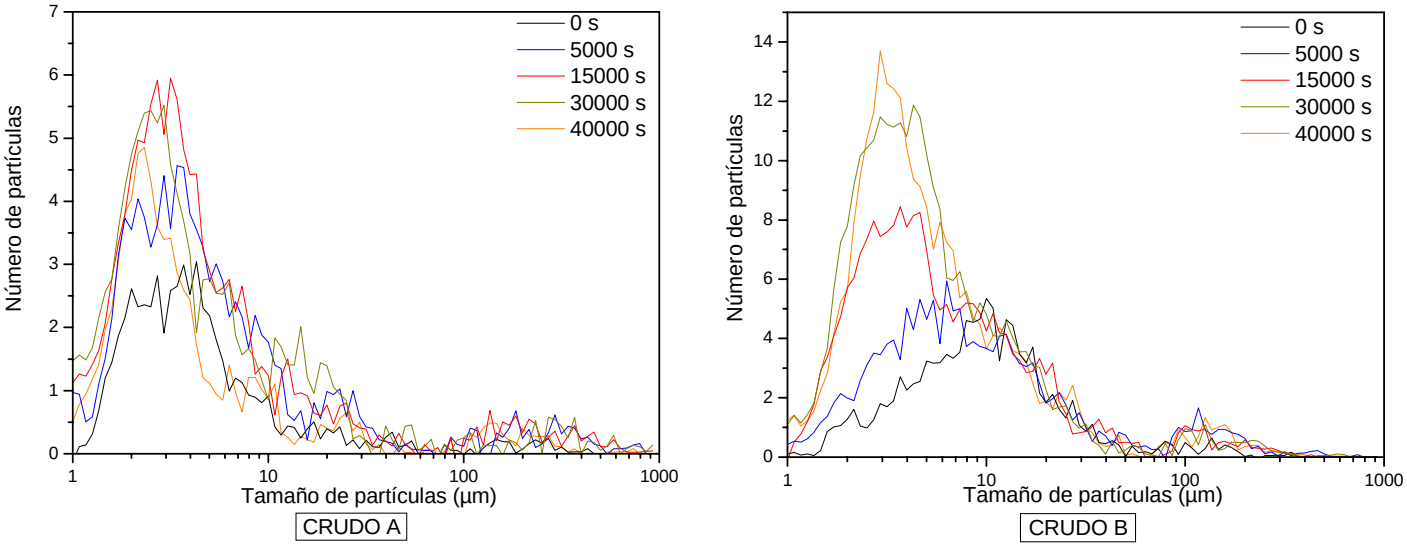


Figura 44. Distribuciones para el crudo A y el crudo B del tamaño de partículas para distintos tiempos de análisis empleando el aditivo A 2.

La Figura 45 nos muestra el aditivo A 3, donde para el caso del crudo A sí que sigue la tendencia esperada, siendo las distribuciones más estrechas y definiendo un mayor número de partículas a medida que aumenta el tiempo de análisis. Para el crudo B se obtienen a partir de los 15000 s un número de partículas bastante superior al obtenido para 5000 s, debido a que la cinética para este caso presenta una pendiente muy alta en sentido ascendente, lo cual significa una cinética lenta, siguiendo también la tendencia esperada.

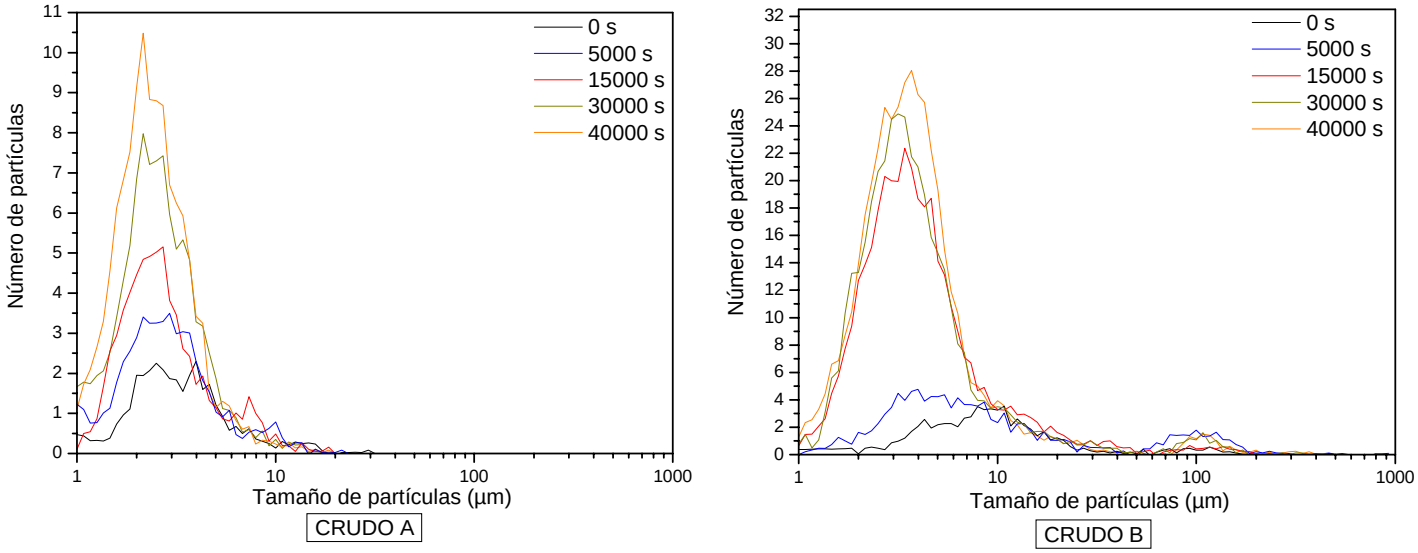


Figura 45. Distribuciones para el crudo A y el crudo B del tamaño de partículas para distintos tiempos de análisis empleando el aditivo A 3.

5.4.- Mezclas del crudo A y el crudo B.

Debido a la importancia de la operación de “blending” en el mundo del refino, se han realizado varios experimentos para distintas mezclas del crudo A y el crudo B en diferentes porcentajes en peso. Estos porcentajes son: 25 % del crudo A con 75% de crudo B, mezcla al 50% de los dos crudos y por último 75% del crudo A con 25% del crudo B. En la industria no es habitual mezclar crudos de tan diferente procedencia, pero se intenta ver la influencia de crudos de características muy diferentes en la estabilidad de asfaltenos de sus mezclas.

En la Figura 46 se muestran las cinéticas en el umbral para los tres casos mencionados, en las que no se puede observar tendencia lógica alguna, ya que son demasiado inestables y distintas entre sí, como para poder sacar conclusiones.

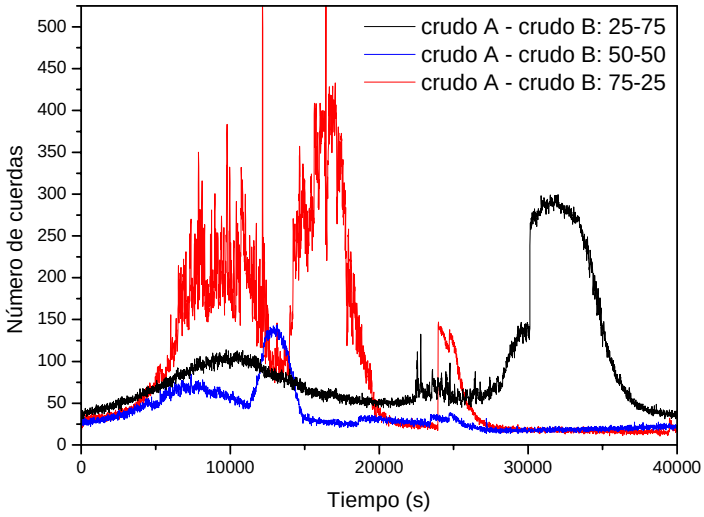


Figura 46. Cinéticas en el umbral de las mezclas de los crudos A y B en función de la composición en peso de cada una.

En la Figura 47 se muestran los valores de relación de umbral en función de la composición en peso del crudo A en la mezcla. También están representadas las relaciones de umbral obtenidas para una técnica de microscopía, en la que se realiza la mezcla de crudos y se añade n-heptano dejando la mezcla unos minutos. A continuación, se homogeniza para poder tomar una muestra y se mira al microscopio para determinar la precipitación de asfaltenos.

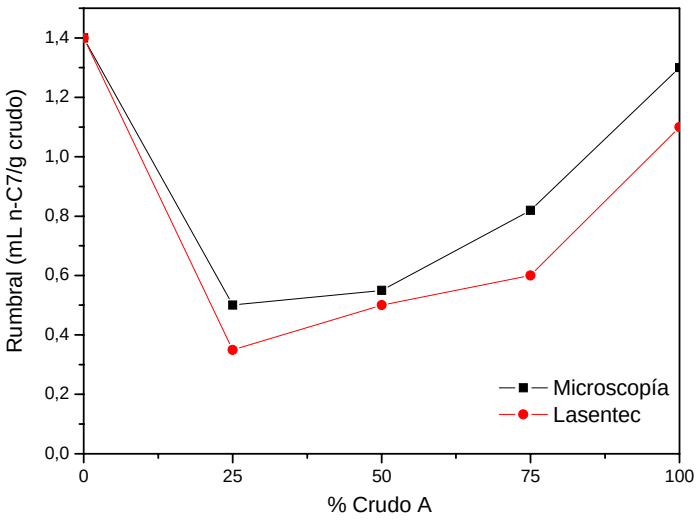


Figura 47. Representación de la relación de umbral en función del % en peso del crudo A para una mezcla con el crudo B para dos técnicas, Lasentec y microscopía.

Según el porcentaje en saturados del crudo B, 43%, con respecto al que posee el crudo A, 26%, se puede decir que los compuestos saturados del crudo B inestabilizan a los asfaltenos del crudo A, provocando que cuando tenemos un 75% en peso del crudo B en la mezcla, la relación de umbral obtenida sea la menor de todas, ya que precipitan antes los asfaltenos para esta mezcla.

También hay que destacar que la cantidad de ligeros influye en el valor de R presentados. El crudo B posee un porcentaje en volátiles de 34%, mucho mayor que el crudo A, que tiene un 16%, por tanto los ligeros del crudo B inestabilizan la mezcla, siendo más acusado cuanta más cantidad de crudo B tenga la mezcla, en este caso cuando se tiene un 75% en peso del crudo B.

Por último, al comparar las técnicas representadas, se observa una tendencia similar para ambas, obteniendo valores ligeramente más bajos de la relación de umbral para la técnica empleada en este trabajo experimental. Esto puede ser debido a que mediante el Lasentec se detectan los sólidos antes que otras técnicas microscópicas, lo cual provoca una exactitud mayor que con otras técnicas.

CONCLUSIONES

6. CONCLUSIONES.

Para crudo A, debido a su baja homogeneización únicamente se puede concluir que la relación de umbral para cada aditivo aumenta según crece la concentración, ya que el aditivo favorece la estabilidad presentada por los asfaltenos en la matriz de crudo. Por lo demás, el comportamiento que sigue el crudo A en los experimentos llevados en este proyecto no es determinante para poder seleccionar un tipo de aditivo o una concentración óptimos.

Al analizar los valores de la relación de umbral del crudo B con respecto a la concentración de cada uno de los tres aditivos, se observa que la relación de umbral aumenta a medida que aumenta la concentración de aditivo en la muestra, tal y como ocurre con el crudo A.

Cuando se añaden los tres aditivos utilizados en este trabajo de investigación en una concentración de 25 ppm, la distribución de tamaño de partícula presentada por el aditivo A 3 es menos irregular y más definida, presentando su máximo en tamaños de partículas menores que para los demás casos. Además, la cinética presentada por el aditivo A 3 es más lenta y con más pendiente que las demás, separándose del comportamiento presentado al no emplear aditivo. Esto quiere decir que la concentración óptima para el aditivo A 3 es de 25 ppm. Hay que destacar que el aditivo A 3 es diferente a los aditivos A 1 y A 2, ya que el primero es inhibidor de crecimiento y los dos últimos son dispersantes.

Cuando se trabaja con una concentración de 50 ppm de aditivo, el aditivo A 1 empieza a actuar sobre la precipitación de asfaltenos obteniendo un número de partículas mayor pero de menor tamaño, siendo ésta concentración la crítica para este aditivo. En cambio, para el aditivo A 2 se necesita una concentración de 100 ppm para que se haga notar su efecto como estabilizante de asfaltenos.

En general, se pueden destacar algunas diferencias entre los comportamientos del crudo A y el crudo B. La primera es que con el crudo B se obtiene mayor número de partículas que con el crudo A para todos los casos. También se puede destacar que para el crudo A apenas existen partículas entre 10 y 100 micras, mientras que para el crudo B este número de partículas es significativo, pudiendo estar relacionado

con la tendencia a la aglomeración de los sólidos formados en el caso de tener la presencia de aditivos, sobre todo en concentraciones altas (100 y 200 ppm).

Al representar las distribuciones en función del tiempo de análisis, para cada aditivo y para cada crudo a una concentración de 100 ppm, con el crudo B se percibe una tendencia a tamaño de partículas menores y un mayor número de partículas, a medida que aumenta el tiempo de análisis. Esto se debe a que el aditivo, a medida que aumenta el tiempo del experimento, impide la agregación de las partículas de asfaltenos. Con el crudo A se percibe este comportamiento al emplear el aditivo A 3, sin embargo con los aditivos A 1 y A 2 no se observa claramente la tendencia esperada.

Por último, al estudiar distintas mezclas del crudo A y el crudo B en diferentes porcentajes en peso, se han representado los valores de relación de umbral en función de la composición en peso del crudo A en la mezcla, para la técnica de Lasentec y para microscopía. Ambas presentan la misma tendencia, donde los valores obtenidos dependen de la cantidad de saturados y ligeros de ambos crudos por separado, ya que ambos grupos inestabilizan a los asfaltenos presentes en la mezcla de crudos. De esta forma un mayor porcentaje de crudo más parafínico inestabiliza en mayor medida a los asfaltenos del crudo.

BIBLIOGRAFÍA

7. BIBLIOGRAFÍA.

[1] Guillermo Calleja Pardo. *Introducción a la Ingeniería Química*. Editorial Síntesis, Madrid. 1999. 427-428.

[2] M.A. Ramos Carpio. *Refino de petróleo, gas natural y petroquímica*. Publicaciones ETSII. Madrid. 1997. 28-42.

[3] J. Ancheyta , G. Centeno, F. Trejo, J.G. Speight. *Asphaltene characterization as function of time on-stream during hydroprocessing of Maya crude*. Catalysis Today. 2005. *109(1-4)*:162-166.

[4] J.A. Calles, J.Dufour, J. Marugán, J.L. Peña, R. Giménez-Aguirre, D. Merino-García. *Properties of asphaltenes precipitated with different n-alkanes. A study to assess the most representative species for modelling.* Energy & Fuels. 2008. 22(2): 763-769.

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

[6] J. Hung, J. Castillo, and A. Reyes. *Kinetics of Asphaltene Aggregation in Toluene−Heptane Mixtures Studied By Confocal Microscopy*. Energy & Fuels. 2005.19(3): 898-904.

[7] O.Len, E.Rogel, J.Espidel, and G. Torres. *Asphaltenes: Structural Characterization, Self-Association, and Stability Behavior*. Energy & Fuels. 2000.14(1):6-10.

[8] G. Centeno, F. Trejo, J. Ancheyta, A. Carlos. *Precipitación de asfaltenos del crudo Maya en un sistema a presión*. Rev. Soc. Quím. Méx. 2004. 48:179-188.

[9] Henning Groenzin, and Oliver C. Mullins. *Asphaltene Molecular Size and Structure*. The journal of physical chemistry. 1999. 103(50):11237-11245.

[10] Irwin A. Wiehe, Harvey W. Yarranton, Kamran Akbarzadeh, Parviz M. Rahimi, and Alem Teclemariam. *The Paradox of Asphaltene Precipitation with Normal Paraffins.* Energy & Fuels. 2005. 19(4):1261-1267.

[11] J. Marugán, J.A. Calles, J. Dufour, R.Giménez-Aguirre, J.L.Peña, D. Merino-García. *Characterization of the Asphaltene Onset Region by Focused-Beam Laser Reflectance: A Tool for Additives Screening*. Energy & Fuels. 2009. 23: 1155-1161.

[12] M. Alayon. *Asfaltenos: Ocurrencia y floculación.* Cuaderno FIRP S369-PP. Universidad de los Andes. Mérida (Venezuela). 2004.

[13] Moschopedis S.E., Fryer J.f. y Speight J.G. *Investigation of asphaltene molecular weights*. Fuel. 1976. 55 (3): 227-232.

[14] D. Merino-García, S. Correra, Production Chemistry and Flow Assurance; ENI E&P Division Report.

[15]. Browarzik, D., Laux, H. and Rahimian, I. *Asphaltene floculation in crude oil system.* Fluid Phase Equilibria.1999. 154:285-300.

[16]. Long, R.B. *Chemistry of asphaltenes (the concept of asphaltenes), based on symposium by Division of Petroleum Chemistry at the 178th meeting ACS*. Washington D.C. 1981. 53-60.

[17] Luiz C. C. Marques, Jair B. Monteiro, Gaspar González. *Asphaltenes Flocculation in Light Crude Oils: A Chemical Approach to the Problem*. Journal of Dispersion Science and Technology. 2007. 28:391-397.

[18] F. Trejo, J. Ancheyta. *Kinetics of asphaltenes conversion during hydrotreating of Maya crude.* Catalysis Today. 2005.109(1-4):99-103.

[19] LIAO Zewen & GENG Ansong. *Asphaltenes in oil reservior recovery.* Chinese Science Bulletin. 2000. 45(8):682-688.

[20] Eric J. Hukkanen, Richard D. Braatz. *Measurement of particle size distribution in suspension polymerization using in situ laser backscattering*. Sensors and Actuators B:Chemical. 2003. 96(1-2):451-459.

[21] S. Rahmani, W. C. McCaffrey, H. D. Dettman, M. R. Gray. *Coking kinetics of asphaltenes as a function of chemical structure.* Energy & Fuels. 2003. 17:1048-1056.

[22] Li Rongbao, Shen Zengmin, Li Bailing. *Structural analisys of polycycled aromatic hydrocarbons derived from petroleum and coal by* ^{13}C *and* ^{1}H*-n.m.r. spectroscopy.* Fuel. 1988. 67:565-569.

[23] Alejandro Martínez Redondo. *Modificación química de betunes*. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid. 2006.