

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

THÈSE

Présentée en cotutelle internationale à

L'UNIVERSITÉ de PAU et des PAYS de l'ADOUR
ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES EXACTES ET DE
LEURS APPLICATIONS

et

L'UNIVERSITÉ CENTRALE DU VENEZUELA

par

Francia MARCANO

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : **GÉNIE DES PROCÉDÉS**

**ÉVALUATION DE PARAMÈTRES STRUCTURAUX DES
ASPHALTÈNES ET DE LEURS EFFETS SUR LES PROPRIÉTÉS
PHYSIQUES ET CHIMIQUES DES BRUTS**

Soutenue le 01 juin 2012

Après avis des rapporteurs:

Mme. LÓPEZ Liliana
M. SHAW John

Professeur – Université Centrale du Venezuela.
Professeur – Université de l'Alberta, Canada.

Devant la commission d'examen formée de:

Mme. RANAUDO María Antonieta
M. CARRIER Hervé
Mme. LÓPEZ Liliana
M. SHAW John
M. DARIDON Jean Luc
M. RIZZO Aniello

Professeur – Université Centrale du Venezuela.
Professeur – Université de Pau et des Pays de l'Adour.
Professeur – Université Centrale du Venezuela.
Professeur – Université de l'Alberta, Canada.
Professeur – Université de Pau et des Pays de l'Adour.
Maître de Conférences – UNEXPO, Venezuela.

PREFACIO

El principal uso del crudo a nivel mundial consiste en la producción de combustibles mediante su refinación directa o a través de la transformación de los hidrocarburos por medio de procesos catalíticos o térmicos de mejoramiento y conversión. En términos generales, la mayoría de los productos del petróleo utilizados mundialmente lo constituyen combustibles destilados con puntos de ebullición menores a 350 °C, los cuales representan los de mayor valor agregado.

El crecimiento global de la demanda energética, producto del desarrollo normal y permanente de la humanidad, ha generado la necesidad de incrementar la producción de crudo pesado y extrapesado ya que, a pesar del desarrollo tecnológico que ha permitido considerar otras fuentes de energía tales como la nuclear, la electroquímica y la solar, no se vislumbra en un futuro inmediato la sustitución del petróleo como fuente universal de energía. Consecuentemente, la industria petrolera ha enfocado su atención al estudio, optimización de las tecnologías existentes y desarrollo de nuevos métodos, específicamente, procesos de producción y refinación, a fin de incluir a estos crudos en sus actividades para generar productos de alto valor agregado con un bajo costo de producción. De modo que resulta necesario conocer a profundidad las características de estos crudos para predecir su comportamiento en pozos, tuberías y operaciones de refinería.

Adicionalmente, la producción de las reservas de arenas bituminosas, particularmente, aquellas localizadas en Canadá, y de crudos pesados en Venezuela, está ganando cada día más prominencia debido a que los yacimientos de crudo liviano están agotándose.

La producción de crudo de un yacimiento no es tarea fácil. Uno de los mayores retos operacionales a los que se pueden enfrentar durante la vida de un pozo petrolero, es el tratamiento de sólidos. Estos sólidos varían desde material inorgánico, tales como sedimentos con distinta composición mineralógica (silicatos, aluminosilicatos, carbonatos, etc.) hasta material orgánico proveniente del crudo, constituidos principalmente por asfaltenos, y a la

presencia de compuestos con azufre y metales como vanadio y níquel. A diferencia de los sedimentos tamaño arcilla, o los minerales de arcilla, el material inorgánico de mayor tamaño puede permanecer en el yacimiento y no ser extraído con el crudo, el resto de los sólidos usualmente precipita debido a cambios en la composición, la temperatura o la presión del sistema.

Los yacimientos petroleros se encuentran bajo condiciones de alta presión y temperatura las cuales originan variaciones termodinámicas que pueden afectar significativamente la estabilidad coloidal de los asfaltenos, induciendo su floculación y posterior precipitación, lo que ocasiona el taponamiento de pozos durante los procesos de extracción.

Por otro lado, se presenta la obstrucción de oleoductos y la precipitación y/o sedimentación de asfaltenos en tanques de almacenamiento de crudos, así como los problemas que ocurren en los procesos de refinación debido a la tendencia de los asfaltenos a precipitar a altas temperaturas, provocando la formación de coque y el envenenamiento de los catalizadores empleados en los procesos de conversión.

Se debe considerar, por otra parte, que muchos de los yacimientos de crudos livianos han alcanzado su límite económico de producción por inyección de agua y así han llegado a ser candidatos para aplicar otros métodos de recuperación. Por ejemplo, un método común para incrementar la producción de crudo, mejorando su desplazamiento, involucra la inyección de agentes miscibles, como el dióxido de carbono. Sin embargo, los procesos de inyección causan cambios en el flujo y en el comportamiento de fase de los fluidos que pueden alterar significativamente las propiedades de la formación, con el resultante incremento de la tendencia a la precipitación de sólidos orgánicos, principalmente asfaltenos. La precipitación, además, puede cambiar la mojabilidad de la roca del yacimiento y consecuentemente afectar la tasa de flujo. Esto puede también causar daños a la formación y taponamientos a boca de pozo. Similarmente, emulsiones de agua en crudo estabilizadas por asfaltenos (w/o) se forman durante varias de las etapas de producción.

En consecuencia, es de suma importancia conocer las líneas de equilibrio sólido-líquido en el diagrama de fases de un crudo. De esta forma, siempre que sea posible, la producción podría mantenerse fuera de las regiones donde ocurre la precipitación. De ser inevitable, grandes cantidades de dinero son invertidas a fin de aplicar las medidas apropiadas para evitar la formación de depósitos sólidos. Estas medidas pueden ser mecánicas (remoción periódicas de depósitos), químicas (adición de inhibidores o solventes para retardar o inhibir la floculación) o térmicas (calentamiento activo).

Como se ha planteado en los párrafos anteriores, la formación de depósitos sólidos en las instalaciones de operación es un problema extenso. El bloqueo de pozos y oleoductos causa retrasos operacionales y pérdidas económicas significativas. Los asfaltenos y materiales asociados a ellos juegan un rol importante en las interacciones moleculares que conducen a la formación de material sedimentado durante las operaciones de recuperación. Por tanto, para canalizar los problemas asociados con los asfaltenos es necesario conocer la fisicoquímica intrínseca del proceso.

A pesar de la severidad de los problemas y de los numerosos años de investigación sobre caracterización, la composición molecular de esa fracción pesada del crudo no está clara, y los mecanismos a través de los cuales se forman los depósitos, así como la correlación composición química – comportamiento fisicoquímico, no están perfectamente establecidos.

Por lo tanto, el propósito de este trabajo de investigación es aportar información innovadora que permita contribuir en el esclarecimiento del mecanismo mediante el cual ocurre el cambio de fase a fin de optimizar los modelos de precipitación de asfaltenos propuestos para predecir el fenómeno con mucha mayor precisión de lo que se ha logrado hasta ahora. El trabajo se divide en tres capítulos, los dos primeros se enfocan en establecer las principales diferencias composicionales entre crudos estables e inestables, mientras que en el tercer capítulo se evalúan los diagramas de fase de un sistema modelo asfalteno/tolueno/heptano, a elevadas presiones y temperaturas en presencia de CO₂, con el objetivo de estudiar el proceso bajo condiciones reales de pozo a las que se encuentran sometidos los crudos.

ÍNDICE GENERAL

CAPÍTULO I

EFFECTO DE LA COMPOSICIÓN DE LA FRACCIÓN DE SATURADOS EN LA ESTABILIDAD DE LOS ASFALTENOS EN EL CRUDO	1
RESUMEN	2
RÉSUMÉ	3
I.1.- INTRODUCCIÓN	4
I.2.- REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	6
I.2.1.- ASFALTENOS	6
I.2.2.- RESINAS	7
I.2.3.- COMPORTAMIENTO DE LOS ASFALTENOS EN SOLUCIÓN	9
I.2.4.- FLOCULACIÓN DE LOS ASFALTENOS	12
I.2.5.- CORRELACIÓN ENTRE PARÁMETROS ESTRUCTURALES DE ASFALTENOS Y LA ESTABILIDAD DEL CRUDO	14
I.3.- JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS	17
I.4.- PARTE EXPERIMENTAL	19
I.4.1.- MUESTRA	19
I.4.2.- EQUIPOS	19
I.4.2.1.- Floculación	19
I.4.2.2.- Composición SARA	21
I.4.2.3.- Cromatógrafo de Gases acoplado a un Espectrómetro de Masas	21
I.4.2.4.- Analizador elemental	23
I.4.2.5.- Análisis por Espectroscopia de Infrarrojo (FT-IR)	23
I.4.4.- METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	23
I.4.3.1.- Preparación de Muestras	25
a) Soluciones empleadas para evaluar la floculación	25
b) Precipitación de asfaltenos	26
c) Extracción de resinas I	26
I.4.3.2.- Determinación del umbral de floculación y adquisición de datos empleando el equipo de dispersión de luz.	27
I.4.3.3.- Cuantificación de la composición SARA de los crudos.	28

I.4.3.4.- Separación de la fracción de maltenos en saturados, aromáticos y resinas por medidas de cromatografía de adsorción.	29
I.5.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN	30
I.5.1.- EFECTO DE LOS MALTENOS SOBRE LA ESTABILIDAD DE ASFALTENOS EN EL CRUDO	30
I.5.2.- RELACIÓN ENTRE LAS FRACCIONES DEL CRUDO Y SU ESTABILIDAD FRENTE A LA FLOCULACIÓN DE ASFALTENOS	33
I.5.2.1.- Composición SARA	34
I.5.2.2.- Índices de estabilidad en función de la composición SARA	39
I.5.2.3.- Caracterización química de las fracciones de saturados y aromáticos	43
I.5.2.4.- Efecto de la fracción de saturados en el umbral de floculación de asfaltenos.	49
I.6.- CONCLUSIONES	58
CONCLUSIONS	59
I.7.- BIBLIOGRAFÍA	60
I.8.- APÉNDICE	63
CAPÍTULO II	
DISTRIBUCIÓN DE Ni Y V EN LAS FRACCIONES A1 Y A2 EN CRUDOS VENEZOLANOS ESTABLES E INESTABLES	67
RESUMEN	68
RÉSUMÉ	69
II.1.- INTRODUCCIÓN	70
II.2.- REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	71
II.2.1.- ESTRUCTURA DE LOS ASFALTENOS	71
II.2.2.- FRACCIONAMIENTO DE ASFALTENOS	75
II.2.3.- METALES EN EL CRUDO	79
II.3.- JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS	81
II.4.- PARTE EXPERIMENTAL	82
II.4.1.- MUESTRAS	82
II.4.2.- REACTIVOS Y SOLVENTES	82
II.4.3.- EQUIPOS	82

a) Digestor de microondas	82
b) ICP-OES	83
c) Analizador elemental	83
II.4.4.- METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	84
a) Obtención de asfaltenos a partir de crudos Venezolanos	84
b) Obtención de las fracciones A1 y A2 de asfaltenos por el método del PNF	84
c) Digestión de asfaltenos, y sus fracciones A1 y A2	84
d) Concentración de Ni y V en asfaltenos y sus fracciones A1 y A2 con su solubilidad y estabilidad.	85
e) Composición elemental de H, C, N y S en asfaltenos y sus fracciones A1 y A2	86
II.5.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN	87
II.5.1.- Obtención de las fracciones A1 y A2 de asfaltenos por el método del PNF	87
II.5.2.- Digestión de los asfaltenos	88
II.5.3.- Concentración de Ni y V en asfaltenos y sus fracciones A1 y A2	89
II.5.4.- Composición elemental de H, C, N y S en asfaltenos y sus fracciones A1 y A2	94
II.6.- CONCLUSIONES	95
CONCLUSIONS	96
II.7.- BIBLIOGRAFÍA	97
CAPÍTULO III	
EFFECTO DE LA PRESIÓN Y LA TEMPERATURA EN EL COMPORTAMIENTO DE FASE DE UN SISTEMA MODELO ASFALTENO/TOLUENO/HEPTANO EN PRESENCIA DE CO₂	101
RESUMEN	102
RÉSUMÉ	103
III.1.- INTRODUCCIÓN	104
III.2.- REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	107
III.2.1.- MECANISMOS DE PRECIPITACIÓN, FLOCULACIÓN Y	

FORMACIÓN DE DEPÓSITOS DE ASFALTENOS	107
III.2.2.- MODELOS DE FLOCULACIÓN DE ASFALTENOS	108
III.2.3.- PARÁMETRO DE SOLUBILIDAD	117
III.2.4.- FLOCULACIÓN DE ASFALTENOS POR INYECCIÓN DE GAS (CO ₂)	121
III.2.5.- EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE FASE DE LOS ASFALTENOS EN EL CRUDO EN FUNCIÓN DE CAMBIOS DE PRESIÓN Y TEMPERATURA	123
III.3.- JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS	130
III.4.- PARTE EXPERIMENTAL	132
III.4.1.- MUESTRA	132
III.4.2.- EQUIPO	132
III.4.3.- METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	135
III.4.3.1.- EVALUACIÓN DE LAS CONDICIONES ÓPTIMAS DE TRABAJO	136
a) Concentración de asfaltenos	136
b) Rango de temperaturas y presiones de análisis	137
c) Tiempo de análisis	137
III.4.3.2.- OBTENCIÓN DE LOS DIAGRAMAS DE FASE	138
III.4.3.3.- CONCENTRACIÓN DE CO ₂	139
III.5.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN	140
III.5.1.- Evaluación de las condiciones óptimas de trabajo	140
III.5.2.- Medidas de floculación de asfaltenos a alta presión y temperatura	144
III.6.- CONCLUSIONES	154
CONCLUSIONS	155
III.7.- BLIOGRAFÍA	156

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO I

EFFECTO DE LA COMPOSICIÓN DE LA FRACCIÓN DE SATURADOS EN LA ESTABILIDAD DE LOS ASFALTENOS EN EL CRUDO

Figura I-1. Esquema del equipo empleado para la realización de los ensayos de dispersión de luz.	20
Figura I-2. Reporte en pantalla del software FLOC RD® empleado para la adquisición de datos.	21
Figura I-3. Método empleado para la obtención de los asfaltenos libres de resinas.	27
Figura I-4. Procedimiento para la determinación del perfil de intensidad para la floculación de asfaltenos en crudo.	28
Figura I-5. Comparación de la composición SARA entre crudos con diferente estabilidad.	35
Figura I-6. Umbral de floculación de asfaltenos en crudos como función del contenido de la fracción de saturados.	36
Figura I-7. Umbral de floculación de asfaltenos en crudos como función del contenido de la fracción de aromáticos.	37
Figura I-8. Umbral de floculación de asfaltenos en crudos como función del contenido de la fracción de resinas.	38
Figura I-9. Umbral de floculación de asfaltenos en crudos como función del contenido de la fracción de asfaltenos.	39
Figura I-10. Umbral de floculación de asfaltenos en crudo como función de la índices de estabilidad basados en la composición SARA del crudo. A) Res/Asf, B) $(Res + Aro)/(Sat + Asf)$ y C) Sat/Asf. (Datos en tabla I-11 del apéndice).	41
Figura I-11. Distribución de n-alcanos para el crudo Hamaca.	46
Figura I-12. Distribución de n-alcanos para el crudo DM-153.	46
Figura I-13. Distribución de n-alcanos para el crudo Furrial.	47
Figura I-14. Espectro de infrarrojo para la fracción de saturados del crudo Cerro Negro.	53

Figura I-15. Espectro de infrarrojo para la fracción de saturados del crudo Furrial.	54
Figura I-16. Distribución de n-alcanos para el crudo Cerro Negro.	63
Figura I-17. Distribución de n-alcanos para el crudo Boscan.	64
Figura I-18. Distribución de n-alcanos para el crudo Monagas.	64
Figura I-19. Distribución de n-alcanos para el crudo Ceuta.	65
Figura I-20. Espectro de infrarrojo para la fracción de saturados del crudo DM-153.	65
Figura I-21. Espectro de infrarrojo para la fracción de saturados del crudo Ceuta.	66
Figura I-22. Espectro de infrarrojo para la fracción de saturados del crudo Monagas.	66

CAPÍTULO II

DISTRIBUCIÓN DE Ni Y V EN LAS FRACCIONES A1 Y A2 EN CRUDOS VENEZOLANOS ESTABLES E INESTABLES

Figura II-1. Estructura propuesta para la fracción A1. ⁸	77
Figura II-2. Estructura propuesta para la fracción A2. ⁸	77
Figura II-3. Confórmeros plegados de un modelo de asfaltenos con estructura tipo rosario, reportado para la fracción A ₂ . ¹⁹	78
Figura II-4. Modelo del complejo anfitrión-huésped de la captura de moléculas. ¹⁹	79
Figura II-5. Contenido y distribución de A1 y A2 en las muestras de asfaltenos empleadas.	87
Figura II-6. Distribución de V y Ni en muestras de asfaltenos y sus fracciones.	91
Figura II-7. Relación V/V+Ni para asfaltenos y sus fracciones.	93

CAPÍTULO III

EFFECTO DE LA PRESIÓN Y LA TEMPERATURA EN EL COMPORTAMIENTO DE FASE DE UN SISTEMA MODELO ASFALTENO/TOLUENO/HEPTANO EN PRESENCIA DE CO₂

Figura III-1. Esquema del dispositivo PVT. (1) regulación térmica, (2) celda de alta presión, (3) termocupla, (4) ventana de zafiro, (5) endoscopio, (6) captor de presión, (7) barras magnético, (8) agitador magnético, (9) balanza de precisión para la inyección del gas CO ₂ , (10) panel de control, (11) pistón móvil.	134
Figura III-2. Aspecto de las soluciones evaluadas en el interior de la celda de reacción a concentraciones de asfaltenos de: a) 0,03 %, b) 0,04 % y c) 0,05 % en masa.	142
Figura III-3. Diagrama de fase de los asfaltenos Furrial en solución de tolueno, en presencia de a) 10%, b) 15 % y c) 20 % en masa de CO ₂ . (— curva de precipitación, ... curva del punto de burbuja).	145
Figura III-4. Variación de la densidad del tolueno (♦) y del CO ₂ (■) con la presión a 60 °C. ⁵³	147
Figura III-5. Variación del parámetro de solubilidad del tolueno, heptano y CO ₂ con la presión a 30 °C, calculados teóricamente empleando la ecuación de estado de Peng Robinson.	148
Figura III-6. Variación del parámetro de solubilidad de los asfaltenos Furrial y del CO ₂ con la temperatura. Cálculos realizados empleando la ecuación de estado de Peng-Robinson.	150
Figura III-7. Diagrama de fase de los asfaltenos Furrial en presencia de CO ₂ .	151
Figura III-8. Variación del parámetro de solubilidad de los asfaltenos Furrial y de la mezcla tolueno/heptano/CO ₂ con la temperatura a la presión umbral de floculación. Cálculos realizados empleando la ecuación de estado de Peng-Robinson.	152

ÍNDICE DE TABLAS

CAPÍTULO I

EFFECTO DE LA COMPOSICIÓN DE LA FRACCIÓN DE SATURADOS EN LA ESTABILIDAD DE LOS ASFALTENOS EN EL CRUDO

Tabla I-1. Propiedades y características de los crudos empleados.	19
Tabla I-2. Condiciones del GC-MS para el análisis de Saturados y Aromáticos.	22
Tabla I-3. Umbral de floculación de asfaltenos en muestras de crudo y en solución de tolueno.	30
Tabla I-4. Efecto de la matriz del crudo sobre el umbral de floculación de asfaltenos.	32
Tabla I-5. Composición SARA de los crudos.	34
Tabla I-6. Caracterización composicional de la fracción de saturados.	44
Tabla I-7. Composición elemental de la fracción de saturados.	44
Tabla I-8. Caracterización composicional de la fracción de aromáticos.	49
Tabla I-9. Umbral de floculación de asfaltenos en solución de tolueno en presencia de saturados de crudos con diferentes estabilidades.	50
Tabla I-10. Umbral de floculación de asfaltenos en solución de tolueno en presencia de saturados y resinas de crudos con diferentes estabilidades.	51
Tabla I-11. Índices de estabilidad de crudos calculados a partir de la composición SARA.	63

CAPÍTULO II

DISTRIBUCIÓN DE Ni Y V EN LAS FRACCIONES A1 Y A2 EN CRUDOS VENEZOLANOS ESTABLES E INESTABLES

Tabla II-1. Parámetros instrumentales y experimentales del ICP-OES para la determinación de Ni y V.	83
Tabla II-2. Método de digestión por microonda usado para asfaltenos y sus fracciones A1 y A2.	88
Tabla II-3. Contenido de V y Ni en asfaltenos empleando digestión	

microondas y métodos convencionales de calcinación.	89
Tabla II-4. Determinación de Ni y V en asfaltenos y sus fracciones A1 y A2.	89
Tabla II-5. Determinación de la relación V/V+Ni en asfaltenos y sus fracciones A1 y A2.	93
Tabla II-6. Análisis elemental orgánico de C, H, N, y S en asfaltenos y sus fracciones A1 y A2.	94

CAPÍTULO III

EFFECTO DE LA PRESIÓN Y LA TEMPERATURA EN EL COMPORTAMIENTO DE FASE DE UN SISTEMA MODELO ASFALTENO/TOLUENO/HEPTANO EN PRESENCIA DE CO₂

Tabla III-1. Algunas definiciones propuestas en la literatura para definir el parámetro de solubilidad.	119
Tabla III-2. Variación de la densidad óptica cualitativa (opacidad) y del contenido de asfaltenos que precipita de las soluciones en la celda de reacción al estar en contacto con CO ₂ a T y P superiores a la ambiente.	141

CAPÍTULO I

EFFECTO DE LA COMPOSICIÓN DE LA FRACCIÓN DE SATURADOS EN LA ESTABILIDAD DE LOS ASFALTENOS EN EL CRUDO

RESUMEN

En el primer capítulo se asoció la composición química de la fracción de aromáticos y la fracción de saturados con la estabilidad de los asfaltenos en el crudo. Específicamente, la composición SARA de algunos crudos venezolanos se correlacionó con el umbral de floculación de asfaltenos y los resultados mostraron que los saturados, similar a las resinas, ejercen un efecto significativo en la estabilidad de los asfaltenos en el crudo.

La caracterización química de las fracciones de saturados por GC-MS mostró que crudos estables son ricos en di- y tri- cicloparafinas. Por el contrario, en crudos inestables esta fracción es rica en n-alcanos de n-C₁₇ a n-C₃₅. Estos últimos compuestos ejercen un efecto desestabilizador debido a que interactúan de manera más eficiente con el agente precipitante (por ejemplo n-C₅ o n-C₇), induciendo rápidamente el cambio de fase. En el caso de la fracción de aromáticos se encontró, para todos los crudos evaluados, que está constituida principalmente de hidrocarburos monoaromáticos, y que esta fracción no ejerce ninguna participación en el proceso de estabilización de los asfaltenos en el crudo.

RÉSUMÉ

Dans ce premier chapitre, la composition chimique des fractions aromatiques et saturées est analysée au regard à la stabilité des asphaltènes dans le brut. Plus précisément, la composition SARA de différents bruts vénézuéliens est corrélée au seuil de floculation des asphaltènes. Nos résultats mettent en évidence que les saturées, semblables aux résines, ont un effet significatif sur la stabilité des asphaltènes dans le brut.

La caractérisation chimique des fractions saturées par GC-MS a montré que les bruts stables sont riches en di et tricycle paraffines. Par contre, cette même fraction, dans les bruts instables, est riche en n-alcanes (n-C₁₇ à n-C₃₅). Ces derniers composés exercent un effet déstabilisateur car ils interagissent plus efficacement avec les solvants employés pour induire la précipitation des asphaltènes (n-C₅ ou le n-C₇ par exemple). En ce qui concerne la fraction aromatique, nous avons mis en évidence pour tous les bruts testés, qui se composent principalement d'hydrocarbures monoaromatiques, et que cette fraction n'exerce aucune action quant à la stabilisation ou la déstabilisation des asphaltènes présents dans le brut.

I.1.- INTRODUCCIÓN

El petróleo es una mezcla extremadamente compleja de hidrocarburos cuya composición y propiedades fisicoquímicas varían en un continuo que abarca desde estructuras parafínicas sencillas a macromoléculas complejas constituidas por muchos átomos de carbono, hidrógeno, heteroátomos y metales. En vista de este hecho, los métodos desarrollados para la caracterización del crudo simplifican la mezcla separándola en fracciones con propiedades fisicoquímicas homogéneas. El primer fraccionamiento realizado consiste en una destilación, en la cual la separación se realiza en base a la diferencia de volatilidad de los compuestos. Una vez obtenidas las fracciones destilables, se procede a realizar un nuevo fraccionamiento en grupos de compuestos homogéneos de acuerdo a sus polaridades.¹

El residuo de destilación, generalmente, se separa en cuatro clases de compuestos: saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos. El método de fraccionamiento empleado consiste en la precipitación selectiva de los asfaltenos, y el resto del crudo se separa mediante técnicas cromatográficas. De las cuatro fracciones que se obtienen, sólo los saturados se distinguen del resto de los hidrocarburos que conforman la mezcla con un criterio objetivo debido a que la ausencia de enlaces π en los constituyentes de esta clase permite separarlos y caracterizarlos fácilmente. El resto de las fracciones: aromáticos, resinas y asfaltenos, son separadas en base a sus diferencias en polaridad, contenido de heteroátomos, grado de condensación aromática, sustituciones alquílicas y funcionalidades. Distinciones entre las fracciones de aromáticos, resinas y asfaltenos son arbitrarias y dependen de la metodología empleada para su separación, principalmente en la precipitación de asfaltenos, cuya composición es fuertemente dependiente de la naturaleza del solvente empleado y de las condiciones operacionales en la técnica de separación.¹⁻⁵

Numerosos estudios se encuentran reportados para el análisis de los productos pesados del petróleo, los cuales se enfocan principalmente en los asfaltenos y, en mucha menor extensión en las resinas. De estos estudios es posible distinguir dos tipos de caracterización. Por un lado se encuentra la caracterización química, la cual da información sobre la composición y grupos

funcionales presentes en estas macromoléculas. Las principales herramientas analíticas usadas en este tipo de caracterización son: cromatografía líquida (fraccionamiento SARA), análisis elemental, resonancia magnética nuclear (RMN) y espectroscopia de infrarrojo (IR), entre otras. De los resultados obtenidos a partir de estos análisis, moléculas promedio de asfaltenos y resinas pueden ser representadas empleando complejas herramientas de modelaje molecular.⁴

Por otro lado, se encuentra la caracterización coloidal, la cual es útil para explicar el estado de dispersión de las entidades asfálticas como macromoléculas en un buen solvente, usualmente aromático, o en su propio medio, el crudo. Los parámetros requeridos son la masa molecular, polidispersidad en masa o en número y el estado de agregación con tamaño variable. Se han empleado varias técnicas para tal fin,⁴ entre ellas, dispersión de rayos X y neutrones (SAXS y SANS), resonancia magnética nuclear (RMN) y reología, así como diferentes técnicas de fraccionamiento (ultracentrifugación, fraccionamiento por solventes, cromatografía de exclusión por tamaño (SEC)).⁴

Finalmente, se han realizado una gran cantidad de investigaciones a fin de obtener indicios sobre los mecanismos para la inhibición o retardo de la precipitación de asfaltenos y la relación existente entre la composición del crudo y las características estructurales de los asfaltenos, las cuales correlacionan la información obtenida por la caracterización química con la obtenida a través de la caracterización coloidal. Sin embargo, obtener una descripción composicional detallada de un crudo es un reto tanto teórico como experimental debido, principalmente, a la sorprendente complejidad de la muestra, desde el punto de vista del número y distribución de tamaño de los componentes, y desde el punto de vista de las interacciones involucradas y su relación con el comportamiento fisicoquímico.

I.2.- REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

I.2.1.- ASFALTENOS

Los asfaltenos se definen como la porción del crudo insoluble en n-alcanos de bajo masa molar como n-heptano o n-pentano, pero soluble en solventes aromáticos tales como benceno, tolueno y tetrahidrofurano.^{1,3,5} La cantidad, composición química y distribución de masa molar de esta clase de solubilidad varía significativamente con la procedencia del crudo y con el método de precipitación empleado.^{2,6} La definición de los asfaltenos como la fracción que precipita con la adición de un exceso de n-heptano y es soluble en tolueno, es por sí misma algo errónea debido a que, una clase de solubilidad es una definición muy inapropiada en términos de composición química ya que varias moléculas de diferente composición pueden ser insolubles en exactamente el mismo solvente. Entonces, dicha definición puede encerrar moléculas muy diferentes con la consecuente confusión cuando ellas son analizadas en relación con un químico específico o una propiedad física.^{2,3-7}

Los asfaltenos constituyen la fracción más polar del crudo y consisten en anillos aromáticos policondensados, que les confieren una forma semiaplanada y baja relación atómica H/C (0,7 - 1,3). Presentan cadenas alifáticas laterales que varían en tamaño, pero que generalmente no son muy largas y, grupos funcionales polares con heteroátomos tales como S, O y N, así como metales, principalmente, V y Ni en cantidades trazas.³⁻¹⁰

Gracias a la ayuda de muchas técnicas de caracterización se han elucidado parámetros estructurales simples, los cuales se han usado para proponer moléculas promedio de asfaltenos. La estructura promedio de las moléculas de asfalteno puede representarse de una manera muy simple como anillos aromáticos polinucleares condensados, conectados entre sí por cadenas alquílicas.^{4,8,11} A continuación, se presentan algunos de los trabajos realizados que proponen estructuras asfalténicas promedio.

En el año 2002, Strausz y colaboradores,¹² consideraron las evidencias reportadas por otros grupos de investigación, las cuales indicaban que los

asfaltenos no poseen más de cinco anillos por grupo condensado, y plantearon dos estructuras para los asfaltenos de Athabasca, en las cuales se presentan grupos de anillos aromáticos condensados unidos por cadenas alquílicas, siendo estas estructuras conocidas como de tipo archipiélago o rosario.

En trabajos más recientes, Ali F. y colaboradores,¹³ en el año 2006, analizaron los asfaltenos provenientes de crudos de Kuwait con la finalidad de determinar la relación existente entre el tamaño molecular y sus características estructurales. Tales asfaltenos fueron fraccionados mediante cromatografía de permeación de gel (GPC), y las fracciones así obtenidas analizadas por resonancia magnética nuclear y difracción de rayos X. Los resultados indicaron que las moléculas de asfaleno están conformadas por cuatro o cinco anillos aromáticos unidos por cadenas alquílicas de nueve a once átomos de carbono, presentando una masa molecular promedio aproximado de 5250 Daltons.

Debido al elevado carácter aromático que exhiben estas estructuras, presentan una gran tendencia a asociarse entre sí y con otras especies presentes en el crudo, disminuyendo su solubilidad y promoviendo la formación de agregados.

I.2.2.- RESINAS

Una gran cantidad de trabajos se han dedicado al estudio de los asfaltenos sin embargo, los mismos no prestan mucha atención a las resinas. Estas entidades, como las moléculas de asfaltenos, contienen anillos poliaromáticos y gran cantidad de compuestos nafténicos.^{7,10} La espectroscopia de RMN ha mostrado que las resinas son, en promedio, más pequeñas que los asfaltenos y poseen cadenas alifáticas más largas. Debe recalarse que las resinas y los asfaltenos son dos clases de compuestos separadas de un continuo de moléculas acorde a su solubilidad en un solvente parafínico de bajo peso molecular. Por lo tanto, el tamaño y la composición química de algunas estructuras promedio de asfaltenos pueden ser muy similares a las presentadas por algunas resinas.⁷

Las resinas son solubles en líquidos en los cuales los asfaltenos precipitan y, generalmente, son solubles en muchos líquidos orgánicos, excepto en alcoholes de bajo peso molecular y acetona, pero precipitan con propano y

butano líquidos. La composición de la fracción de resinas puede variar considerablemente y es dependiente del tipo de precipitante y de la temperatura del sistema.⁷

La caracterización química de las resinas indica que la proporción de carbono a hidrógeno, varía sobre un estrecho rango: (85 ± 3) % de carbono y $(10,5 \pm 1)$ % de hidrógeno. La proporción de nitrógeno $(0,5 \pm 0,15)$ y de oxígeno $(1,0 \pm 0,2)$ también varía muy poco, pero la cantidad de azufre $(0,4 \pm 5,1)$ % varía en un rango mucho más amplio.⁷

El peso molecular de la fracción de resinas en benceno es substancialmente menor al peso molecular de los correspondientes asfaltenos en el mismo solvente. El peso molecular de las resinas generalmente no varía con la naturaleza del solvente ni con la temperatura de determinación, indicando que no se producen asociaciones entre ellas en solventes no polares tales como benceno. Por lo tanto, el peso molecular de las resinas, determinado por varios métodos, es un valor real e invariante y las fuerzas que resultan en asociaciones intermoleculares contribuyen muy poco en su magnitud.⁷

Existen diversos métodos para el fraccionamiento del crudo. Muchos métodos son similares y presentan ligeras diferencias en el procedimiento experimental mientras que otros métodos difieren considerablemente en la manera de fraccionar y en la forma en la cual las resinas son separadas. De esta manera, diferencias composicionales en las resinas deben ser anticipadas.

En base a lo antes expuesto, se han propuesto dos tipos de resinas debido a que experimentalmente se ha encontrado que cuando ocurre la precipitación de los asfaltenos, si bien algunas resinas quedan en la solución remanente, otras coprecipitan con éstos. En el año 2006, Ranaudo M.¹⁴ las definió operacionalmente de la siguiente manera: “La resina I, es la fracción que coprecipita con los asfaltenos y es obtenida por extracción soxhlet, y la resina II, se obtiene a partir de los maltenos mediante cromatografía de columna empleando gel de sílice como soporte”.

Este hecho ha provocado diversidad de opiniones con respecto a la similitud que puedan tener resinas I y resinas II. Algunos investigadores piensan que no

se trata sino de las mismas resinas y que una fracción de ellas co-precipitan con los asfaltenos debido a que quedan ocluidas en sus microporos, mientras que otros piensan que son diferentes y por ello unas coprecipitan y otras quedan remanentes en la solución.

I.2.3.- COMPORTAMIENTO DE LOS ASFALTENOS EN SOLUCIÓN

El mecanismo global que gobierna la precipitación de los asfaltenos está lejos de ser bien entendido, aunque múltiples y, generalmente, incompatibles modelos se han propuesto. Sin embargo, en muchos trabajos se ha establecido que la separación de las resinas del crudo origina la precipitación de los asfaltenos, pero la manera como esto ocurre no se ha elucidado en su totalidad.

Una de las principales conclusiones de las investigaciones sobre la naturaleza de los asfaltenos es su tendencia a la autoasociación en solución, para formar agregados de gran tamaño. Diversos estudios han propuesto estructuras coloidales en base a medidas de tensión interfacial y calorimetría. Este modelo considera a los asfaltenos insolubles en el crudo, y que sólo se encuentran estabilizados por la presencia de resinas que los rodean de forma eficiente permitiendo su dispersión.^{5,8,10,16} En presencia de resinas, los asfaltenos forman estructuras coloidales pequeñas, las cuales resultan estables frente a la posible floculación. Debido a alteraciones fisicoquímicas, básicamente composición y presión, las interacciones resinas-asfaltenos se debilitan, quedando de esta manera los asfaltenos libres para asociarse entre sí y formar agregados, que posteriormente tienden a precipitar.^{5,8,10,16}

Una de las preguntas que se mantiene sin respuesta corresponde a las fuerzas involucradas en el mecanismo de agregación. Estas fuerzas incluyen las de van der Waals así como interacciones π - π entre núcleos aromáticos, interacciones dipolares y de transferencia de carga y enlaces o puentes de hidrógeno, los cuales han sido identificados en soluciones de asfaltenos muy diluidas. Algunos autores consideran que la adición de resinas a soluciones de asfaltenos tiene como efecto, incrementar los enlaces de hidrógeno mediante interacciones resinas-asfaltenos. La presencia de tales enlaces de hidrógeno

en los asfaltenos ha sido corroborada por varios autores,^{5,8,9} los cuales han observado una disminución de la masa molar de los asfaltenos luego de someterlos a reacciones de metilación, debido a que dichas reacciones son capaces de bloquear sitios activos para la formación de enlaces de H disminuyendo así la capacidad de agregación de los asfaltenos. Mientras que otros autores por su parte asumen que las interacciones resinas-asfaltenos son consecuencia de las fuerzas de van der Waals y de las interacciones π - π entre núcleos aromáticos.¹⁸

Por otra parte, se ha argumentado que el comportamiento de los asfaltenos en solución puede modelarse termodinámicamente,¹ asumiendo que los asfaltenos son coloides liofílicos solvatados por el medio que los rodea. Esta presunción implica que los monómeros y agregados asfalténicos están en equilibrio termodinámico, en el cual el grado de asociación está determinado por sus energías de solvatación, y cambios entálpicos y entrópicos asociados con la agregación de los monómeros de asfalto.

Desde hace algún tiempo, el modelo que se encuentra más aceptado por la mayoría de los grupos de investigación, es el modelo coloidal.¹⁷ Consecuentemente, muchos autores basados en este modelo, al dar por hecho que las resinas son las responsables de la estabilidad de los asfaltenos en el crudo, se han enfocado en evaluar características estructurales de asfaltenos y resinas excluyendo los otros componentes del crudo, para así determinar las interacciones que se establecen entre estas fracciones responsables de mantener a los asfaltenos dispersos en el medio.

No obstante, Pereira J. y colaboradores,¹⁸ en el año 2007, rebaten el tradicional paradigma que indica que las resinas son las responsables de la estabilidad de los asfaltenos en el crudo proponiendo que, alternativamente, esta fracción también es capaz de desestabilizarlos, planteando que el fenómeno estabilidad/inestabilidad de los asfaltenos puede estar conectado a la adsorción y asociación de las resinas.

Estos autores¹⁸ encontraron que, cuando las resinas tienen una débil adsorción, como se observó para las resinas de los crudos de Hamaca y

Guafita, estas ayudan a estabilizar a los asfaltenos, en contraste, si las resinas tienen una fuerte tendencia a adsorberse, como en el caso de Furrial, los asfaltenos llegan a ser inestables. Esta relación está en directa concordancia con el hecho que la floculación es un fenómeno conducido por atracciones de van der Waals entre las partículas coloidales, lo cual es similar en la naturaleza de interacción entre las moléculas de resinas.

En base a los resultados obtenidos, los autores proponen tres alternativas diferentes que explican el papel dual de las resinas sobre el fenómeno estabilidad/inestabilidad de los asfaltenos: a) Los asfaltenos contienen grupos funcionales polares, por lo tanto, cuando partículas coloidales asfálticas se encuentran dispersas en un líquido no polar como el crudo, en ausencia de un agente estabilizante, éstos tenderán a formar agregados de mayor tamaño y a flocular, finalizando en un precipitado. b) En presencia de agente dispersante, la peptización toma lugar como se ha reportado frecuentemente en la literatura. En este mecanismo convencional las moléculas de resinas son vistas como estabilizadoras de los asfaltenos por adsorberse sobre su superficie. Debido a que estas moléculas de resinas tienen una baja tendencia a asociarse entre sí, dada su baja polaridad (fuerzas de interacción de van der Waals débiles entre ellas), son capaces de producir una envoltura protectora alrededor de los coloides de asfaltenos y prevenir su floculación por algún mecanismo de repulsión estérico. c) Finalmente, está el caso en el cual las resinas son las responsables de la inestabilidad de los asfaltenos. Las moléculas de resinas aún rodeando a los coloides, como en el caso anteriormente descrito, pero esta vez siendo la capa de resinas más gruesa y pegajosa debido a las fuertes fuerzas intermoleculares entre resinas. Consecuentemente, las partículas coloidales de asfaltenos están probablemente agregadas, debido a que el efecto de la capa de resinas que los rodea es más adhesivo que repulsivo. Esto eventualmente finalizará en la formación de un precipitado, causando obstrucción y muchos problemas asociados a la precipitación en el crudo.

Sin embargo, los argumentos de estos autores son especulativos ya que se fundamentan sólo en base al comportamiento de adsorción de resinas sobre asfaltenos. Examinando al detalle los experimentos, quedan dudas sobre la

determinación de la cantidad de resinas adsorbidas, el error de las medidas y la apreciación física que emplean como argumento para relacionar sus resultados con la estabilidad operacional de los crudos empleados. Además, salta a la vista la necesidad de resultados estructurales como aromaticidad, análisis elemental, peso molecular, entre otros, que permitirían soportar algunos de los argumentos sobre la tendencia a la autoasociación entre resinas.

A pesar de los trabajos presentados, en los cuales se estudia el comportamiento coloidal de asfaltenos y las posibles causas que promueven su precipitación basados en la autoasociación de éstos en solución, actualmente, el mecanismo de agregación de asfaltenos no está completamente elucidado debido, principalmente, a la elevada polidispersidad que presenta esta fracción del crudo y a la carencia de conocimiento sobre las interacciones presentes en las asociaciones asfalteno - asfalteno y asfaltenos con otras fracciones del crudo.

I.2.4.- FLOCULACIÓN DE LOS ASFALTENOS

La naturaleza coloidal de los asfaltenos, tal y como se mencionó en las secciones anteriores, es la responsable de su tendencia a flocular, producto de las variables termodinámicas a las que está sujeto el crudo, lo que conlleva a su posterior precipitación y sedimentación. Una medida de la estabilidad del crudo corresponde a la tendencia de los asfaltenos a flocular por la acción de un agente precipitante. Este parámetro es de gran importancia para la industria petrolera ya que permite evaluar crudos y mezclas de crudos, a fin de evitar o predecir muchos problemas ocasionados por la formación de depósitos de asfaltenos en todos los procesos de producción de petróleo y evaluar la acción de posibles aditivos inhibidores de floculación de asfaltenos.

Se han empleado varias técnicas para determinar la formación de flóculos de asfalteno en solución, las cuales se han perfeccionado y automatizado con los años, todas consisten fundamentalmente en la adición, a presión y temperatura ambiente, de un agente precipitante, específicamente, un n-alcano de bajo peso molecular, a una solución de crudo o de asfalteno hasta observar la formación de flóculos o separación de fase, bien sea por métodos visuales o

por métodos espectroscópicos y, establecer correlaciones con lo que puede ocurrir en el yacimiento, bajo condiciones de presión y temperatura.

Los métodos experimentales empleados para evaluar la floculación incluyen microscopía óptica, viscosimetría, filtración, transmisión o dispersión de luz, así como técnicas más sofisticadas tales como medidas de conductividad.^{5,8}

Diversos trabajos se han llevado a cabo con la finalidad de determinar la influencia de diferentes factores sobre el comportamiento de floculación de los asfaltenos en el crudo, encontrando que el umbral de floculación está afectado por la concentración de la muestra en solución, la velocidad de adición del agente precipitante, la velocidad de agitación y el tiempo de preparación de las muestras.¹⁹

Recientemente, Ocanto O. y colaboradores,²⁰ en el año 2009, estudiaron estadísticamente el efecto de la temperatura, la concentración, el tipo de crudo y la velocidad de adición del agente precipitante, sobre el umbral de floculación de crudos con diferente estabilidad. Mediante el análisis estadístico de sus resultados, establecieron que los factores de mayor influencia son la concentración (la cual presentó un efecto negativo y, es mayor en crudos inestables) y el tipo de crudo empleado. Adicionalmente, determinaron que los valores absolutos del porcentaje de n-heptano en el máximo de las curvas de dispersión de luz, muestran no ser suficientes para establecer diferencias claras que permitan la correlación con la estabilidad de crudos. Mientras que la variación del punto de floculación de asfaltenos en crudo, a dos concentraciones diferentes de crudo (30000 y 100000 ppm) si se correlaciona con la estabilidad de los mismos, debido a que los crudos inestables estudiados presentaron mayor variación del % de n-heptano en el punto de floculación (> 2,5%) en comparación a los crudos estables (< 2,5%). Por tanto, proponen como criterio para estimar la estabilidad de un crudo, la variación del % de n-heptano en el punto de floculación, resultando necesario determinar el punto de floculación a dos concentraciones, 30000 y 100000 ppm, y mantener condiciones de temperatura y velocidad de adición de n-heptano constantes, en el rango de 10 – 80 °C y 0,4 – 0,9 mL/min, respectivamente.

I.2.5.- CORRELACIÓN ENTRE PARÁMETROS ESTRUCTURALES DE ASFALTENOS Y LA ESTABILIDAD DEL CRUDO

Como se mencionó anteriormente, los crudos son sistemas coloidales cuya fase dispersa está compuesta principalmente de asfaltenos y resinas. La precipitación de asfaltenos depende de la estabilidad coloidal de este sistema. Entre los diferentes factores que influyen en la estabilidad de los crudos, la composición SARA juega un rol principal. Se ha establecido que la naturaleza y el contenido de los asfaltenos junto con la naturaleza y el contenido del medio dispersante son los principales factores que determinan la estabilidad relativa de los crudos.

León O. y colaboradores,²¹ en el año 2000, evaluaron la relación existente entre la composición del crudo y las características estructurales de los asfaltenos con la estabilidad del crudo. Para ello, realizaron estudios de composición en crudos estables e inestables, es decir, sin y con problemas de precipitación y, caracterización estructural de los asfaltenos provenientes de estos crudos.

La composición SARA de los crudos se determinó mediante cromatografía de capa fina con detector de ionización a la llama. Sin embargo, los autores no encontraron ninguna tendencia definida entre el umbral de floculación, determinado por titulación con n-heptano, y la composición SARA de los crudos a través de la relación resinas/asfaltenos y $(\text{resinas} + \text{aromáticos})/(\text{saturados} + \text{asfaltenos})$. En consecuencia, los autores concluyen que la composición del medio no influye en la estabilidad de los crudos estudiados.

Posteriormente, realizaron una profunda caracterización química de los asfaltenos a fin de encontrar otros factores involucrados en la estabilidad de los crudos. Los parámetros estructurales fueron determinados por análisis elemental y resonancia magnética nuclear.

Reportaron que los asfaltenos de crudos inestables presentan mayor aromaticidad, mayor grado de condensación aromática, y más anillos aromáticos que aquellos de muestras de crudos estables. De los resultados obtenidos, los autores concluyen que las características estructurales de los

asfaltenos están claramente relacionadas con los problemas de formación de depósitos de asfaltenos.

Ibrahim H. e Idem R.,^{22,23} en el año 2004, determinaron las características estructurales y moleculares de tres asfaltenos canadienses provenientes de crudos con diferente gravedad API y las correlacionaron con la estabilidad de los crudos, en términos de precipitación de asfaltenos inducida por adición de n-heptano y CO₂ (el cual corresponde a uno de los fluidos empleados en el proceso de recuperación mejorada de crudos).

Los crudos y sus asfaltenos se caracterizaron mediante análisis elemental, composición SARA, espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier, resonancia magnética nuclear de protones (RMN ¹H) y de carbonos (RMN ¹³C), contenido de metales por espectroscopia de emisión atómica con fuente de plasma inductivamente acoplado, ICP, y determinación del peso molecular por osmometría de presión de vapor, VPO. Los resultados obtenidos mostraron que el umbral de floculación de asfaltenos depende de las características de crudos y asfaltenos, reportando diferencias significativas y dependientes del agente precipitante empleado para la floculación y precipitación de asfaltenos.

Cuando la precipitación fue inducida con CO₂, el umbral de floculación disminuyó a medida que el peso molecular (factor tamaño) y el contenido total de metales (factor polaridad) de las moléculas de asfalteno incrementaban.

Adicionalmente, encontraron que mientras mayor es la tendencia de los asfaltenos a agregarse por enlaces de hidrógeno, mayor I_{3435}/I_{3050} , menor es el umbral de floculación, es decir, la cantidad de CO₂ requerida para inducir la precipitación de los asfaltenos disminuye.

La relación de intensidad de las bandas a 3435 cm⁻¹ y 3050 cm⁻¹ proporciona información sobre los grupos OH y NH, respectivamente, relativa a la fracción aromática, por tal razón se emplea para evaluar la tendencia a la formación de enlaces de hidrógeno.

Por otro lado, encontraron que el umbral de floculación aumenta con el incremento en el número de carbonos por cadena alquílica. Ya que un mayor número de carbonos en la cadena alquílica implica mayor carácter parafínico. Resaltando que mientras mayor es este carácter en los asfaltenos más estable es el crudo, en términos de precipitación de asfaltenos inducida con CO₂.

La única relación en la que difieren el umbral de floculación de asfaltenos, inducido con n-heptano, y sus características estructurales es en el número de carbonos por cadena alquílica de las moléculas de asfaltenos, n , obtenido por RMN (n_{RMN}) y por IR (n_{IR}), y el contenido de Fe del crudo. Específicamente encontraron que el umbral de floculación incrementa proporcionalmente con el número de carbonos por cadena alquílica en los asfaltenos y que es inversamente proporcional al contenido de Fe en el crudo.

Según lo anteriormente expuesto, se han realizado numerosas investigaciones orientadas a establecer una definición precisa de la naturaleza de los asfaltenos, enfocándose en la composición y estructura de las especies moleculares presentes en esta fracción, así como su relación con el proceso de agregación y posterior precipitación de los asfaltenos y el equilibrio existente entre ellos, y los demás componentes del crudo.

Sin embargo, es de resaltar que aún no se conoce con certeza el mecanismo de agregación de los asfaltenos, la forma como esta fracción interacciona con el medio que lo rodea, ni bajo qué condiciones físicas y químicas tal interacción resulta efectiva para mantenerlos dispersos en solución.

I.3.- JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

A pesar que se ha demostrado que los problemas de precipitación de asfaltenos están asociados a la calidad del medio como solvente más que a la cantidad de asfaltenos presentes en el crudo, es a la fracción de resinas a la que se atribuye exclusivamente el efecto estabilizador o dispersante de los asfaltenos. Hasta los momentos no se tiene la certeza que las resinas sean las únicas responsables de mantener a los asfaltenos dispersos en solución ya que, los modelos de precipitación de asfaltenos propuestos sólo consideran las interacciones asfalteno-asfalteno y resina-asfalteno como base del fenómeno de agregación, sin considerar las condiciones bajo las cuales ocurrirá la separación de fase.

Por tanto, resulta necesario desarrollar una metodología que permita predecir la estabilidad del crudo frente a la floculación y precipitación de asfaltenos, que no sólo evalúe el fenómeno desde el punto de vista fisicoquímico de asfaltenos y resinas sino que considere aspectos moleculares y de composición de todas las fracciones que constituyen al crudo, a fin de comprender el comportamiento coloidal de los asfaltenos en conjunto con la matriz que los rodea.

En atención a lo expuesto, esta investigación propone como objetivo general evaluar el posible efecto de la composición de las fracciones de saturados y aromáticos en el comportamiento de estabilidad de los asfaltenos en su medio, el crudo.

Para alcanzar el objetivo general, se proponen los siguientes objetivos específicos:

1. Estimar el umbral de floculación de asfaltenos de los crudos estudiados mediante titulación con n-heptano, y comparar los resultados con la tendencia hacia la floculación presentada por cada fracción asfáltica en solución de tolueno.
2. Establecer las diferencias composicionales presentes en la fracción de saturados y de aromáticos provenientes de crudos con diferente

estabilidad, empleando cromatografía de gases con detector de masas.

3. Evaluar las posibles correlaciones existentes entre las características composicionales de las fracciones de saturados y aromáticos de los crudos, obtenidas por medio de caracterización molecular, con sus propiedades como estabilizadores de la floculación de asfaltenos.

I.4.- PARTE EXPERIMENTAL

I.4.1.- MUESTRAS

Las muestras empleadas en la realización de la presente investigación consistieron en crudos venezolanos y sus respectivas fracciones SARA. En la siguiente tabla se presentan algunas características de los crudos estudiados.

Tabla I-1. Propiedades y características de los crudos empleados.

Crudos	°API ¹	Estabilidad ²	% Asfaltenos	Procedencia
Hamaca (Ha)	9	Estable	13	Faja Petrolífera del Orinoco
Cerro Negro (CN)	8	Estable	11	Faja Petrolífera del Orinoco
Boscan (Bo)	10	Estable	14	Maracaibo
DM-153 (DM)	-	Estable	13	Maracaibo
Furrial (Fu)	24	Inestable	4	Cuenca Oriental, Monagas
Ceuta (Ce)	30	Inestable	2	Región Centro-Occidental del Lago de Maracaibo
Monagas (Mo)	24	Inestable	6	Cuenca Oriental, Monagas

¹ Las gravedades API de los crudos fueron determinadas a 15 °C empleando hidrómetros entre -1 y 31 API.

² La clasificación de los crudos según su estabilidad es la reportada por Ocanto en el 2009,²⁰ la cual es consistente con el hecho de que los crudos inestables, los cuales requieren menores volúmenes de n-heptano para flocular, han reportado problemas de precipitación de asfaltenos, mientras que los crudos estables no han presentado problemas de precipitación en la industria petrolera.

I.4.2.- EQUIPOS

I.4.2.1.- Floculación

Para evaluar la estabilidad de los crudos, se determinó el umbral de floculación de asfaltenos empleando el sistema diseñado por Reyes (2002),²⁴ mostrado en la figura I-1, el cual fue modificado posteriormente por el Laboratorio de Láser y el Laboratorio de Fisicoquímica de Hidrocarburos de la Escuela de Química de la Facultad de Ciencias, UCV. El equipo consta de dos sistemas, el primero conformado por la parte óptica mediante la cual se determina el umbral de floculación por dispersión de luz (S1) y el segundo adaptado para la adición y agitación del agente precipitante (S2).

El sistema S1 posee un láser continuo con una longitud de onda de 632 nm, el cual atraviesa una celda de cuarzo de 2 mm de paso óptico y un fotodiodo como detector de la señal transmitida. Esta parte óptica se conecta, utilizando una tubería de teflón, con el sistema S2, en donde se produce el fenómeno de floculación, el cual consta de una celda de reacción cerrada de 120 mL de capacidad, adaptada para recirculación, una bomba de pistón de cerámica (marca Micropump[®], modelo CZ-07104-66) utilizada para la adición de n-heptano a la celda de reacción a velocidad controlada y una bomba de engranaje de acero inoxidable (marca Micropump[®], modelo CZ-73004-00), que permite controlar el flujo de recirculación, de la mezcla inducida a flocular, a través de la celda de detección.

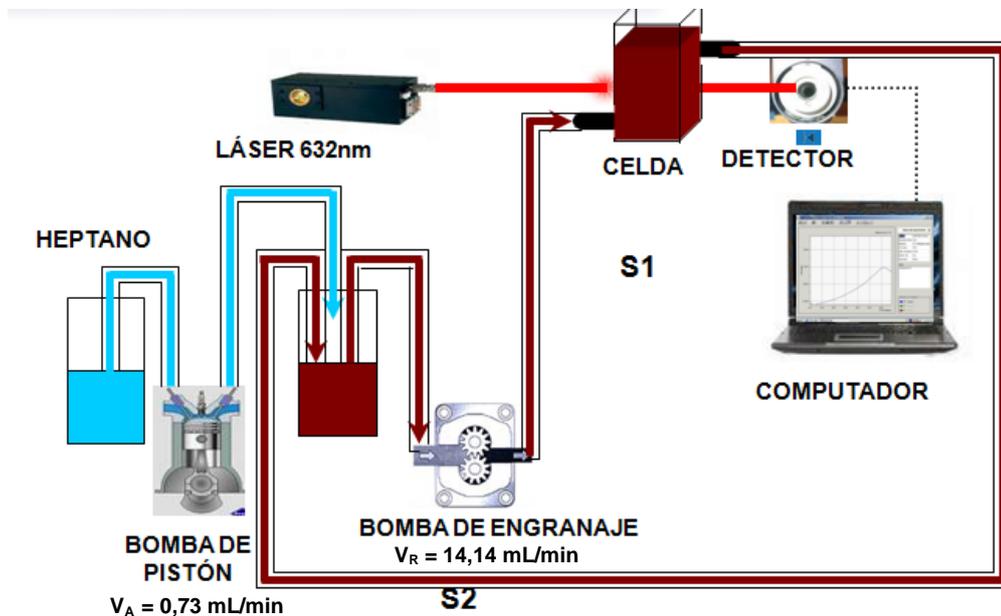


Figura I-1. Esquema del equipo empleado para la realización de los ensayos de dispersión de luz.²⁰

La adquisición de datos a tiempo real, se llevó a cabo de manera automática, empleando el software FLOC RD[®], el cual suministra un reporte, figura I-2, que muestra el perfil de intensidad de radiación transmitida en función del volumen en mL o porcentaje de n-heptano añadido. La cantidad de n-heptano añadido para alcanzar el máximo de intensidad del perfil registrado, lo obtiene directamente el software mediante ajustes matemáticos, lo cual lo hace independiente de la subjetividad del analista. El parámetro de respuesta empleado para la evaluación de los resultados obtenidos, perfiles de intensidad de radiación transmitida en los diferentes

análisis llevados a cabo, estará definido como volumen de n-heptano (mL) por gramos de muestra, crudo o asfaltenos, en el máximo de intensidad de las señales registradas.

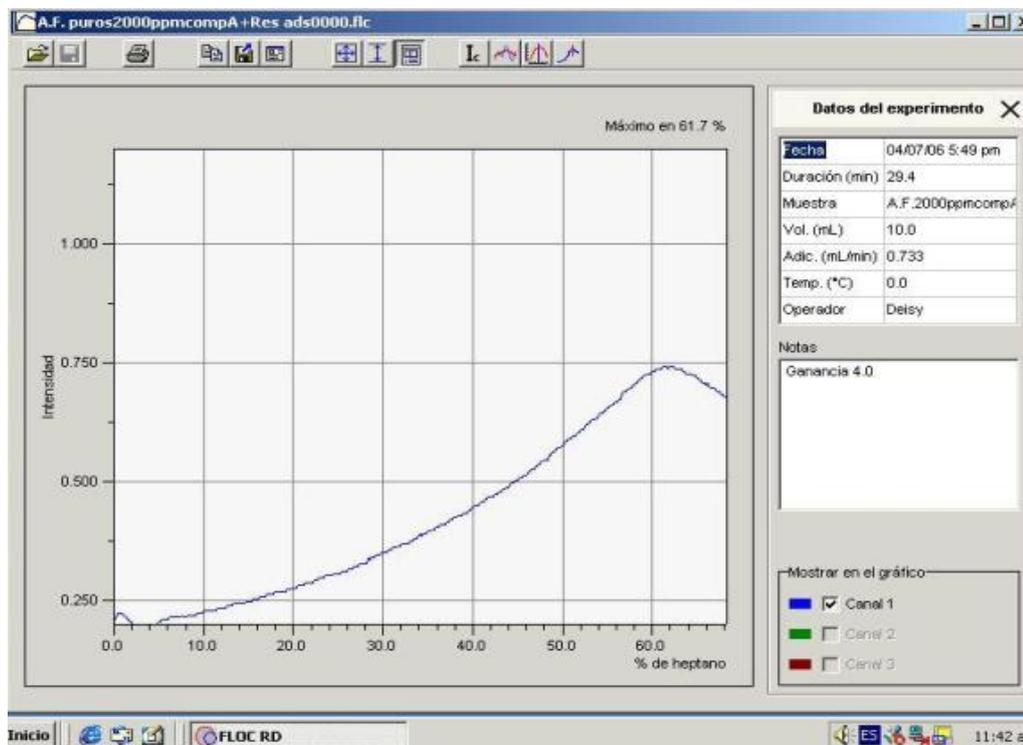


Figura I-2. Reporte en pantalla del software FLOC RD® empleado para la adquisición de datos.

1.4.2.2.- Composición SARA

La cuantificación de la composición SARA de los crudos seleccionados se llevó a cabo precipitando previamente los asfaltenos con n-heptano, luego el crudo desasfaltado se analizó por cromatografía de capa fina con detector de ionización a la llama (TLC-FID), en un IATROSCANTM NEW MK-5.

1.4.2.3.- Cromatógrafo de Gases acoplado a un Espectrómetro de Masas

- La distribución de n-alcenos de la fracción de hidrocarburos saturados fue determinada en un cromatógrafo de gases acoplado a masas Agilent Technologies GC 6890N con un detector selectivo de masas 5975

insertado. El sistema está equipado con una columna capilar de sílice fundido (DB-1, 30 m X 0.25 mm). Se empleó Helio como gas de arrastre.

La fracción de hidrocarburos saturados fue analizada por el método de monitoreo selectivo de iones (SIM, siglas en inglés) con adquisición de los iones con relación m/z 113.

- b) El estudio composicional de las fracciones de saturados y aromáticos se llevó a cabo en un cromatógrafo de gases marca Agilent modelo 6890 N acoplado a un detector selectivo de masas de la misma marca, modelo 5973 inert. Las condiciones de análisis se muestran en la tabla 2.

Tabla I-2. Condiciones del GC-MS para el análisis de Saturados y Aromáticos.

CROMATÓGRAFO	CONDICIONES
Columna	CP SIL PAH-CB (25 m x 0,25 mm x 0,12 μm)
Split vent	133:1
Volumen de inyección	1 μL
Temperatura del inyector	300 °C
Temperatura del horno	
Inicial	60 °C
Final	300 °C
Rampa de calentamiento	50 °C / min
Gas portador	Helio
Flujo de gas portador	100 mL / min
Temperatura de la interfase	300 °C (presión MSD 5970 = 2×10^{-5} torr)
Tipo de MS	Cuadripolo
Modo de adquisición	Scan (33 y 294 Da)
Temperatura de la fuente	~ 196 °C
Voltaje de ionización	70 eV

I.4.2.4.- Analizador elemental

El contenido de C, H, N, y S fue obtenido por combustión usando un analizador elemental marca Thermo Scientific, modelo Flash EA 1112 (Milan, Italy). Para los análisis se pesaron alrededor de 2 mg de muestra en cápsulas de estaño (Sn) empleando BBOT 2,5-Bis(5-tert-butil-2-benzoxazolyl)tiofeno ($C_{26}H_{26}N_2O_2S$) como patrón de calibración.

I.4.2.5.- Análisis por Espectroscopia de Infrarrojo (FT-IR)

Los espectros de infrarrojo fueron adquiridos en un instrumento marca Nicolet, modelo Magna 750 Serie II, operado en modo de transformada de Fourier, en un intervalo espectral de $4000-400\text{ cm}^{-1}$ y una resolución de 4 cm^{-1} . Las muestras se analizaron en forma de película líquida sobre celdas de Bromuro de Potasio (KBr).

I.4.3.- METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Durante las últimas décadas, la fracción asfáltica del crudo ha sido el foco de atención de muchos investigadores debido a los potenciales inconvenientes ocasionados durante la explotación de yacimientos y operaciones de procesamiento, principalmente, por su tendencia hacia la floculación. Sin embargo, a pesar de todos los esfuerzos llevados a cabo, los asfaltenos se encuentran pobremente caracterizados sobre las bases moleculares y las causas de la precipitación en crudos aún no están bien definidas.

Muchos autores afirman que los problemas de formación de depósitos de asfaltenos están asociados a la calidad del medio dispersante mas que a la cantidad de asfaltenos presente.²⁵ Aunque tradicionalmente se atribuye a las resinas la calidad del medio (capacidad de mantener a los asfaltenos dispersos en la matriz del crudo) dejando de un lado a las otras fracciones que lo conforman (saturados y aromáticos), no existe hasta la fecha un consenso de opiniones respecto a si las resinas actúan o no como cosolventes de asfaltenos

en el crudo, ya que de los estudios realizados en este sentido no todos llegan a esta conclusión.²⁶

Considerando estos aspectos, la presente investigación se realizó con la finalidad de evaluar la participación de las fracciones de saturados y aromáticos en la tendencia hacia la floculación de asfaltenos, ya que de existir alguna relación relevante con la calidad y capacidad dispersante de asfaltenos en el medio resultará necesario evaluar estas fracciones cuando se desee determinar la estabilidad de los crudos. Los resultados y su análisis permitirán aportar información valiosa que relacione la composición y calidad de las fracciones de saturados y aromáticos con el comportamiento de estabilidad de los asfaltenos en el crudo.

A fin de evaluar el efecto de la composición de las fracciones de saturados y aromáticos en la estabilidad de los asfaltenos en el crudo, se procedió a realizar estudios de floculación en muestras de crudos y de asfaltenos en solución de tolueno, con el propósito de examinar el efecto estabilizante o no de la matriz de la muestra.

La composición SARA de los crudos así como la caracterización composicional detallada de las fracciones de saturados y aromáticos fueron determinadas a fin de establecer la posible correlación entre la composición del crudo y sus propiedades fisicoquímicas en términos de estabilidad de los asfaltenos frente a la floculación.

Finalmente, se evaluó el efecto directo que ejerce la fracción de saturados sobre la tendencia hacia la floculación de asfaltenos, determinando el umbral de floculación de soluciones de asfaleno en tolueno en presencia de saturados provenientes de crudos con diferentes estabilidades.

Para esto, se realizaron los análisis que se indican a continuación en el orden descrito.

I.4.3.1.- Preparación de Muestras

a) Soluciones empleadas para evaluar la floculación

En este estudio, se realizaron análisis de floculación de asfaltenos y crudos en solución de tolueno, con la finalidad de comparar el efecto que ejerce la matriz de la muestra en los sistemas evaluados. Por consiguiente, se prepararon soluciones, tanto de crudo como de asfaltenos, empleando tolueno como solvente. Las concentraciones, de las soluciones empleadas para cada análisis, fueron optimizadas de tal manera que su densidad óptica fuese adecuada para el registro de la señal de transmisión de radiación en la realización de los experimentos de dispersión de luz.

Para el caso de las soluciones de crudo, la concentración dependió de su contenido asfáltico, a fin de mantener constante la cantidad de asfaltenos de todas las soluciones en 2000 mg/L, así como para las soluciones de asfaltenos la concentración fue de 2000 mg/L.

Finalmente, para evaluar el efecto de las fracciones de saturados provenientes de crudos con diferentes estabilidades sobre el umbral de floculación de asfaltenos, se seleccionaron las muestras provenientes de crudo Furrial, como crudo inestable y las del crudo Hamaca como crudo estable. Se prepararon soluciones tanto de asfaltenos Furrial como de asfaltenos Hamaca, en solución de tolueno, en presencia de la fracción de saturados de ambos crudos, es decir, mezclas asfaltenos Furrial con saturados de Furrial o asfaltenos Furrial con saturados de Hamaca, de tal manera que la relación saturado/asfaleno fuese la misma a la presentada por el crudo estable Hamaca. Lo mismo se realizó al evaluar el efecto de los saturados de Hamaca y de Furrial sobre los asfaltenos Hamaca.

b) Precipitación de asfaltenos

Los asfaltenos fueron obtenidos usando una modificación de la metodología reportada en la norma ASTM IP-143,²⁷ a partir de muestras de crudos, por adición de n-heptano a una relación de volúmenes de 20:1 (heptano-crudo). Para el caso de los crudos

pesados, las muestras se diluyeron previamente en tolueno empleando una relación de volúmenes 1:1 para disminuir su viscosidad y facilitar su manipulación. Las muestras se mantuvieron en agitación mecánica por 4 horas y permanecieron en reposo a temperatura ambiente por 24 horas (figura I-3). Posteriormente, se filtraron a través de papel de filtro (Whatman, N° 2), para retirar los asfaltenos y resinas I precipitados.

c) Extracción de resinas I

Los asfaltenos precipitados directamente del crudo, se trataron en un sistema de extracción continua o Soxhlet, usando n-heptano como solvente. Posteriormente, fueron secados al vacío durante 6 horas para la remoción completa del solvente.

Cabe destacar que la cuantificación tanto de los asfaltenos, por gravimetría, como la cuantificación de saturados y aromáticos, por medio de TLC-FID, se realizó como mínimo por triplicado para cada uno de los crudos evaluados.

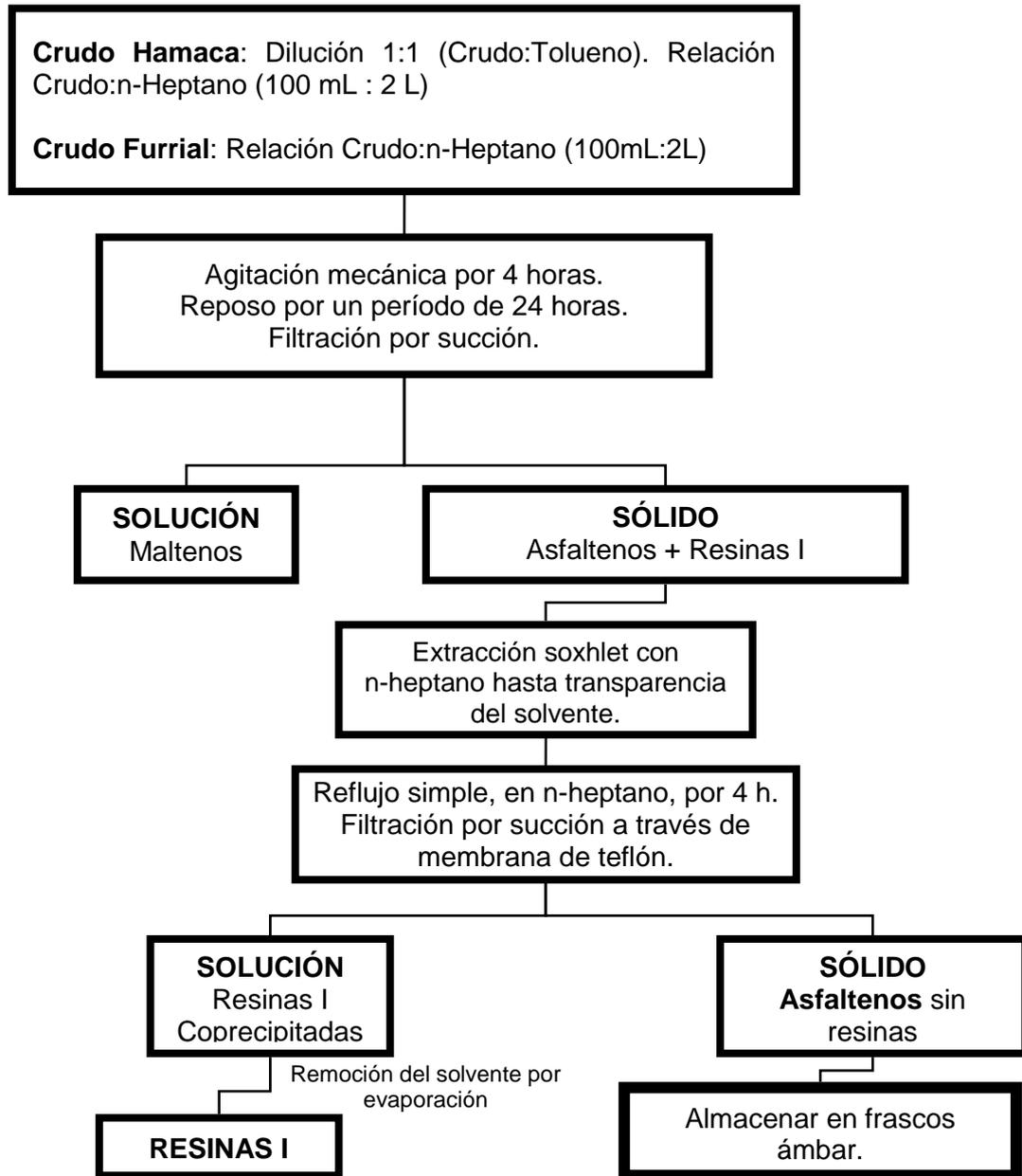


Figura I-3. Método empleado para la obtención de los asfaltenos libres de resinas.

I.4.3.2.- Determinación del umbral de floculación y adquisición de datos empleando el equipo de dispersión de luz.

Por las características del equipo, se emplearon 10 mL de solución inicial para cada determinación. El perfil de intensidad para la floculación de asfaltenos se obtuvo de acuerdo con el esquema presentado en la figura I-4. La solución de crudo o de asfaltenos se colocó en la celda de mezcla y se recirculó a través del sistema óptico, al mismo tiempo que se adicionaba a la solución el n-heptano a velocidad controlada. La intensidad transmitida es adquirida por el

fotodiodo y se registra en un computador como mL o % de n-heptano añadido, obteniendo así el perfil de intensidad para la floculación de la solución de crudo

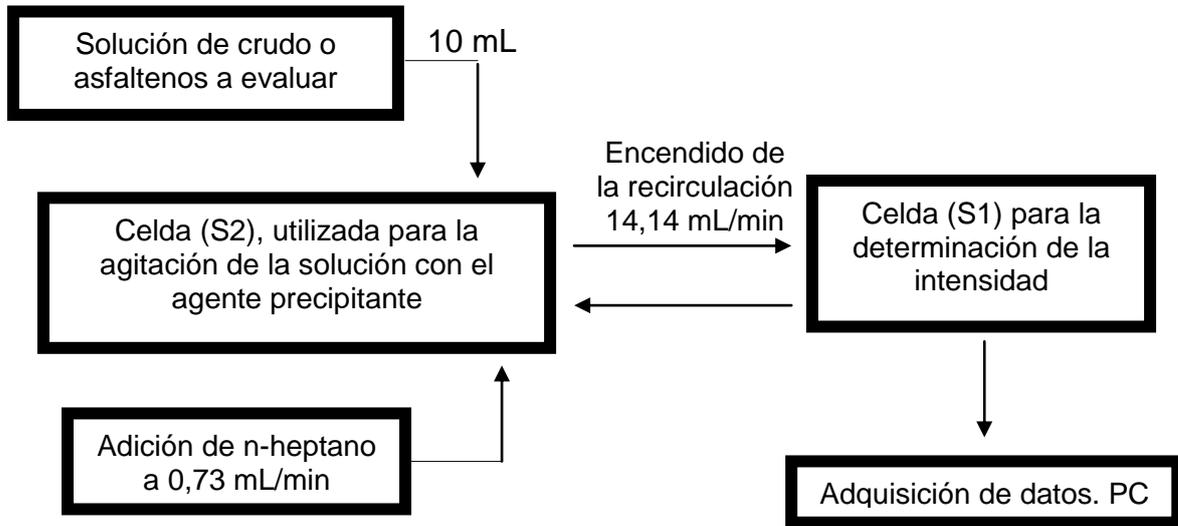


Figura I-4. Procedimiento para la determinación del perfil de intensidad para la floculación de asfaltenos en crudo.

I.4.3.3.- Cuantificación de la composición SARA de los crudos.

Para la determinación SARA de los crudos por TLC-FID, primero se procedió a separar y cuantificar a los asfaltenos siguiendo el procedimiento antes descrito, según norma IP-143.²⁷ Luego, los maltenos se disolvieron en una mezcla cloroformo-tolueno 1:1 para obtener soluciones de concentración de 25000 ppm. De estas soluciones se sembraron alícuotas de 2,0 μ L sobre varillas de cuarzo recubiertas con sílica previamente activadas. Se empleó un juego de varillas, destinado para la separación de saturados y aromáticos, con la siguiente secuencia de desarrollo, 35 min en 70 mL de n-heptano y luego 15 min en 70 mL de tolueno.

Los cromatogramas se obtuvieron empleando un equipo IATROSCAN el cual fue calibrado para la determinación del porcentaje en peso de saturados y aromáticos a un tiempo de barrido de 35 seg. El registro se efectuó mediante el sistema de adquisición de cromatografía líquida, PeakSimple. El contenido de asfaltenos se determinó por gravimetría, luego de ser precipitados del crudo con n-heptano, mientras que el contenido de resinas se calculó por diferencia del 100%.

I.4.3.4.- Separación de la fracción de maltenos en saturados, aromáticos y resinas por medio de cromatografía de adsorción.

Para la separación de las fracciones se emplearon columnas empacadas de 30 cm de longitud y 1,5 cm de diámetro. Se empleó alúmina neutra como fase estacionaria y una relación muestra/adsorbente (1:100). La fracción de hidrocarburos saturados fue eluida con n-hexano, los hidrocarburos aromáticos con tolueno y las resinas II con una mezcla cloroformo/metanol (70:30). Para purificar estas fracciones, cada fracción por separado fue cromatografiada 3 veces bajo las mismas condiciones experimentales, antes descritas.

I.5.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

I.5.1.- EFECTO DE LOS MALTENOS SOBRE LA ESTABILIDAD DE ASFALTENOS EN EL CRUDO

El crudo es un sistema coloidal cuya fase dispersa está compuesta de asfaltenos y resinas. La estabilidad de estos sistemas tiene influencia sobre la precipitación de los asfaltenos, siendo la composición de las fracciones del crudo uno de los diferentes factores que influye en la estabilidad coloidal.

En la tabla I-3 se presentan los resultados del umbral de floculación de los asfaltenos en el crudo y en solución de tolueno.

Tabla I-3. Umbral de floculación de asfaltenos en muestras de crudo y en solución de tolueno.

CRUDO	Floc Crudo ^a (mL/g)	Floc Asfaltenos ^b (mL/g)
HAMACA	$(172 \pm 3) \times 10$	705 ± 6
CERRO NEGRO	$(147 \pm 2) \times 10$	808 ± 7
BOSCAN	$(151 \pm 5) \times 10$	$(90 \pm 1) \times 10$
DM-153	$(136 \pm 3) \times 10$	$(95 \pm 2) \times 10$
FURRIAL	$(120 \pm 5) \times 10$	896 ± 7
MONAGAS	$(121 \pm 2) \times 10$	$(58 \pm 3) \times 10$

^a Umbral de Floculación de 2000 ppm de asfaltenos en crudo (mL de n- heptano/g Asf presentes en la muestra de crudo).

^b Umbral de Floculación de 2000 ppm de asfaltenos en solución de tolueno (mL de n- heptano/g Asf).

Al comparar los resultados obtenidos se puede apreciar que el umbral de floculación tanto en muestras de crudo como en muestras de asfaltenos no presentan el mismo comportamiento. El umbral de floculación de las muestras de crudo siguen la misma tendencia que la reportada por Ocanto y col.,²⁰ es decir, crudos estables (Hamaca, Boscan y Cerro Negro), los cuales no han registrado problemas de precipitación, aún cuando su contenido de asfaltenos es bastante elevado, mostraron umbrales de floculación superiores a los crudos inestables que presentan problemas de formación de depósitos sólidos (Furrial

y Monagas). Específicamente los umbrales de floculación para las muestras de crudo siguieron el orden:

C. Ha > C. Bo > C. CN > C. DM > C. Mo > C. Fu

Por su parte en las muestras de asfaltenos (segunda columna de la tabla I-3), el orden encontrado para el umbral de floculación es el que sigue:

Asf. DM > Asf. Bo > Asf. Fu > Asf. CN > Asf. Ha > Asf. Mo

Desde la perspectiva más general, si los maltenos del crudo no ejercieran un efecto como dispersantes o disolvente, se esperaría que los asfaltenos exhibieran la misma tendencia hacia la floculación que su crudo de origen. Sin embargo, una característica resaltante de estos resultados es el hecho que los asfaltenos provenientes del crudo Furrial (inestable) presentaron un umbral de floculación mayor que los asfaltenos provenientes de los crudos estables Hamaca y Cerro Negro, de lo que se infiere que los asfaltenos de Furrial por sí solos resultan mejor estabilizados en tolueno que los de Hamaca y Cerro Negro. Esto claramente evidencia que las otras fracciones del crudo efectivamente participan en el proceso que tiene lugar cuando ocurre una perturbación del sistema que conlleva a la separación de fase.

Estos resultados difieren de lo reportado en la literatura,²¹ ya que se esperaría que los asfaltenos presentaran la misma tendencia hacia la floculación que los crudos de los cuales provienen, partiendo de la premisa que afirma que la estabilidad de un crudo está asociada a las características moleculares de sus asfaltenos. Por lo tanto, se reporta que los asfaltenos de crudos estables al ser menos aromáticos (baja relación H/C), menos condensados y poseer menor contenido de heteroátomos, básicamente, deberían flocular con una mayor cantidad de agente precipitante respecto a los asfaltenos de crudos inestables.^{21,28}

En función de lo planteado, se procedió a estimar numéricamente el efecto que ejercen los maltenos sobre los asfaltenos, en cada uno de los crudos estudiados, con el propósito de cuantificar el poder dispersante del medio.

Tabla I-4. Efecto de la matriz del crudo sobre el umbral de floculación de asfaltenos.

CRUDO	Efecto Matriz (%)
HAMACA	144
CERRO NEGRO	82
BOSCAN	67
DM-153	44
FURRIAL	34
MONAGAS	108

Para estimar el poder dispersante de los maltenos se calculó la diferencia entre el umbral de floculación de los crudos y el umbral de floculación de sus asfaltenos, normalizado respecto al umbral de floculación presentado por los asfaltenos, ecuación 1. Al realizar esta diferencia se determina el efecto que ejercen las demás fracciones del crudo, saturados, aromáticos y resinas, en la tendencia hacia la floculación de los asfaltenos, ya sea retrasando la precipitación o acelerando el proceso. En la tabla I-4 se reportan los porcentajes de estabilización ejercidos por cada una de las matrices.

$$EfectoMatriz(\%) = \frac{Floc_{Crudo} - Floc_{Asf}}{Floc_{Asf}} \times 100 \quad \text{Ec. 1}$$

De los resultados mostrados en la tabla I-4, se destaca que los maltenos del crudo Hamaca y los del crudo Cerro Negro ejercen un efecto dispersante del 143% y 82%, respectivamente, mientras que en el caso del crudo Furrial, el efecto matriz como posible cosolvente es tan sólo de un 34%. Por tanto, al ser los asfaltenos Hamaca por sí solos más inestables que los de Furrial, sus maltenos deben ejercer el efecto estabilizante que permite compensar la elevada tendencia hacia la floculación de sus asfaltenos.

Según lo obtenido hasta el momento, se puede afirmar que los asfaltenos no son los únicos responsables de los problemas de precipitación que enfrenta la industria petrolera y, por ende, no resulta conveniente analizar el fenómeno de

separación de fase evaluando a los asfaltenos por separado, ya que se llegaría a conclusiones sesgadas. Lo correcto es estudiar a los crudos como un todo, sin excluir ninguno de sus componentes.

A partir de los planteamientos anteriores, se propone que la poca tendencia hacia la floculación de los crudos Ha y CN se debe, básicamente, a que sus maltenos estabilizan eficientemente a sus asfaltenos manteniéndolos así dispersos en el medio, mientras que en el caso del crudo Furrial, su elevada tendencia a flocular probablemente se deba a que sus maltenos no dispersen a los asfaltenos presentes, por incompatibilidades moleculares entre sus fracciones, e inclusive puedan promover la agregación y posterior precipitación de los mismos.

Los resultados de floculación indican que conocer las características moleculares de los componentes en cada fracción de saturados, aromáticos y resinas, así como la composición de cada una, permitirán evaluar la calidad de la fase dispersante del crudo y su relación con la tendencia a la precipitación de asfaltenos.

I.5.2.- RELACIÓN ENTRE LAS FRACCIONES DEL CRUDO Y SU ESTABILIDAD FRENTE A LA FLOCULACIÓN DE ASFALTENOS

Los resultados mostrados anteriormente, apuntan a que los maltenos, considerados el medio dispersante de los asfaltenos en el crudo, son capaces de modificar el comportamiento frente a la floculación de los asfaltenos, por lo tanto, se procedió a estudiar los posibles factores químicos que pueden afectar la estabilidad coloidal del sistema. Para ello, se realizó un análisis sistemático de la composición química del crudo. Primero, se determinó la composición general de los crudos en términos de la cuantificación SARA. Finalmente, una caracterización química y composicional de la matriz del crudo, específicamente de las fracciones de saturados y aromáticos, fue llevada a cabo para así definir la posible influencia de las propiedades químicas de estas fracciones sobre la tendencia hacia la floculación de asfaltenos.

I.5.2.1.- Composición SARA

En la tabla I-5 se muestra la composición SARA de los crudos estudiados en este trabajo, obtenida por medio de análisis de cromatografía de capa fina con detección de ionización a la llama (TLC-FID).

Tabla I-5. Composición SARA de los crudos.

CRUDO	% SATURADOS	% AROMÁTICOS	% RESINAS ^a	% ASFALTENOS ^b
HAMACA	19 ± 2	25 ± 7	43 ± 7	13 ± 1
CERRO NEGRO	19 ± 2	28 ± 3	42 ± 4	11 ± 1
BOSCAN	12 ± 1	36 ± 2	38 ± 2	14 ± 1
DM-153	15 ± 1	27 ± 5	46 ± 5	13 ± 1
FURRIAL	55 ± 2	28 ± 2	13 ± 3	4 ± 1
MONAGAS	52 ± 2	26 ± 3	16 ± 4	6 ± 1
CEUTA	60 ± 2	14 ± 1	24 ± 2	2 ± 1

^a Determinado por diferencia (sat + aro + res + asf = 100 %). ^b Determinado por gravimetría.

En la literatura se encuentra reportado,^{21,28} que una de las principales diferencias entre crudos estables e inestables corresponde a la marcada diferencia en el contenido de saturados y aromáticos, específicamente que crudos inestables poseen mayores cantidades de saturados mientras que los crudos estables son ricos en aromáticos. También ha sido generalmente aceptado que una alta cantidad de resinas respecto a asfaltenos es indicativo de bajos riesgos de precipitación. Sin embargo, al evaluar los resultados de la tabla I-5, no se encontró estrictamente esta tendencia.

La figura I-5 muestra la composición SARA de los crudos en un gráfico de barras. Se puede notar que los crudos inestables presentaron cantidades de saturados mucho mayores que los crudos estables, lo cual es consistente por lo reportado por muchos autores hasta la fecha. En contraste, el contenido de hidrocarburos aromáticos prácticamente no varió de un crudo a otro. No se encontraron diferencias significativas en la fracción de aromáticos a pesar que se piensa que mientras mayor sea la cantidad de éstos, más estables serán los asfaltenos, básicamente apoyados en la definición operacional de los asfaltenos, la cual indica que son solubles en solventes aromáticos como el tolueno.

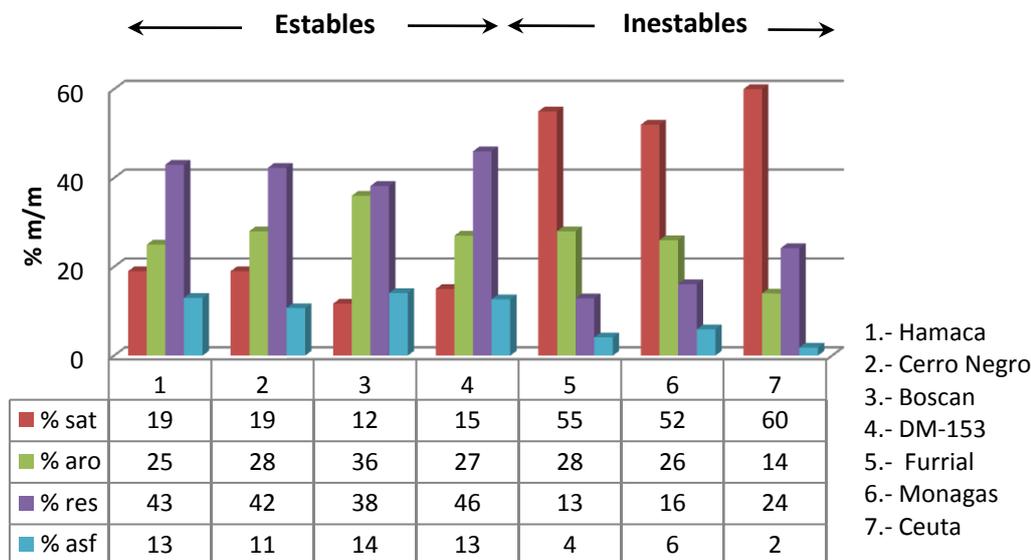


Figura I-5. Comparación de la composición SARA entre crudos con diferente estabilidad.

En lo que respecta al contenido de resinas y asfaltenos, se puede observar que presentaron la misma tendencia, es decir, los crudos estables Hamaca, Cerro Negro, Boscan y DM-153 poseen un mayor contenido tanto de resinas como de asfaltenos que los crudos inestables Furrial, Ceuta y Monagas.

Estos resultados indican que efectivamente los problemas de formación de depósitos de sólidos no están asociados únicamente a la cantidad de asfaltenos presentes. De hecho, como se ha confirmado con estos resultados, es más común observar problemas de depósitos, obstrucción y taponamiento en crudo con bajo contenido de asfaltenos como el caso de Furrial y Ceuta que con crudos extrapesados los cuales poseen altas concentraciones.

Esto sin lugar a dudas indica que la composición de los maltenos es relevante al estudiar la estabilidad coloidal de asfaltenos, y no la cantidad de moléculas que podrían precipitar por adición de n-heptano.

Para permitir una mejor interpretación de los resultados, se correlacionó directamente el contenido de cada una de las fracciones de saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos con el umbral de floculación de los crudos

determinado en este trabajo. De esta manera, resulta aún más claro establecer la relación existente entre la cantidad de hidrocarburo y la estabilidad del crudo.

a) Saturados

En la figura I-20, se muestra el umbral de floculación de asfaltenos determinado para las muestras de crudo en función del contenido de saturados.

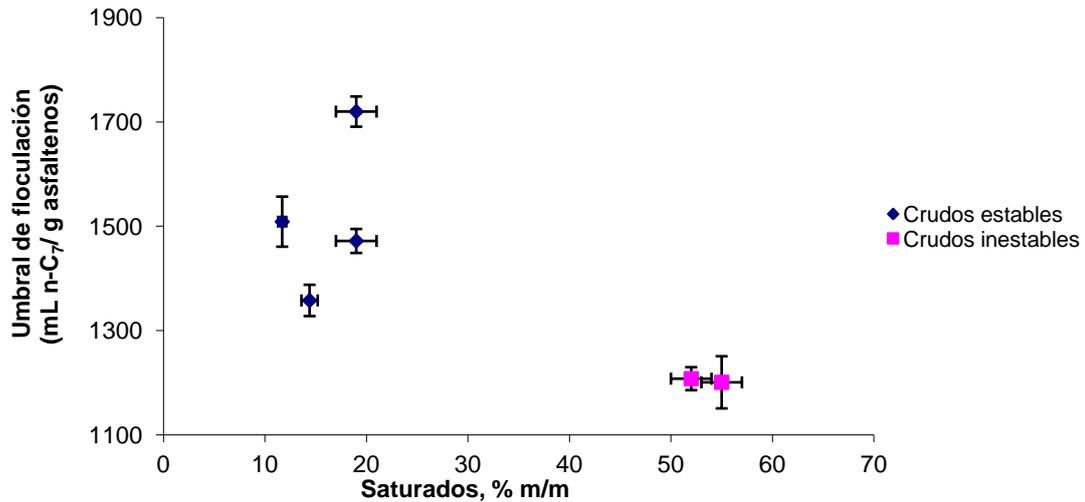


Figura I-6. Umbral de floculación de asfaltenos en crudos como función del contenido de la fracción de saturados.

Analizando esta figura es posible distinguir dos grupos, que diferencian los crudos estables e inestables, lo cual era de esperarse ya que crudos inestables, con bajo umbral de floculación, poseen mayor cantidad de saturados, lo que disminuye la capacidad del medio para mantener a los asfaltenos dispersos en el crudo. El contenido de saturados en estos crudos se encontró entre 50% - 60%, mientras que crudos estables presentaron menor contenido de saturados, entre 10% y 20%. Esta diferencia notable entre los grupos de muestras indica que el porcentaje de saturados es un factor importante a la hora de determinar la estabilidad de un crudo, lo cual es consistente con el hecho que los asfaltenos son precipitados con parafinas de bajo peso molecular.

b) Aromáticos

Por su parte, la figura I-21 presenta el umbral de floculación de asfaltenos en función del contenido de aromáticos. Como puede observarse, no se encontró relación alguna para los grupos de muestras de crudos estudiados.

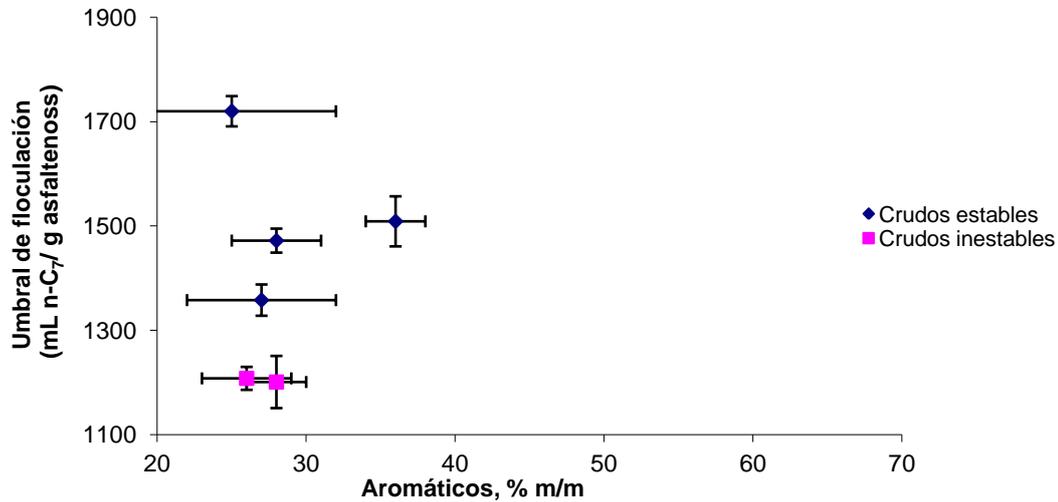


Figura I-7. Umbral de floculación de asfaltenos en crudos como función del contenido de la fracción de aromáticos.

El contenido de aromáticos se encuentra alrededor del 25% para todas los crudos estudiados a excepción del crudo Boscan el cual mostró una cantidad más elevada respecto al resto de las muestras con un 36% de hidrocarburos aromáticos.

c) Resinas

En el caso de las resinas, a las cuales se les ha atribuido desde hace muchos años la responsabilidad de mantener a los asfaltenos dispersos en solución, según el modelo coloidal del crudo propuesto por Pfeiffer y Saal,¹⁷ se espera que mientras más resinas tenga un crudo, más estable sea el mismo. En la figura I-22 se presentan los resultados obtenidos, los cuales están en perfecta concordancia con lo reportado en la literatura según la teoría coloidal.

Claramente se pueden distinguir dos grupos; los crudos estables presentaron un contenido de resinas superior a los crudos inestables. Específicamente, crudos estables presentaron concentración de resinas entre 40% – 50%, mientras que la de los crudos inestables se encuentra alrededor de 15%, lo

cual indica que la cantidad de resinas es un factor importante al evaluar el comportamiento de los asfaltenos frente a la floculación.

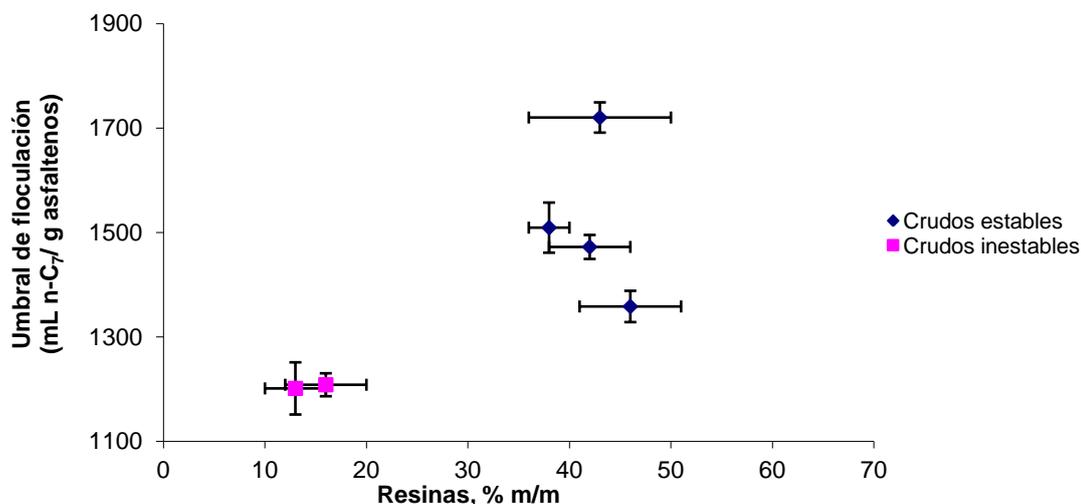


Figura I-8. Umbral de floculación de asfaltenos en crudos como función del contenido de la fracción de resinas.

Sin embargo, en la actualidad existe una gran controversia sobre el rol de las resinas en la estabilidad de los asfaltenos, ya que a pesar que muchas referencias en la literatura demuestran la interacción resina-asfalteno y la capacidad peptizante de las resinas sobre éstos,¹⁷ surge una contradicción ya que, de ser así, se necesitaría la presencia de resinas para disolver a los asfaltenos en cualquier solvente.⁴ Sin embargo, esto no es necesario cuando se emplean solventes como tolueno o THF, en los cuales los asfaltenos son solubles aún en ausencia de resinas,⁴ lo que implica que se requiere de investigación adicional para dar explicación al mecanismo mediante el cual los asfaltenos se mantienen dispersos en solución.

d) Asfaltenos

En lo que respecta al contenido de asfaltenos, se podría pensar erróneamente, que mientras más asfaltenos contenga un crudo más inestable será. Sin embargo, es bien conocido que los crudos que presentan problemas de precipitación, en general, tienen bajo contenido de asfaltenos.

Los resultados obtenidos en este trabajo sobre el contenido de asfaltenos y la estabilidad del crudo se muestran en la figura I-23 y presentaron la siguiente tendencia; crudos inestables poseen un contenido de asfaltenos entre 4% y 6%, y los estables mostraron un contenido mayor, entre 10% y 14%, lo que concuerda con lo reportado en la literatura.²⁵

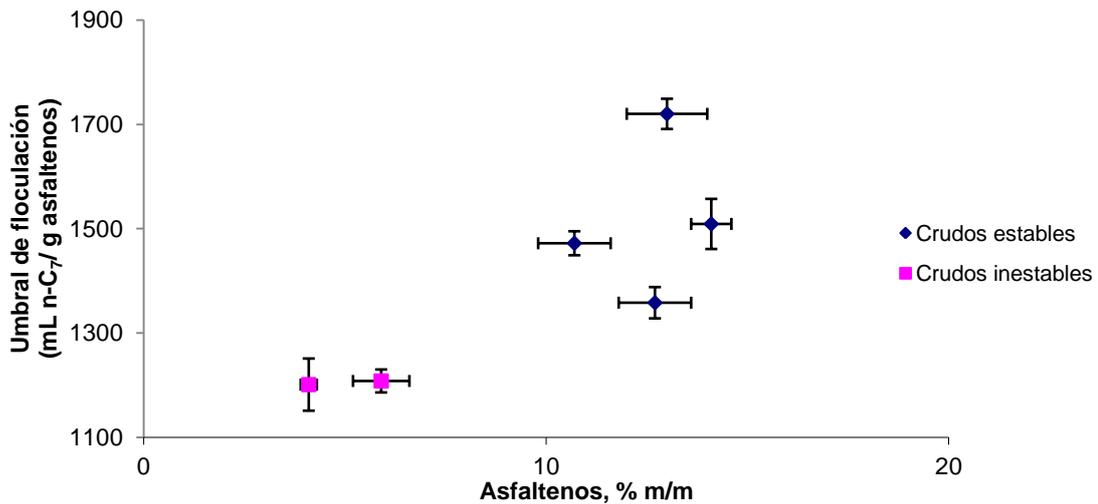


Figura I-9. Umbral de floculación de asfaltenos en crudos como función del contenido de la fracción de asfaltenos.

Resulta claro de todos estos resultados que el comportamiento de un crudo no es consecuencia exclusiva de la composición SARA, sino que las características moleculares de algunos de sus componentes y las posibles interacciones existentes entre ellos también deben ser consideradas.

I.5.2.2.- Índices de estabilidad en función de la composición SARA

Se ha reportado,^{21,28} que una de las principales diferencias entre crudos estables e inestables es consecuencia del contenido de sus fracciones de saturados y aromáticos. También, es generalmente aceptado que una elevada relación resinas a asfaltenos es indicativo de bajos riesgos de precipitación.^{21,28}

A partir de los resultados de los análisis de composición SARA obtenidos en este trabajo, se calcularon tres índices para predecir la estabilidad del crudo. El primero de ellos es la relación res/asf, la cual tradicionalmente ha sido considerada como un factor clave en la dispersión de los asfaltenos.^{21,28} La

segunda es la relación $(res + aro)/(sat + asf)$ empleada como un índice de estabilidad coloidal de asfaltenos en el crudo,^{21,28} el cual supone que el poder dispersante de los maltenos está reflejado por esta relación y, como consecuencia, una relación entre la estabilidad de los asfaltenos en el crudo y estos índices debe ser esperada.

Además, se determinó un índice de estabilidad adicional, sat/asf , basados en los resultados encontrados para la relación entre el contenido de saturados y el umbral de floculación de asfaltenos, previamente discutidos. Los resultados obtenidos se muestran en la figura I-24.

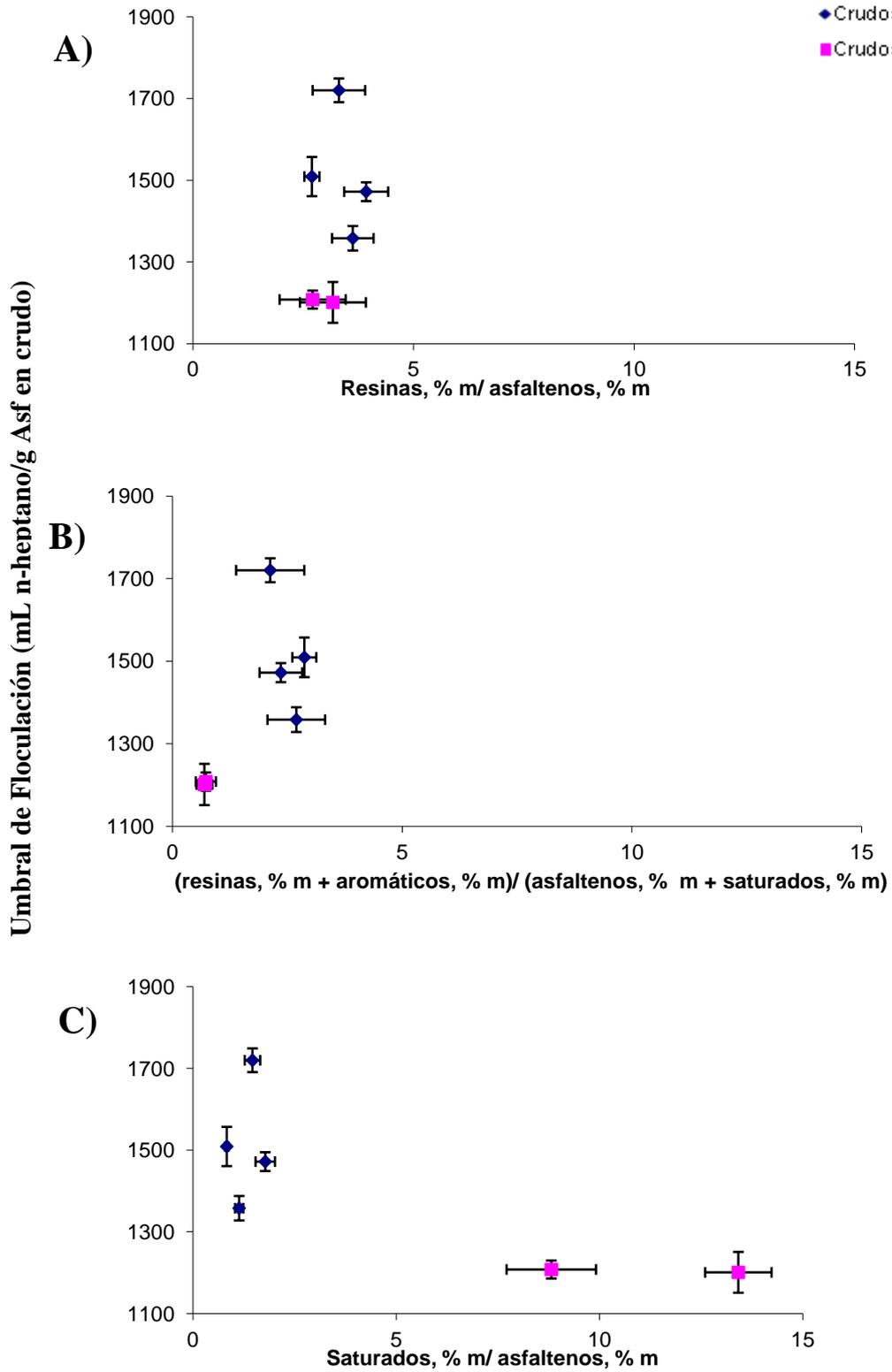


Figura I-10. Umbral de floculación de asfaltenos en crudo como función de la índices de estabilidad basados en la composición SARA del crudo. A) Res/Asf, B) (Res + Aro)/(Sat + Asf) y C) Sat/Asf. (Datos en tabla I-11 del apéndice).

En la figura I-10, se presentan el umbral de floculación como una función de los tres índices de estabilidad calculados (A, B y C, respectivamente). Como se puede observar, no se encontró ninguna relación significativa entre los dos primeros, figuras I-10 A y B, y el umbral de floculación de asfaltenos. Por el contrario, en el caso de la relación sat/asf, figura I-10 C, los resultados mostraron dos grupos bien diferenciados entre sí, correspondientes a los crudos estables, los cuales presentaron bajas relaciones sat/asf, menores a 2, mientras que los crudos con problemas de precipitación presentaron índices superiores a 8.

Aunque se crea que las fracciones de resinas y aromáticos forman parte importante, individualmente, en la estabilidad de los crudos, la fracción de saturados podría ser clave al evaluar la estabilidad del tan mencionado sistema coloidal.

Basados en los resultados obtenidos, es necesario aclarar que las relaciones res/asf y $(\text{res+aro})/(\text{asf+sat})$ no resultan útiles al evaluar la estabilidad de un crudo ya que la separación de estas fracciones no es reproducible y depende tanto de la cantidad y composición del agente precipitante como del método empleado para su separación. A diferencia de éstas, la fracción de saturados puede separarse y caracterizarse fácilmente, distinguiéndose del resto de los hidrocarburos con un criterio objetivo, gracias a la ausencia de enlaces π en sus constituyentes, siendo esta fracción totalmente transparente.

Con respecto a las resinas, estos resultados se encuentran en concordancia con muchos de los reportados en la literatura, los cuales conducen a una controversia sobre si esta fracción peptiza o no a los asfaltenos en el crudo como lo propone el modelo hipotético de Pfeiffer y Saal.¹⁷ Entre las razones argumentadas en la literatura se encuentra el hecho que los asfaltenos se encuentren en el crudo como nanoagregados y no como coloides solvatados por resinas.^{26,28}

En el caso de las fracciones de saturados y aromáticos, es más complicado hacer una conclusión, ya que hasta la fecha, no se encuentra reportado en la literatura ningún estudio específico que evalúe la posible relación entre

composición y calidad de saturados y aromáticos con la estabilidad del crudo. Básicamente, lo reportado en la literatura se fundamenta en la definición de los asfaltenos como insolubles en n-alcanos de bajo peso molecular y solubles en solventes polares como tolueno o THF.

Todos estos hallazgos indican que otros aspectos asociados a las características químicas de los constituyentes pueden también participar en el comportamiento de estabilidad de asfaltenos y serán estudiados en la siguiente sesión, específicamente, las fracciones de saturados y aromáticos.

I.5.2.3.- Caracterización química de las fracciones de saturados y aromáticos

Con la finalidad de esclarecer el efecto que ejercen las fracciones más livianas del crudo, saturados y aromáticos, sobre la tendencia hacia la precipitación de asfaltenos, se procedió a realizar una caracterización composicional de las mismas y determinar las diferencias cuantitativas y cualitativas entre fracciones provenientes de crudos con y sin problemas de precipitación.

a) Caracterización de Saturados

En la tabla I-6 se presenta el contenido de parafinas encontradas en la fracción de saturados de los crudos estudiados. La comparación entre ambos tipos de crudos (estables e inestables) muestra una diferencia importante en el contenido de parafinas y cicloparafinas. En particular, se encontró que los crudos estables tienen menor contenido de parafinas (lineales y ramificadas), menor a 8%, y mayor contenido de cicloparafinas (> 30%), específicamente di- y tri-cicloparafinas, que los crudos inestables. Por su parte, la cantidad de mono-cicloparafinas parece ser independiente del tipo de crudo, encontrándose alrededor del 20%, en todas las muestras evaluadas.

Tabla I-6. Caracterización composicional de la fracción de saturados.

CRUDOS	SATURADOS	PARAFINAS % m/m	MONOCICLO PARAFINAS % m/m	DICICLO PARAFINAS % m/m	TRICICLO PARAFINAS % m/m
	HAMACA	8	24	32	36
	CERRO NEGRO	6	24	33	37
ESTABLES	BOSCAN	35	25	21	19
	DM-153	25	30	25	21
	FURRIAL	43	21	18	14
INESTABLES	MONAGAS	47	20	18	15
	CEUTA	57	20	14	9

Estas diferencias composicionales presentes en los saturados provenientes de crudos estables e inestables fueron corroboradas con la relación H/C obtenida a partir del análisis elemental C, H, N y S, realizado a dichas fracciones. Los resultados se presentan en la tabla I-7.

Tabla I-7. Composición elemental de la fracción de saturados.

Crudo	% N	%C	%H	%S	H/C
HAMACA	< 1,0	84,0	13,0	< 1,0	1,86
CERRO NEGRO	< 1,0	81,5	12,5	< 1,0	1,84
DM-153	< 1,0	82,0	13,4	< 1,0	1,96
FURRIAL	< 1,0	82,1	13,2	< 1,0	1,92
MONAGAS	< 1,0	86,0	14,1	< 1,0	1,96
CEUTA	< 1,0	83,9	13,8	< 1,0	1,97

Como se puede observar en la tabla I-7, estas fracciones están constituidas principalmente por C e H, y el contenido de heteroátomos, N y S, está prácticamente ausente en estas fracciones. Sin embargo, una cantidad muy pequeña de azufre ($\leq 0,1\%$) se encuentra presente en los saturados provenientes de los crudos más pesados (Hamaca, Cerro Negro y DM-153).

Respecto a la relación H/C se puede observar, que los saturados de crudos estables presentan relaciones menores (entre 1,84 y 1,86) que los crudos inestables (alrededor de 1,96), a excepción de los saturados del crudo estable DM-153 que presenta una relación H/C similar a la de los crudos inestables.

Estos resultados confirman la caracterización composicional presentada en la tabla I-6 ya que, una menor relación H/C como la presentada por los saturados de Ha y CN implica que hay cierta deficiencia de H, la cual puede ser atribuida a la presencia de anillos nafténicos, mientras que el alto valor de H/C presentado por los saturados de los crudos inestables Fu, Mo y Ce confirma que estas fracciones están constituidas principalmente por estructuras del tipo alifáticas (parafinas lineales y/o ramificadas), donde los anillos nafténicos son minoría. Adicionalmente, la alta relación H/C presentada por la fracción de saturados DM-153 indica una presencia importante de parafinas lineales y/o ramificadas, respecto a las cíclicas como se determinó en la tabla I-6.

Considerando el hecho que los asfaltenos son insolubles en parafinas lineales de bajo peso molecular, otro aspecto de interés en este trabajo fue la evaluación de la distribución de n-alcanos en la fracción de hidrocarburos saturados, mediante cromatografía de gases con detector selectivo de masas (GC-MS), a fin de estudiar más al detalle esta fracción y poder asociar el efecto sobre el comportamiento hacia la floculación de asfaltenos en el crudo.

De acuerdo a los resultados de GC-MS obtenidos para la fracción de saturados y sobre la base de la distribución y abundancia de n-alcanos, los crudos examinados pueden ser clasificados en 3 grupos. El primer grupo de muestras incluye a los crudos estables Ha y CN, cuya distribución de n-alcanos característica se presenta en el cromatograma de la figura I-11, el cual corresponde a una mezcla compleja no resuelta con pérdida de línea base del

cromatograma, ausencia de picos resueltos, con señales de abundancia máxima de 2000 cuentas, alrededor n-C₂₃.

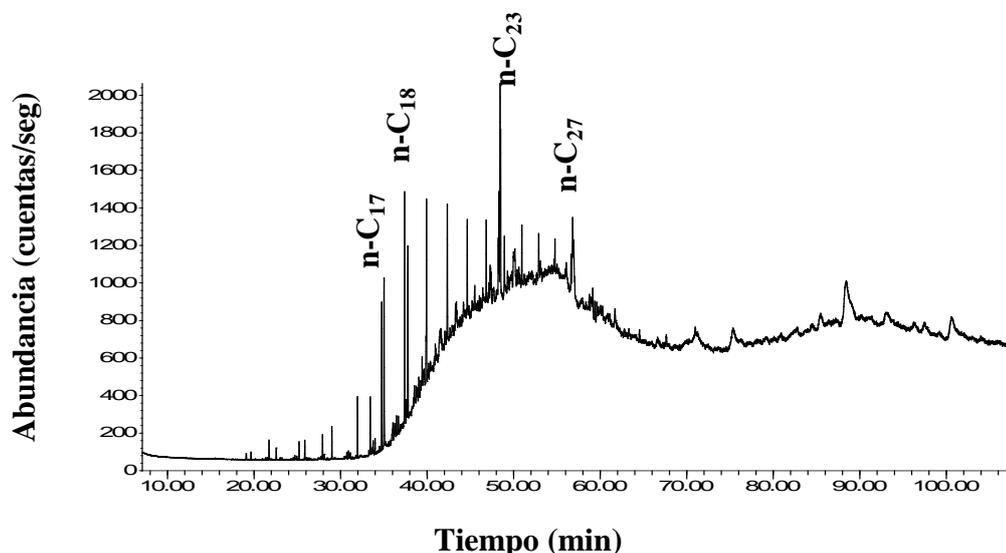


Figura I-11. Distribución de n-alcanos para el crudo Hamaca.

El crudo estable DM-153, figura I-12, representa al segundo grupo, el cual se caracteriza por presentar una distribución de n-alcanos bimodal, con pérdida de línea base, cuyos picos entre n-C₁₃ y n-C₃₉ están completamente resueltos, pero sus abundancias no superan los 1400, con abundancia máxima alrededor de n-C₂₂ que disminuye progresivamente hacia pesos moleculares mayores hasta n-C₃₉.

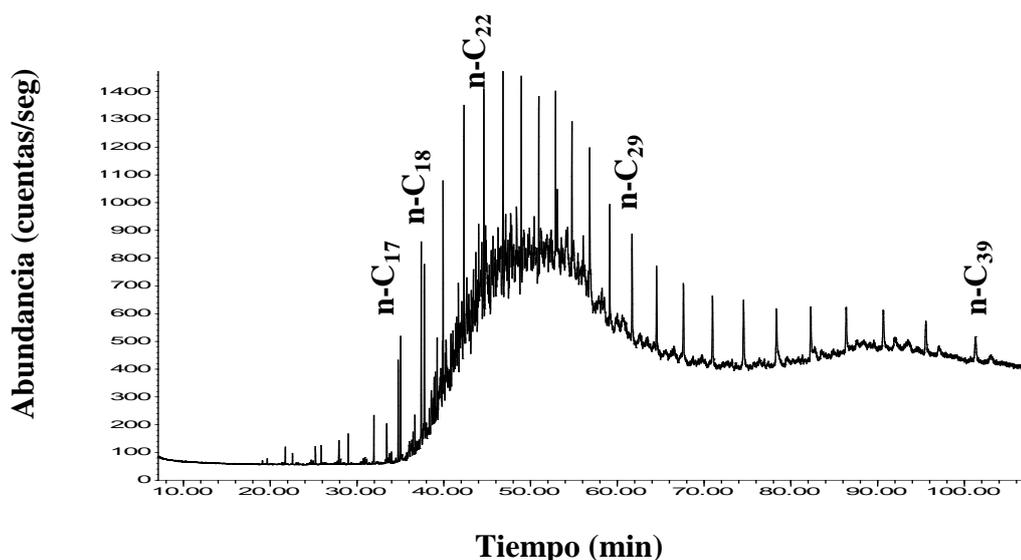


Figura I-12. Distribución de n-alcanos para el crudo DM-153.

La distribución de n-alcanos de los crudos Boscan (estable); Furrial, Monagas y Ceuta (inestables), corresponden al tercer grupo y se caracterizan por presentar cromatogramas como el de la figura I-13, los cuales muestran una distribución típica de n-alcanos desde n-C₁₇ hasta n-C₃₈. Los componentes más ligeros que n-C₁₆ no se detectan posiblemente por evaporación al medio ambiente, ya que los crudos tienen muchos años almacenados en envases que no son capaces de sellar herméticamente. Estos cromatogramas se caracterizan por presentar una distribución de n-alcanos unimodal, sin pérdida de línea base y con picos completamente resueltos entre n-C₁₇ y n-C₃₈, alcanzando valores de abundancia máxima alrededor de n-C₂₂ y n-C₂₄, con intensidades entre 4000 y 6000, que disminuyen progresivamente hacia pesos moleculares mayores hasta alcanzar n-C₃₈ y n-C₃₉ inclusive.

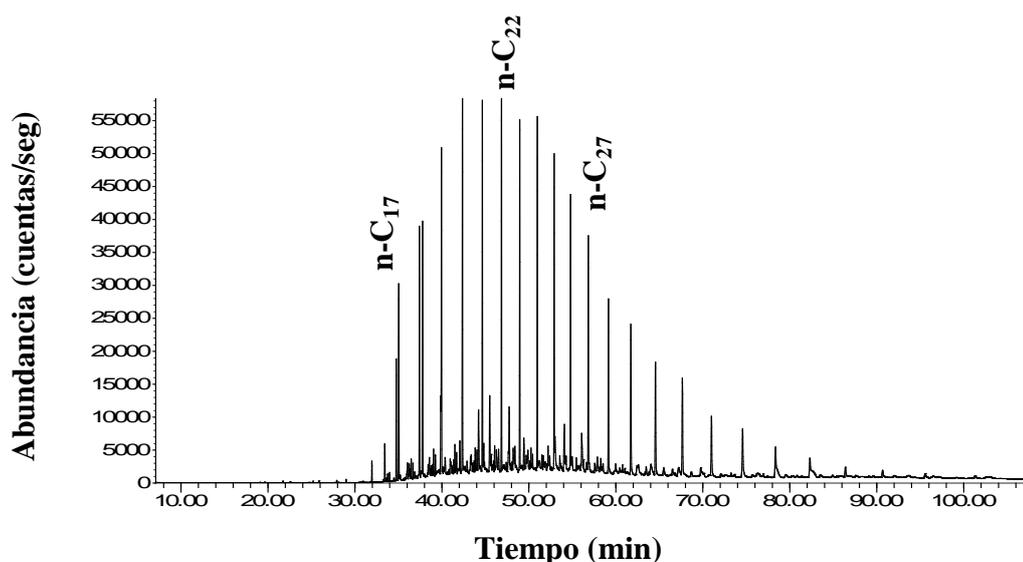


Figura I-13. Distribución de n-alcanos para el crudo Furrial.

Como puede notarse, los crudos estables presentaron distribuciones diferentes. Los crudos Hamaca y Cerro Negro mostraron una distribución poco resuelta, con espectros característicos, una banda ancha con pérdida de línea base indicando que tienen bajo contenido de n-alcanos, lo cual puede atribuirse al hecho que son crudos biodegradados.^{29,30} De hecho, si estos resultados se comparan con el contenido de parafinas de la tabla I-5, podría decirse que los

porcentajes de 8 y 6, corresponden al contenido de parafinas ramificadas en vez de parafinas lineales, para Ha y CN, respectivamente.

En el caso de los crudos DM-153, figura I-12 y Boscan (figura I-17 del apéndice), se observa una distribución diferente a las anteriores. En estos casos sí se aprecia una verdadera distribución de n-alcanos desde n-C₁₇ hasta n-C₃₈. Adicionalmente, la pérdida de línea base no es tan pronunciada como en los casos anteriores. Sin embargo, el crudo Boscan presenta una abundancia relativa de los picos de n-alcanos mucho mayor (4500) que el crudo DM-153, cuya abundancia tan sólo fue de 1400. Según estos resultados se puede afirmar que el contenido de parafinas del crudo Boscan, es rico en las del tipo lineal, no así para el crudo DM-153, en el cual el contenido de parafinas es de 25 %, tabla I-6, siendo mayoritario en parafinas ramificadas ya que la abundancia de iones en el espectro de n-alcanos es bastante baja.

Los crudos inestables por su parte presentan distribuciones de n-alcanos bien definidas. Como se observa en la figura I-13, el crudo Furrial y las figuras I-18 y I-19 del apéndice para los crudos Monagas y Ceuta, no mostraron pérdida de línea base y presentaron abundancias de 6000, 4000 y 5000, respectivamente, indicando que estos crudos no se encuentran biodegradados y son muy ricos en n-alcanos. En cuanto al porcentaje de parafinas, no se pueden diferenciar las parafinas lineales de las ramificadas, sólo se puede decir que los valores de la tabla I-6 para los crudos inestables son ricos en n-alcanos.

b) Caracterización de Aromáticos

Con respecto a la fracción de aromáticos, tabla I-8, las diferencias entre mono, di, tri, tetra y pentaromáticos no son tan claras como en el caso de los saturados y ninguna tendencia definitiva fue observada. Por lo que la composición de aromáticos mostró ser independiente de la estabilidad del crudo.

Específicamente, lo que se puede decir es que la fracción aromática de los crudos estudiados, independientemente de su tendencia hacia la floculación de asfaltenos, está constituida mayoritariamente de hidrocarburos monoaromáticos, con un contenido que varía entre 70-80 %.

Tabla I-8. Caracterización composicional de la fracción de aromáticos.

	HAMACA % m/m	CERRO NEGRO % m/m	DM- 153 % m/m	FURRIAL % m/m	MONAGAS % m/m	CEUTA % m/m
MONOAROMÁTICOS	73,3	65,8	88,9	82,6	71,1	76,5
DIAROMÁTICOS	12,4	15,5	3,9	8,3	20,0	15,0
TRIAROMÁTICOS	2,5	3,4	0,6	1,6	1,4	1,0
TETRAROMÁTICOS	1,7	1,9	0	0,4	0,5	0
PENTAROMÁTICOS	0,2	0,1	0	0	0,1	0
TIOFENOS						
AROMÁTICOS	10,0	13,3	6,5	7,0	7,0	7,4

De acuerdo a los resultados obtenidos en los estudios de las fracciones de saturados y aromáticos, es posible concluir que las características composicionales de los saturados, más no así las de los aromáticos, están claramente relacionadas con los problemas de deposición de asfaltenos.

I.5.2.4.- Efecto de la fracción de saturados en el umbral de floculación de asfaltenos.

Una vez establecida la presencia de diferencias composicionales entre las fracciones de saturados provenientes de crudos con diferente estabilidad, se procedió a determinar si estas diferencias ejercen un efecto significativo sobre el umbral de floculación de asfaltenos.

Basados en lo reportado en la literatura hasta la fecha, en la cual se considera que mientras mayor es el contenido de saturados de un crudo más inestable es el mismo, se esperaría que la adición de hidrocarburos saturados a una solución de asfaltenos promueva su precipitación, requiriendo de menor cantidad de agente precipitante para que ocurra el cambio de fase,

independientemente del origen de la fracción de saturado añadida. Sin embargo, los resultados que se muestran en la tabla I-9 indican que esto no es del todo cierto, ya que como se observa ciertos saturados, como los provenientes del crudo estable Hamaca, logran retrasar el umbral de floculación de los asfaltenos, ejerciendo un efecto inhibitor de 16%, en comparación al comportamiento de floculación presentado por los asfaltenos Fu en ausencia de los saturados Hamaca.

Tabla I-9. Umbral de floculación de asfaltenos en solución de tolueno en presencia de saturados de crudos con diferentes estabilidades.

Muestra	Floculación (mL/g)	% Estabilización ¹ respecto a los asfaltenos
Asf Ha + Sat Ha	709	1
Asf Fu + Sat Ha	1039	16
Asf Fu + Sat Fu	869	-3
Asf Ha + Sat Fu	596	-15

¹ El porcentaje de estabilización se calculó empleando la ecuación 1 y los valores de floculación de asfaltenos en presencia de saturados (datos reportados en la tabla I-9) y en ausencia de éstos (datos reportados en la tabla I-3).

En la tabla I-9 se presenta el umbral de floculación de asfaltenos en solución de tolueno y en presencia de saturados provenientes de crudos estables e inestables, así como el efecto estabilizante (> 0) o desestabilizante (< 0) que ejerce esta fracción en el umbral de floculación de los asfaltenos respecto al valor de floculación obtenido para los asfaltenos en ausencia de saturados, ver tabla I-3, expresado como mL de n-heptano por gramo de asfalteno. Se emplearon los asfaltenos provenientes del crudo estable Hamaca y del crudo inestable Furrial para marcar las diferencias en función de la estabilidad de los crudos.

Los resultados reportados en la tabla I-3 indicaron que los asfaltenos Ha presentaron un umbral de floculación inferior a los asfaltenos Fu, 705 mL Hep/g Asf y 896 mL Hep/g Asf, respectivamente, ambos en solución de tolueno. Sin embargo, estos valores se ven afectados cuando cierta cantidad de saturados

es adicionada y la magnitud de dicha variación depende de las características composicionales del saturado añadido.

Como se puede observar en la tabla I-9, la adición de saturados Ha a los asfaltenos Fu logra proporcionarles una estabilización relativa de 16%, de igual manera estos saturados ejercen un poder estabilizante en los asfaltenos Ha, pero en mucha menor proporción, tan sólo de un 1%. Sin embargo, cuando los saturados añadidos son los provenientes del crudo Fu, el efecto neto es una desestabilización del sistema para los dos asfaltenos estudiados, siendo este efecto más dramático en los asfaltenos Ha, los cuales presentan una desestabilización de 15%.

De esta manera se evidencia que la fracción de saturados puede modificar la floculación de asfaltenos o actuar como estabilizante “relativo” de los mismos, y ésto va a depender básicamente de sus características composicionales, resultado que podría dar explicación a muchos de los comportamientos presentados por los crudos y que demuestra la necesidad e importancia de considerar a la fracción de saturados en los modelos propuestos para establecer el comportamiento de fase de los asfaltenos en el crudo.

En base a los resultados obtenidos para los saturados y considerando que las resinas actúan por sí solas como peptizantes de los asfaltenos en solución, se procedió a evaluar el efecto en conjunto de estas dos fracciones en el umbral de floculación de asfaltenos, los resultados se presentan en la tabla I-10.

Tabla I-10. Umbral de floculación de asfaltenos en solución de tolueno en presencia de saturados y resinas de crudos con diferentes estabilidades.

Muestra	Floculación (mL/g)	% Estabilización respecto a los asfaltenos
Asf Fu + Res Ha	1506	68
Asf Ha + Sat Ha + Res Ha	995	41
Asf Fu + Sat Fu + Res Fu	874	-3
Asf Fu + Res Ha + Sat Ha	1810	102

Como se puede observar, la adición de resinas Ha a los asfaltenos Fu, ejerce un efecto estabilizante del 68 % respecto a los asfaltenos puros, como se ha reconocido en la literatura en general.^{31,32}

A fin de dar explicación a los resultados de floculación presentados en la tabla I-3 e intentar elucidar el efecto de la matriz del crudo, se procedió a evaluar el efecto sinérgico entre resinas y saturados sobre el umbral de floculación de asfaltenos. Cabe destacar que la fracción de aromáticos no se incluyó debido a que los análisis precedentes indicaron que esta fracción no ejerce ningún efecto en la tendencia hacia la floculación de los asfaltenos en el crudo.

Como se observa en la tabla I-10, la adición de saturados y resinas del crudo Ha tanto a los asfaltenos Ha como a los asfaltenos Fu mejora su estabilidad en un 41 % y en un 100 %, respectivamente. Mientras que la adición de saturados y resinas Fu a los asfaltenos Fu ejerce un efecto desfavorable, desestabilizando el sistema.

Estos resultados permiten explicar el efecto de la matriz del crudo y la variación en la tendencia hacia la floculación de los asfaltenos respecto al comportamiento presentado por el crudo. Específicamente, se puede inferir que los saturados y las resinas del crudo Furrial son malos agentes dispersantes y no ejercen ningún poder estabilizante sobre los asfaltenos. Por el contrario, los saturados y las resinas del crudo Hamaca son muy buenos estabilizantes y mantienen a sus asfaltenos efectivamente dispersos en solución, por tanto, el crudo Hamaca es más estable que el crudo Furrial. Pero en ausencia de tales fracciones, los asfaltenos Ha al no ser estabilizados por ningún ente tienden a flocular antes que los asfaltenos Fu, los cuales presentan el mismo comportamiento de floculación tanto en presencia como en ausencia de sus saturados y sus resinas.

Los resultados indican la importancia de considerar al crudo como un todo y no sólo a la fracción de asfaltenos, ya que los otros componentes del crudo, específicamente las resinas y los saturados, ejercen un efecto significativo en el comportamiento frente a la floculación de los asfaltenos.

A fin de entender el comportamiento de la fracción de saturados como estabilizante de la floculación de asfaltenos, se procedió a ahondar en las características estructurales de estas fracciones por medio de análisis de espectroscopia de Infrarrojo, ya que se podría pensar que los saturados que permiten retardar la floculación de asfaltenos, presentan funcionalidades tipo ácidos carboxílicos y que estabilizan a los asfaltenos de manera similar a los ácidos grasos, los cuales se adsorben por su fracción polar sobre los asfaltenos y ejercen de esta manera un efecto estérico que impide la interacción con otras moléculas de asfaltenos, manteniéndolos así dispersos en solución. A continuación las figuras I-14 y I-15, presentan los espectros de infrarrojo para los saturados del crudo estable Cerro Negro y los saturados del crudo inestable Furrial, respectivamente, los espectros de infrarrojo de las otras fracciones de saturados se presentan en el apéndice, figuras I-20 a I-22.

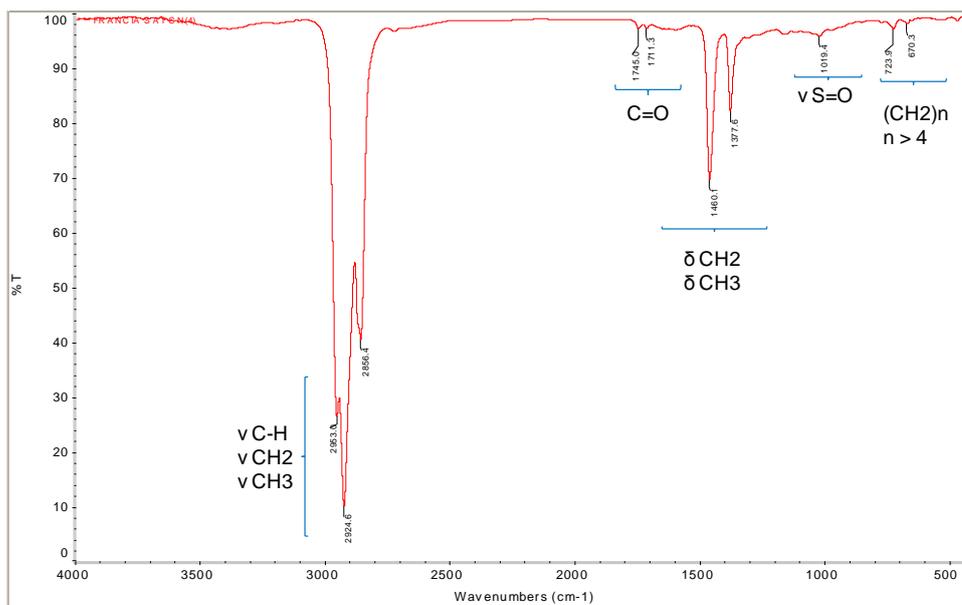


Figura I-14. Espectro de infrarrojo para la fracción de saturados del crudo Cerro Negro.

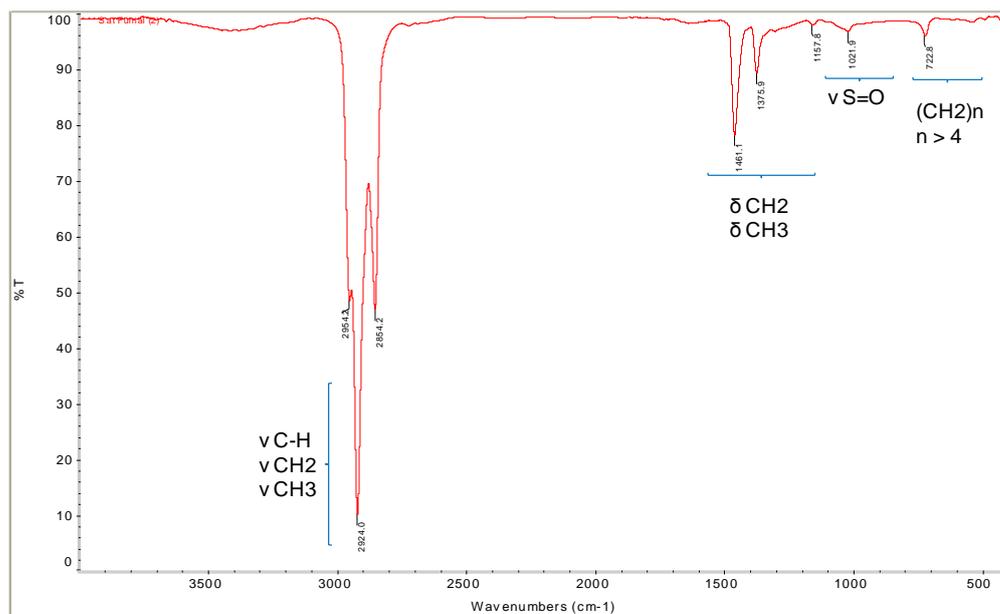


Figura I-15. Espectro de infrarrojo para la fracción de saturados del crudo Furrilal.

Ambos espectros, tanto los saturados del crudo estable, figura I-28, como los saturados del crudo inestable, figura I-29, muestran las frecuencias de vibración típicas de los hidrocarburos, las cuales pueden clasificarse de la siguiente manera:

- Estiramiento de los enlaces C-H de los grupos alquílicos entre 2800-3000 cm^{-1} .
- Deformación de los enlaces C-H correspondiente a los grupos metil (-CH₃) y metilenos (-CH₂-) entre 1376 y 1460 cm^{-1} , respectivamente.
- El pico a 722 cm^{-1} indica la presencia de grupos con largas cadenas alquílicas, (CH₂)_n, n>4.
- La banda alrededor de 1020 cm^{-1} indica la presencia de grupos sulfóxidos.

Como se puede apreciar, los espectros no muestran ninguna señal asociada a funcionalidades del tipo ácidas excepto el espectro de infrarrojo de los saturados Cerro Negro, el cual exhibe una pequeña señal alrededor de 1700 cm^{-1} asociada a carbonilos del tipo carboxílico, ausente en los espectros de las otras fracciones de saturados estudiadas, tan pequeña que podría ser atribuida

a una contaminación del fondo. De esta manera, queda descartada la posibilidad que el efecto estabilizante que ejerce esta fracción del crudo en la floculación de los asfaltenos se deba a interacciones polares a través de funcionalidades ácidas del tipo carboxílicas con los otros componentes, resinas y asfaltenos, fundamentalmente. En base a estos resultados podría pensarse que los saturados de crudos estables establecen interacciones del tipo van der Waals con los asfaltenos y las resinas, formando así una capa de estabilización estérica que impide la interacción entre partículas de asfalto para formar agregados de mayor tamaño.

Los resultados obtenidos en este capítulo de trabajo permiten concluir que las resinas no son las únicas responsables de mantener a los asfaltenos dispersos en solución, tal como lo indica el modelo coloidal hasta ahora muy empleado para explicar el comportamiento del crudo. Los resultados apuntan a que el crudo es una dispersión coloidal liofílica, en la cual los asfaltenos se encuentran solvatados por el medio que los rodea, inclusive la fracción de saturados si ésta es rica en cicloparafinas.

De hecho, podría decirse que la estabilidad del crudo Hamaca, por ejemplo, se debe a que la fracción de hidrocarburos saturados, la cual es rica en cicloparafinas, interactúa efectivamente con sus asfaltenos los cuales se han reportado que son más nafténicos que aromáticos, por tanto resulta mucho más difícil romper el equilibrio de este sistema. De hecho, al añadir n-alcano como agente precipitante, se requerirán grandes cantidades del mismo para que tenga lugar la separación de fase, debido a que sus saturados son más cíclicos que lineales. Por ende, esto se puede ver como un compromiso entre dos tipos de interacciones: la interacción asfalto-saturado y la interacción saturado-agente precipitante.

Desde este punto de vista, al analizar el comportamiento de los crudos inestables, por ejemplo Furrial, podría decirse que su elevada tendencia hacia la precipitación se deba a que sus asfaltenos no son efectivamente solvatados por el medio que los rodea. Si lo analizamos en función de la fracción de saturados, resulta claro que sus asfaltenos, los cuales son muy aromáticos y condensados, no interaccionan efectivamente con los saturados ya que estos

son ricos en parafinas lineales, por tanto, la interacción entre los saturados con el agente precipitante predomina y la separación de fase tiene lugar más rápidamente.

Es importante acotar que con lo discutido hasta ahora no se pretende excluir la participación de las resinas en el proceso de separación de fase, sino por el contrario hacer notar que es importante considerar a todos los constituyentes del crudo cuando se pretende evaluar la estabilidad del sistema, ya que todas participan de alguna u otra manera en el fenómeno.

Se debe considerar el fenómeno de estabilidad coloidal de asfaltenos en el crudo como una participación de todos los componentes, ya que también podría pensarse que ésta dependa del balance de interacciones entre saturados, resinas y asfaltenos, si se considera desde el punto de vista del modelo coloidal, específicamente, del balance liofílico – liofóbico que tengan las resinas. Consecuentemente, la estabilidad de un crudo dependerá de cuan efectiva sea la interacción asfalteno – resina respecto a la interacción resina – saturado, siendo los resultados dispersión o separación de fase, respectivamente. Es decir, la separación de las resinas del coloide asfáltico y su consecuente precipitación, va a depender de la predominancia de la interacción entre la porción liofílica o apolar de las resinas con los saturados sobre la interacción entre la porción polar de las resinas con los asfaltenos.

En términos generales, lo que se puede concluir es que los saturados ayudan a las resinas a mantener a los asfaltenos dispersos en solución, ya que al interaccionar vía van der Waals con las resinas, permiten que el efecto estérico ejercido por éstas impida la interacción entre moléculas de asfaltenos para formar agregados de gran tamaño, por lo que se obtiene una estabilización adicional a la que se logra individualmente por las resinas.

Ya sea que el fenómeno de precipitación se considere desde el punto de vista del modelo termodinámico o según el modelo coloidal, lo importante es tener en mente que en el fenómeno de precipitación de asfaltenos está involucrada una contribución multifactorial, por tanto, no es suficiente con evaluar las interacciones entre resinas y asfaltenos, sino que las interacciones con las

demás fracciones del crudo, en particular la fracción de saturados, son importantes ya que las mismas también participan en el proceso.

I.6.- CONCLUSIONES

1. Las muestras de asfaltenos no necesariamente presentan el mismo comportamiento de floculación que los crudos de los cuales provienen, ya que los maltenos actúan como sus dispersantes en el medio y su efectividad varía de un crudo a otro.
2. Crudos estables presentan mayor cantidad de resinas y asfaltenos, así como menor concentración de hidrocarburos saturados que los crudos inestables. Sin embargo, el contenido de hidrocarburos aromáticos no varía apreciablemente de un crudo a otro, siendo independiente de la estabilidad del crudo.
3. La relación entre las fracciones saturados/asfaltenos puede emplearse como parámetro comparativo de estabilidad de crudos para establecer de manera cualitativa la tendencia hacia la floculación de sus asfaltenos. Altas relaciones saturados/asfaltenos están asociadas a crudos que presentan problemas de floculación y por ende baja estabilidad.
4. La caracterización composicional de las fracciones de saturados mostró que crudos estables son ricos en di- y tri- cicloparafinas, presentando relaciones H/C de 1,84; mientras que los saturados de crudos inestables están constituidos principalmente de parafinas lineales y/o ramificadas con distribución de n-alcanos de n-C₁₇ a n-C₃₈ y mayor relación H/C; alrededor de 1,96.
5. La fracción de aromáticos de los crudos estudiados, independientemente de su estabilidad, están constituidas principalmente por compuestos monoaromáticos.
6. El fenómeno de estabilidad coloidal de asfaltenos en el crudo es un proceso multifactorial que involucra la participación de todos sus componentes, y que depende, específicamente, del balance de interacciones entre saturados, resinas y asfaltenos, ya que los saturados ejercen un efecto significativo en el proceso.

CONCLUSIONES

1. Les asphaltènes extraits d'un brut n'ont pas nécessairement le même comportement au regard de la floculation que le brut lui-même. En effet les maltènes qui agissent comme leur dispersants ont une efficacité qui varie d'un brut à l'autre.
2. Les bruts stables présentent des teneurs en asphaltènes et en résines supérieures à celles observées dans des bruts instables mais une plus faible concentration en hydrocarbures saturés. Cependant, tous les bruts étudiés exhibent une concentration en aromatiques quasiment constante. La présence de ces composés est donc indépendante de la stabilité du brut.
3. La relation entre les fractions saturées et celles d'asphaltènes peut être utilisée comme point comparatif de la stabilité de bruts afin d'établir qualitativement la tendance à flocculer des asphaltènes. En effet, un rapport H/C élevé, est associé à des bruts présentant des problèmes de floculation et donc ayant une stabilité faible.
4. La caractérisation analytique de la fraction saturée a montré que les bruts stables sont riches en di et tricyclic paraffines et que cette fraction a une relation atomique H/C de 1,84. A l'inverse, la fraction saturée des bruts instables se compose principalement de paraffines linéaires et ramifiées avec une distribution de n-alcanes ($n\text{-C}_{17}$ à $n\text{-C}_{38}$) et présente un rapport atomique H/C d'environ 1,96.
5. La fraction aromatique des bruts étudiés (stable ou instable) est principalement composée de molécules monoaromatiques.
6. La stabilité colloïdale des asphaltènes est un processus multifactoriel. Elle implique la participation de tous les composants (saturées, résines et asphaltènes).

I.7.- BIBLIOGRAFÍA

1. Mullins, O. y Sheu, E. "Asphaltenes: Fundamentals and Applications". Plenum Press, N. Y., 1995, 111-117.
2. Calles, J., Dufour, J., Marugán, J., Peña, J., Giménez, R y Merino-García, D. "Properties of Asphaltenes Precipitated with Different n-Alkanes. A Study to Assess the Most Representative Species for Modeling". Energy & Fuels, 2008, 22, 763-769.
3. Speight, J. "The chemical and physical structure of petroleum: effects on recovery operations". Journal of Petroleum Science and Engineering, 1999, 22, 3-15.
4. Merdignac, I. y Esinat, D. "Physicochemical Characterization of Petroleum Fractions: the State of the Art". Oil & Gas Science and Technology, 2007, Vol. 62, Nº 1, 7-32.
5. Mullins, O. y Sheu, E. "Structures and Dynamics of Asphaltenes". Plenum Press, N. Y., 1998, 147-158.
6. Gawrys, K., Blankenship, G. y Kilpatrick, P. "On the Distribution of Chemical Properties and Aggregation of Solubility Fractions in Asphaltenes". Energy & Fuels, 2006, 20, 705-714.
7. Speight, J. "Petroleum Asphaltenes Part 2. The Effect of Asphaltenes and Resin Constituents on Recovery and Refining Processes". Oil & Gas Science and Technology, 2004, Vol. 59, Nº 5, 467-477.
8. Pina, A., Mougin, P. y Béhar, E. "Characterization of Asphaltenes and Modelling of Flocculation: State of the Art". Oil & Gas Science and Technology, 2006, Vol. 61, Nº 3, 319-343.
9. Juyal, P., Merino-García, D. y Andersen, S. "Effect on Molecular Interactions of Chemical Alteration of Petroleum Asphaltenes. I". Energy & Fuels, 2005, 19, 1272-1281.
10. Alayon, M. Módulo de enseñanza en fenómenos interfaciales "Asfaltenos Ocurrencia y Floculación". Cuaderno Firp S369-pp. ULA. Mérida, Venezuela. 2004.
11. Murgich, J. "Molecular Simulation and the Aggregation of the Heavy Fractions in Crude Oils". Molecular Simulation, 2003, Vol. 29, 6-7.

12. Ignasiak, T. y Strausz, O.P. (2002). "The molecular structure of Athabasca Asphaltene. Cleavage of the Carbon-Sulfur bonds by radical ion electron transfer reactions". *Journal Organic Chemistry*, 42, 312.
13. Ali, F., Ghaloum, N. y Hauser A. (2006). "Structure representation of asphaltene GPC fractions derived from Kuwaiti residual oils". *Energy & Fuels*, 20,231-238.
14. Ranaudo M. A. "Estudio de agregación de asfaltenos, participación de las resinas en el estado coloidal". Trabajo de Ascenso, Facultad de Ciencias, UCV, 2006.
15. Navarro L. "Separation and Characterization of Resins and Asphaltenes from Castilla Crude Oil. Evaluation of its Molecular Interaction". *Ciencia, Tecnología y Futuro*, 2004, 2, (5), 53-68.
16. Aguilera, B., Herdes, C., Murgich, J. y Muller, A. (2006). "Mesoscopic Simulation of Aggregation of Asphaltene and Resin Molecules in Crude Oils". *Energy & Fuels*, 20, 327-338.
17. Pfeiffer, J. P. y Saal, R. N. "Asphaltic bitumen as colloid system". *Journal of Physical Chemistry*, 1940, 44, 139-148.
18. Pereira, J., López, I., Salas, R., Silva, F., Fernández, C., Urbina, C. y López, J. (2007). "Resins: The Molecules Responsible for the Stability/Inestability Phenomena of Asphaltenes". *Energy & Fuels*, 21, 1317-1321.
19. Laux, H., Rahimian, I. y Butz, T. (1997). Thermodynamics and mechanism of stabilization and precipitation of petroleum colloids, *Fuel Processing Technology*, 53, 69-79.
20. Ocanto, O., Marcano, F., Castillo, J., Fernández, A., Caetano, M., Chirinos, J. y Ranaudo, M. "Influence of Experimental Parameters on the Determination of Asphaltenes Flocculation Onset by the Titration Method". *Energy & Fuels*, 2009, 23, 3039-3044.
21. León, O., E., Rogel, E., Espidel y Torres, G. (2000). "Asphaltenes: Structural Characterization, Self-Association, and Stability Behavior". *Energy & Fuels*, 14, 6-10.
22. Hussam, H. I. y Raphael, O. I. (2004). "Interrelationships between Asphaltene Precipitation Inhibitor Effectiveness, Asphatenes Characteristics, and Precipitation Behavior turing n-Heptano (Light Paraffin Hydrocarbon) Induced Asphaltene Precipitation". *Energy & Fuels*, 18, 1038-1048.

23. Hussam, H. I. y Raphael, O. I. (2004). "Correlations of Characteristics of Saskatchewan Crude Oils/Asphaltenes with Their Asphaltenes Precipitation Behavior and Inhibition Mechanisms: Differences between CO₂ and n-Heptane Induced Asphaltene Precipitation". *Energy & Fuels*, 18, 1354-1369.
24. Reyes, A. "Estudio de la dinámica de floculación de asfaltenos". Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ciencias, UCV. 2002.
25. Dufour, J., Calles, J., Marugán, J., Giménez-Aguirre, R., Peña, J. y Merino-García, D. "Influence of Hydrocarbon Distribution in Crude Oil and Residues on Asphaltene Stability". *Energy & Fuels*, 2010, 24, 2281-2286.
26. Merino-Garcia, D., Shaw, J., Carrier, H., Yarranton, H. y Goual, L. "Petrophase 2009 Panel Discussion on Standardization of Petroleum Fractions". *Energy & Fuels*, 2010, 24, 2175-2177.
27. ASTM IP143. Standard test method for determination of asphaltenes (heptane insoluble) in crude petroleum and petroleum products. London, 2000.
28. Rogel, E., León, O., Contreras, E., Carbognani, L., Torres, G., Espidel, J. y Zambrano, A. "Assessment of Asphaltene Stability in Crude Oils Using Conventional Techniques". *Energy & Fuels*, 2003, 17, 1583-1590.
29. López, L. y Lo Monaco, S. "Geochemical implications of trace elements and sulfur in the saturate, aromatic and resin fractions of crude oil from the Mara and Mara Oeste fields, Venezuela". *Fuel*, 2004, 83, 365-374.
30. López, L., Lo Monaco, S., Espinoza, A. y Blanco, A. "Distribución de Vanadio, Níquel y Azufre en crudos y asfaltenos de los campos de Mara y Mara Oeste del Lago de Maracaibo, Venezuela". *Interciencia*, 1991, Vol. 16, N° 6, 333-342.
31. Peña, D. "Estudio del papel de las resinas como inhibidores de la floculación de asfaltenos". Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ciencias, UCV. 2007.
32. Medina, J. "Estudio del efecto de resinas I y II como estabilizantes de asfaltenos en solución". Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ciencias, UCV. 2009.

I.8.- APÉNDICE

Tabla I-11. Índices de estabilidad de crudos calculados a partir de la composición SARA.

CRUDO	RES/ASF	(RES+ARO)/ (SAT+ASF)	SAT/ASF
HAMACA	3,3	2,1	1,5
CERRO NEGRO	4,0	2,4	1,8
BOSCAN	2,7	2,9	0,8
DM-153	3,6	2,7	1,1
FURRIAL	3,1	0,7	13,4
MONAGAS	2,7	0,7	8,8

Abundance

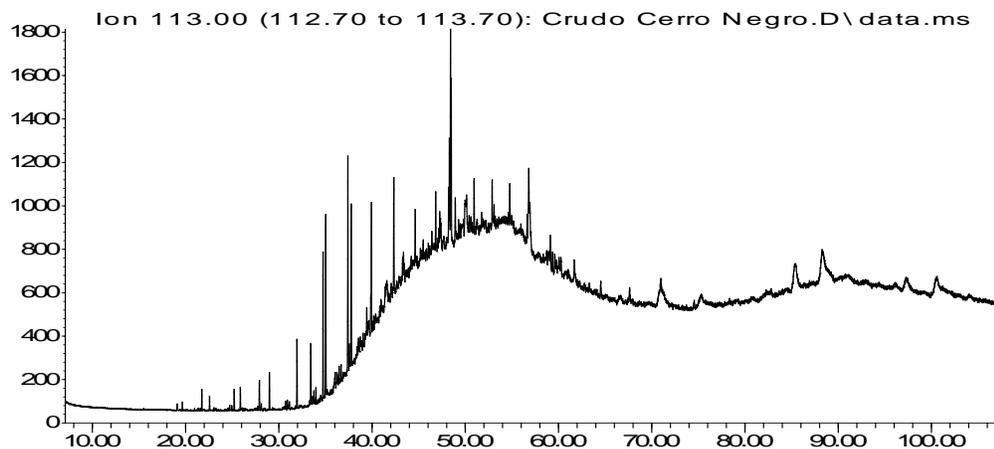


Figura I-16. Distribución de n-alcanos para el crudo Cerro Negro.

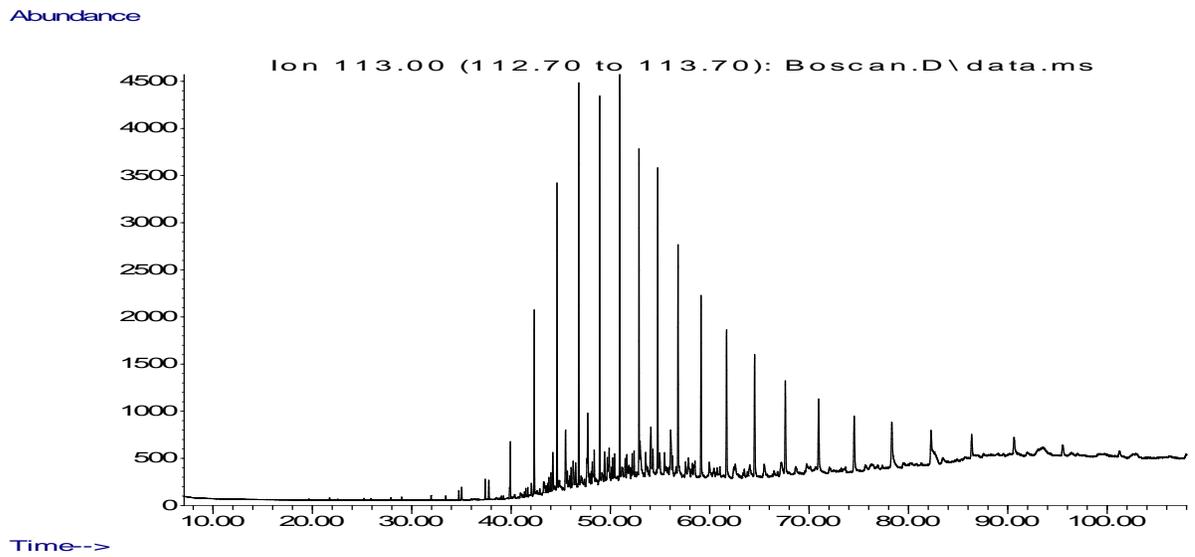


Figura I-17. Distribución de n-alcanos para el crudo Boscan.

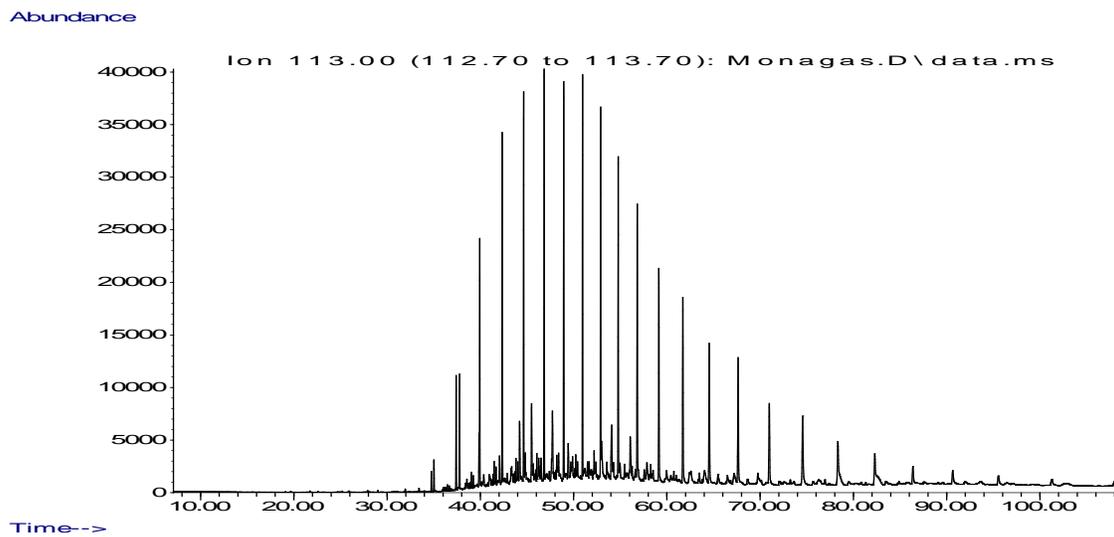


Figura I-18. Distribución de n-alcanos para el crudo Monagas.

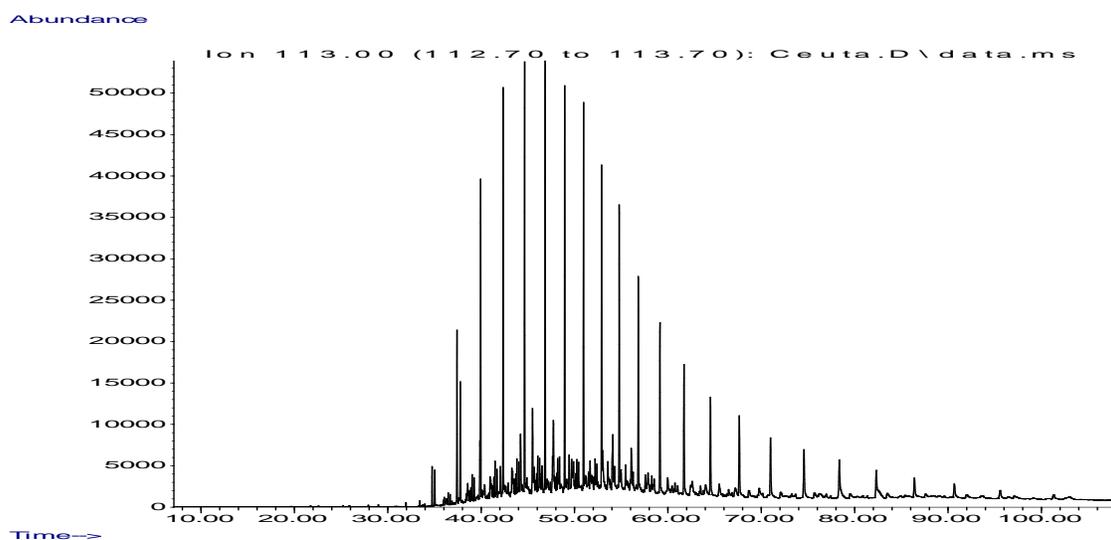


Figura I-19. Distribución de n-alcenos para el crudo Ceuta.

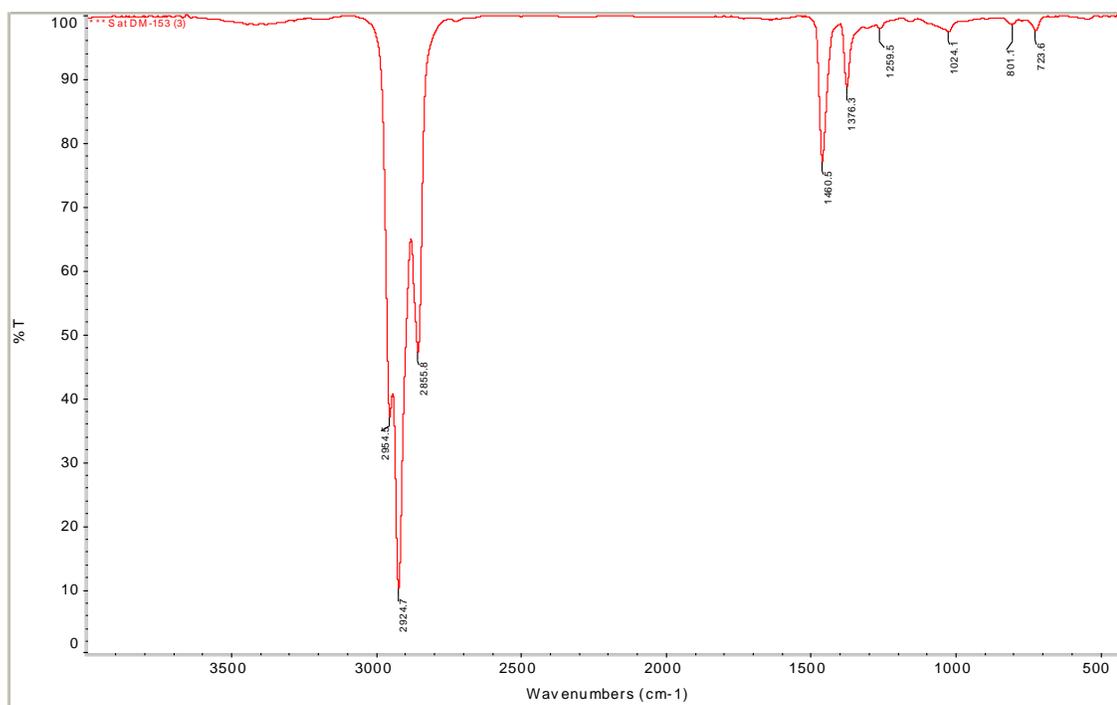


Figura I-20. Espectro de infrarrojo para la fracción de saturados del crudo DM-153.

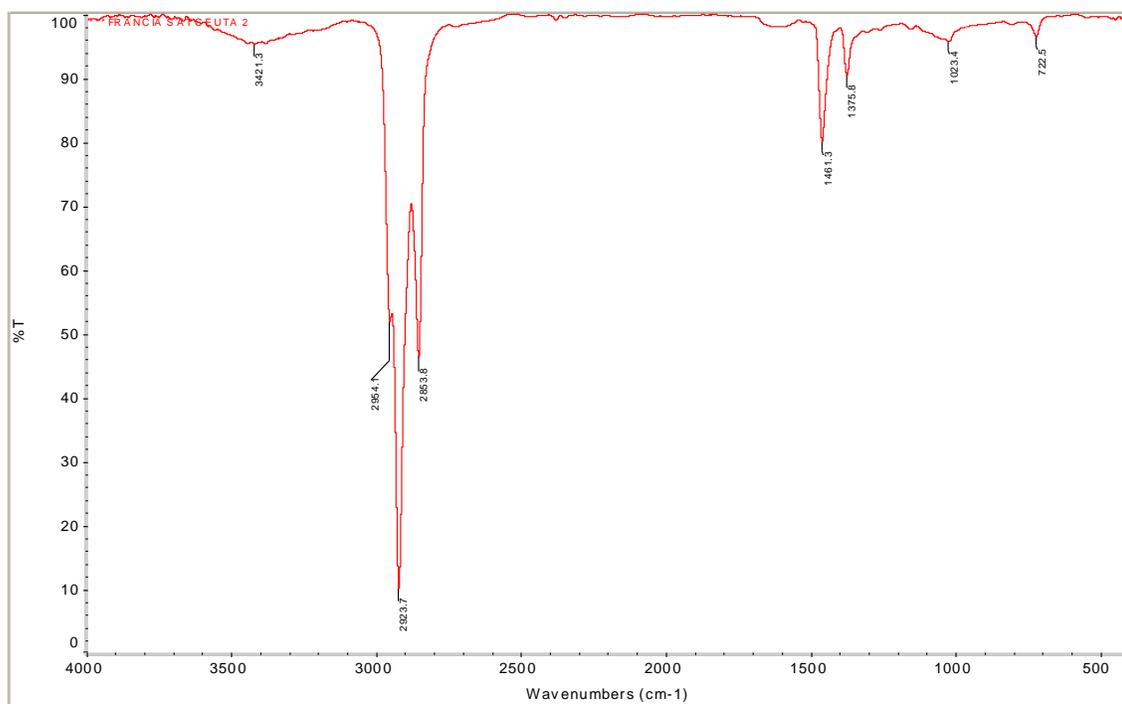


Figura I-21. Espectro de infrarrojo para la fracción de saturados del crudo Ceuta.

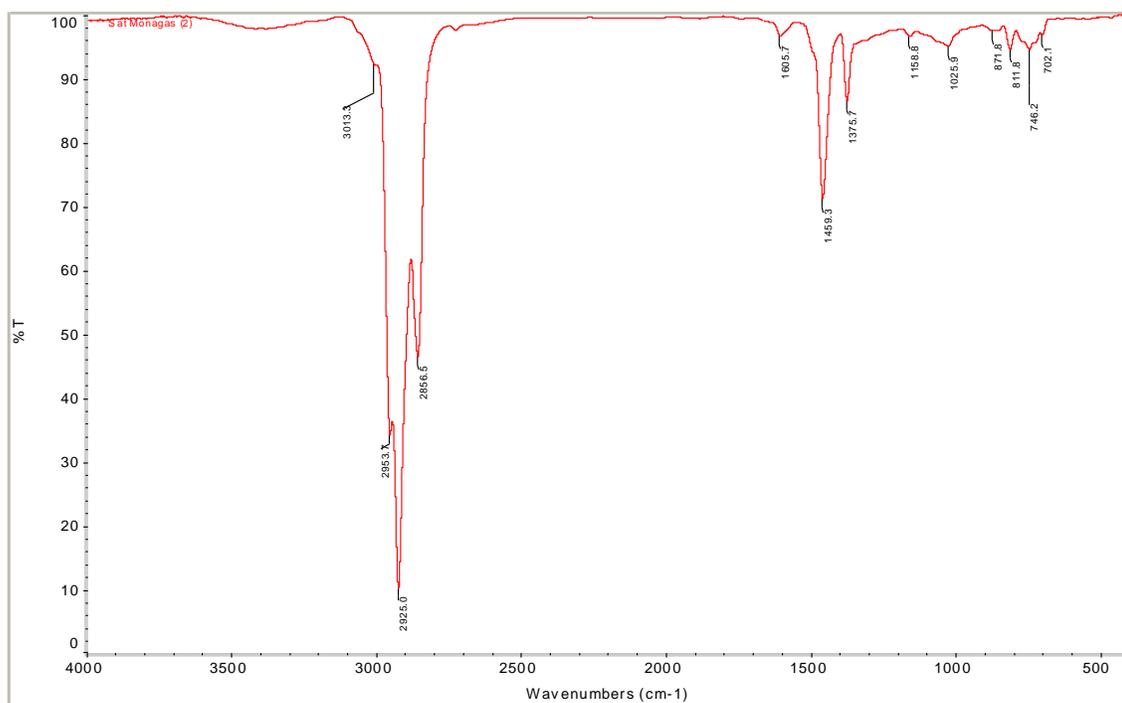


Figura I-22. Espectro de infrarrojo para la fracción de saturados del crudo Monagas.

CAPÍTULO II
DISTRIBUCIÓN DE Ni Y V EN LAS FRACCIONES A1 Y A2 EN
CRUDOS VENEZOLANOS ESTABLES E INESTABLES

RESUMEN

Los asfaltenos son una mezcla compleja de compuestos que constituyen la fase coloidal del crudo. Dos fracciones, A1 y A2, han sido aisladas de ellos. A1 corresponde a la fracción mayoritaria y es prácticamente insoluble en tolueno, mientras que A2 presenta una solubilidad en tolueno similar a la de los asfaltenos originales. Estudios sobre estructura molecular, distribución de compuestos orgánicos, y contenido de metales pueden ayudar a entender mejor el comportamiento químico de estas dos fracciones. En este sentido, la concentración de V y Ni, y el análisis elemental (C, H, N y S) se determinó tanto en asfaltenos como en A1 y A2. Las muestras fueron analizadas empleando la espectroscopia de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado y análisis orgánico elemental. Los resultados muestran que la fracción A1 presenta mayor concentración de V y Ni que la fracción A2, en crudos estables e inestables. Estos resultados pueden explicarse por medio de fuertes interacciones, tales como enlaces covalentes entre las petroporfirinas y las moléculas de asfaltenos. La relación $V/V+Ni$ sugiere diferencias en la distribución de los compuestos organometálicos entre A1 y A2. Finalmente, relaciones del análisis elemental orgánico sugieren variaciones en el carácter aromático de ambas fracciones asfálticas.

RÉSUMÉ

Les asphaltènes sont un mélange complexe de composés qui forment la phase colloïdale du brut. Deux sous fractions, A1 et A2, ont été isolées en complément des fractions classiques saturées, résines et asphaltènes. La sous fraction A1, qui correspond à la fraction majoritaire en masse, est pratiquement insoluble dans le toluène, tandis que la sous fraction A2 a une solubilité semblable à celle des asphaltènes dans le toluène. Les études de la structure moléculaire, de la distribution des composés organiques et des métaux peuvent nous aider à mieux comprendre le comportement chimique de ces deux fractions. Ainsi, nous avons choisi de nous intéresser plus particulièrement à la teneur en V et Ni, et aux analyses élémentaires C, H, N et S des asphaltènes et de leurs sous fractions. Les échantillons ont été analysés par spectroscopie d'émission atomique avec plasma inductif couplé (Thermo Jarrel Ash, IRIS HR) et par analyse élémentaire (Thermo Scientific, Flash EA 1112). Les données expérimentales établissent que la fraction A1 a une concentration en V et en Ni supérieure à celle de la fraction A2, quelque soit la stabilité des bruts (stables et instables). Nous interprétons ces données comme l'illustration d'interactions fortes, telles que des liaisons covalentes entre pétroporphyrines et les molécules d'asphaltènes. La relation $V/V + Ni$ indique des différences dans la distribution des composés organométalliques entre les sous fractions A1 et A2. Enfin, les résultats obtenus en analyse élémentaire organique mettent en évidence des différences dans le caractère aromatique des deux sous fractions d'asphaltènes, A2 étant moins aromatique qu'A1.

.

.

II.1.- INTRODUCCIÓN

Los asfaltenos se definen en términos de su solubilidad como la fracción que precipita cuando un exceso de parafina de bajo peso molecular, tal como n-heptano, se adiciona al crudo.¹ Los asfaltenos presentan una composición molecular realmente compleja constituyendo la porción más pesada, polar y aromática del crudo. Presentan compuestos heterocíclicos de N, S, O, y metales,²⁻⁴ siendo Ni y V son elementos más abundantes, con niveles de concentración de mg/Kg, que están presentes como ligandos mixtos tetradentados, complejos humatos, y especies complejas organometálicas del tipo tetrapirrol.^{4,5}

Recientemente, se planteó que los compuestos metaloporfirínicos junto con las parafinas, los radicales libres, y los compuestos tipo resinas pueden ser atrapados en el coloide asfáltico en una estructura formada por grupos de las dos fracciones asfálticas.^{3,6} Acevedo y colaboradores, muestran evidencia de dos fracciones de asfaltenos con el método del paranitrofenol (PNF).⁷ La primera fracción, llamada A1, tiene una baja solubilidad en tolueno a temperatura ambiente ($\leq 0,1$ g/L) y masa molar alrededor de 2600 g/mol.^{7,8} La segunda, llamada A2, muestra una solubilidad similar a los asfaltenos en el tolueno (≥ 50 g/L) y masa molar cercana a los 1000 g/L.⁹ Las moléculas de A1 y A2 forman el coloide asfáltico en el crudo, siendo A1 el centro coloidal y las moléculas de A2 se ubican en la periferia.¹⁰ De acuerdo con este modelo, los compuestos atrapados pueden ser muy difíciles de remover de los asfaltenos una vez que estos son separados del crudo.^{6,11}

Este capítulo se enfoca en la determinación de Ni y V en asfaltenos y en las fracciones A1 y A2 de crudos estables e inestables. Adicionalmente, se determina la concentración de H, C, N, y S. El objetivo es obtener información de la distribución y variedad de compuestos de Ni y V atrapados en las fracciones A1 y A2 usando un balance de masas elemental y la relación V/Ni. Esta información puede ser útil para explicar las interacciones (van der Waals o enlace covalente) presentadas por las porfirinas de Ni y V con los asfaltenos en el crudo.

II.2.- REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

II.2.1.- ESTRUCTURA DE LOS ASFALTENOS

Algunas de las grandes controversias que se encuentran en la literatura surgen de la insistencia de algunos investigadores en asignar a la fracción de asfaltenos una estructura única promedio, sobreestimando el hecho que el crudo es un producto natural. Resulta claro de muchas investigaciones recientes, que la fracción asfáltica del crudo está muy lejos de estar bien caracterizada, en ella pueden encontrarse especies de bajo peso molecular y otras de muy alto peso molecular como consecuencia de su combinación. Aún propiedades aparentemente simples tales como el peso molecular de los asfaltenos no se ha determinado de manera definitiva, debido a que moléculas individuales de asfaltenos y resinas pueden formar fuertes agregados, los cuales son confundidos algunas veces como si se tratara de una sola molécula.¹² Además, las técnicas empleadas para la determinación de este parámetro son dependientes del solvente empleado, la temperatura, la concentración, entre otras.

Los asfaltenos son definidos como la porción del crudo insoluble en n-alcanos como n-heptano o n-pentano, pero solubles en solventes aromáticos tales como benceno, tolueno y tetrahidrofurano.¹

Varias técnicas espectroscópicas se han empleado para la caracterización de asfaltenos, entre ellas se encuentra la espectroscopia de resonancia magnética nuclear de ^{13}C , la cual provee información sobre los diferentes tipos de enlace de átomos de carbono presentes en la molécula, aromáticos o parafínicos, lo cual es útil para la determinación de la aromaticidad. Similarmente, la resonancia magnética de protones se utiliza para evaluar la presencia de diferentes tipos de hidrógenos. Por medio de esta técnica es posible distinguir entre hidrógenos en enlaces aromáticos, nafténicos, metilénicos y metílicos.^{13,14} La espectroscopia de infrarrojo por su parte, ha proporcionado información importante concerniente a las funcionalidades químicas presentes en asfaltenos y otros productos del petróleo,

entre ellas, funcionalidades carboxílicas, fenólicas, cetónicas y éster. Además, la presencia de enlaces de hidrógeno también se demostró por medio de esta técnica.^{4,14}

A fin de establecer de manera precisa la estructura asfáltica, muchos trabajos se han llevado a cabo con la intención de investigar la localización de heteroátomos y su efecto sobre la polaridad, el carácter ácido-base y por ende, las propiedades de solubilidad de esta fracción y su correspondencia con su comportamiento fisicoquímico.

A partir de resultados obtenidos empleando estas técnicas, se concluye que los asfaltenos son compuestos polidispersos en composición química, con una relación atómica H/C que varía entre 0,7 y 1,3; y un contenido de N, S, y O de unos pocos porcentajes en peso. Los estudios de espectroscopia infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR) han mostrado que el azufre se encuentra uniformemente distribuido entre las fracciones ácida, básica y neutra de los asfaltenos. (XANES) revela que el azufre existe predominantemente como heterociclos tiofénicos y grupos sulfídicos. Los grupos tiofénicos son sólo ligeramente polares y probablemente no contribuyen a las asociaciones intermoleculares, tales como puentes de hidrógeno. Los estudios XANES también han indicado la presencia de pequeñas cantidades de sulfóxidos en asfaltenos obtenidos de crudos degradados o parcialmente oxidados.^{4,13-15} Esta última afirmación indica que el origen del crudo y los procesos secundarios en el yacimiento, también están relacionados con las características estructurales que presenta esta fracción.

A diferencia de los asfaltenos que presentan en su estructura átomos de azufre, los que contienen oxígeno y nitrógeno son, generalmente, polares y capaces de participar en asociaciones intermoleculares fuertes. Por ejemplo, las espectroscopias de FT-IR y XANES revelan diversos grupos funcionales, tales como ácidos carboxílicos, carbonilos, fenoles, pirroles, y piridinas, que son capaces de participar en interacciones fuertes tipo dipolo – dipolo y puentes de hidrógeno.^{4,13-15}

Grupos funcionales que contienen nitrógeno han mostrado tener naturaleza básica, ya que se encuentran en forma de aminas alifáticas y aromáticas, particularmente, aminas primarias y derivados piridínicos, y de naturaleza neutra, como amidas y nitrógenos porfirínicos, principalmente. La aplicación de espectroscopia XANES para el estudio de asfaltenos ha conducido a la conclusión que una gran proporción del nitrógeno presente se encuentra en forma aromática, más como pirroles que en la forma piridínica. El oxígeno se encuentra presente predominantemente en la forma de grupos funcionales acídicos (ácidos carboxílicos y fenoles) y en menor proporción como grupos funcionales tipo cetónicos y derivados condensados tales como furano.^{4,13,15}

Se ha mostrado que varios metales (principalmente, Ni, V, Fe, Al, Na, Ca, y Mg) se acumulan en la fracción de asfaltenos del crudo, típicamente en concentraciones menores al 1% (w/w).¹⁶ Vanadio y níquel son generalmente los metales trazas más abundantes, presentes como complejos quelatos porfirínicos, los cuales intervienen negativamente en los procesos de mejoramiento de crudos pesados ya que envenenan los catalizadores.^{4,5,16}

Todas las técnicas mencionadas permiten elucidar parámetros estructurales simples, los cuales pueden ser usados para proponer moléculas promedio de asfaltenos. Para este propósito se han empleado softwares complejos que permiten la obtención de una aproximación multidimensional. La dificultad de estas investigaciones radica en la conexión entre bloques de moléculas, por ejemplo anillos aromáticos polinucleares o nafténicos, y dónde ubicar funcionalidades particulares detectadas por los métodos espectroscópicos. La estructura promedio obtenida puede ser distinta a las reales. No obstante, esos trabajos han generado modelos moleculares útiles para entender la evolución química de estas macromoléculas al ser sometidas a diferentes procesos geológicos.

La estructura promedio de moléculas de asfaltenos puede describirse de una manera muy simple como anillos aromáticos polinucleares condensados conectados por cadenas alquílicas.¹⁷⁻¹⁹ De todos estos estudios, los asfaltenos pueden ser descritos mediante dos modelos promedio:

- El tipo continental, en el cual los asfaltenos se representan como una gran región central aromática.¹⁷⁻¹⁹
- El tipo archipiélago, donde los asfaltenos están constituidos por pequeñas regiones aromáticas conectadas entre sí por cadenas alquílicas.¹⁷⁻¹⁹

El elevado carácter aromático que exhiben estas estructuras, permite justificar su gran tendencia a asociarse entre sí y con otras especies presentes en el crudo, disminuyendo su solubilidad y promoviendo la formación de agregados.

En la configuración continental, las regiones aromáticas individuales pueden interaccionar y apilarse, de 4 o 5, para formar partículas independientes. Las interacciones involucradas son del tipo π - π entre estructuras aromáticas policondensadas y tipo puente de hidrógeno.¹⁷ El peso molecular estimado para tales partículas puede alcanzar 10000 g/mol con un radio de giro (R_g) de 20 Å. Finalmente, estas partículas pueden autoasociarse para formar agregados coloidales. Estos agregados varían en tamaño y su peso molecular puede variar en el rango de 10^4 a 10^5 g/mol ($R_g = 43$ Å).²⁰

En el modelo tipo archipiélago, las interacciones intermoleculares involucradas son similares a las descritas anteriormente para el modelo tipo continental. Sin embargo, diversas rotaciones de las cadenas alquílicas que conectan los entes aromáticos son necesarias para lograr una conformación óptima que permita las interacciones π - π entre los núcleos aromáticos. En este tipo de estructura, es posible que asociaciones intramoleculares tengan lugar¹⁷ y por tanto, la formación de agregados es más compleja.

II.2.2.- FRACCIONAMIENTO DE ASFALTENOS

El primer paso en la caracterización de asfaltenos consiste fundamentalmente en la determinación de su peso molecular. Varias técnicas se han aplicado para esta caracterización.^{21,22} Los valores de peso molecular reportados oscilan entre los 1000 D, obtenidos mediante técnicas ópticas como SAXS y los 300000 D, obtenidos por ultracentrifugación.^{23,24} Este amplio intervalo de pesos moleculares se debe fundamentalmente a la capacidad de agregación de los asfaltenos y a que la medida es dependiente de la técnica utilizada, por lo que resulta necesario optimizar las condiciones de análisis a fin de poder determinar el peso molecular de un monómero asfalténico, y no el de los agregados formados.

Una vía para facilitar el estudio de los asfaltenos consiste en dividir esta mezcla compleja en subfracciones. Varios procedimientos de fraccionamiento de asfaltenos se han diseñado a lo largo de los años. El método más común consiste en colocar en contacto a los asfaltenos con un solvente o mezcla de solventes que sean capaces de disolver una parte de la muestra y mantener a la otra insoluble, con lo cual se presenta una separación por diferencias estructurales.

En el año 2001, Gutiérrez y col.,⁷ reportaron el fraccionamiento de asfaltenos con p-nitrofenol (PNF) en solución de cumeno o tolueno, obteniendo un precipitado o fracción insoluble, denominada A1, y una fracción soluble, llamada A2. La característica más relevante de estas fracciones es la gran diferencia en solubilidad a temperatura ambiente. En solventes como tolueno, A2 presenta una solubilidad superior a 50g/L, mientras que A1 posee una solubilidad de tan sólo 90 mg/L, lo cual debe tener relación con diferencias estructurales de sus posibles moléculas.

En base a estos resultados, Acevedo,⁸ en el año 2004, propone un modelo para coloides de asfaltenos en tolueno constituido por estas dos fracciones. La fracción A1, la cual es insoluble y se encuentra en mayor proporción, y la fracción minoritaria llamada A2, que es soluble y que actúa como dispersante de A1. La capacidad de agregación de los asfaltenos como consecuencia de la fracción A1

es contrarrestada por la capacidad de la fracción A2 de penetrar y dispersar tales agregados, impidiendo un empaquetamiento eficiente y conduciendo así a una superficie porosa, que permite la entrada del solvente para dispersarlos en solución. Para que la floculación ocurra se requiere el abandono de la fracción A2 del coloide, y por tanto, la pérdida de solvente de su periferia.

En estudios más recientes,^{8-10,19} este autor reporta que los pesos moleculares de ambas fracciones son comparables entre sí, la relación H/C es ligeramente menor para A1 que para A2, mientras que los espectros de resonancia magnética nuclear y los resultados de análisis elemental no indicaron mayores diferencias en cuanto a aromaticidad o al contenido de heteroátomos, lo cual sugiere que las diferencias de solubilidad son debidas a diferencias estructurales. En las figuras II-1y II-2 se presentan las estructuras propuestas por Acevedo y colaboradores,⁸ para las fracciones A1 y A2 provenientes del crudo Furrial, respectivamente.

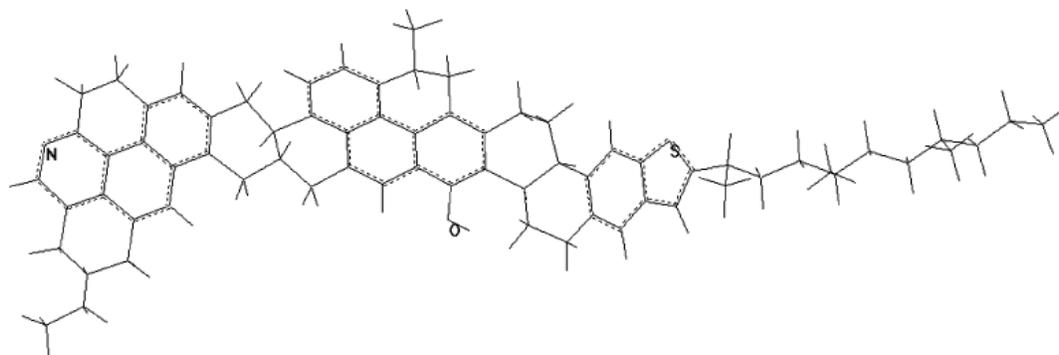


Figura II-1. Estructura propuesta para la fracción A1.⁸

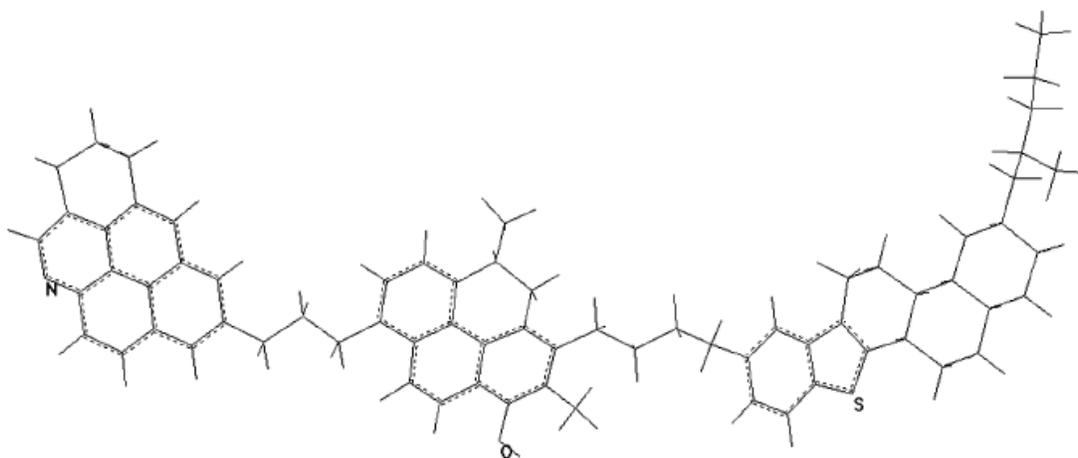


Figura II-2. Estructura propuesta para la fracción A2.⁸

Como se observa, la estructura propuesta para A1 es bastante plana y rígida lo que le permite la interacción con otras moléculas del mismo tipo mediante fuerzas del tipo van der Waals, favoreciendo la agregación y disminuyendo la penetración del solvente. Mientras que el modelo propuesto para A2 corresponde a una estructura más flexible que puede plegarse y adoptar varias conformaciones las cuales son energéticamente más estables,¹⁹ ver figura II-3, de tal manera que cuando estos confórmeros se aproximan entre sí, las interacciones intermoleculares son más limitadas y más débiles, disminuyendo la tendencia a la formación de agregados.

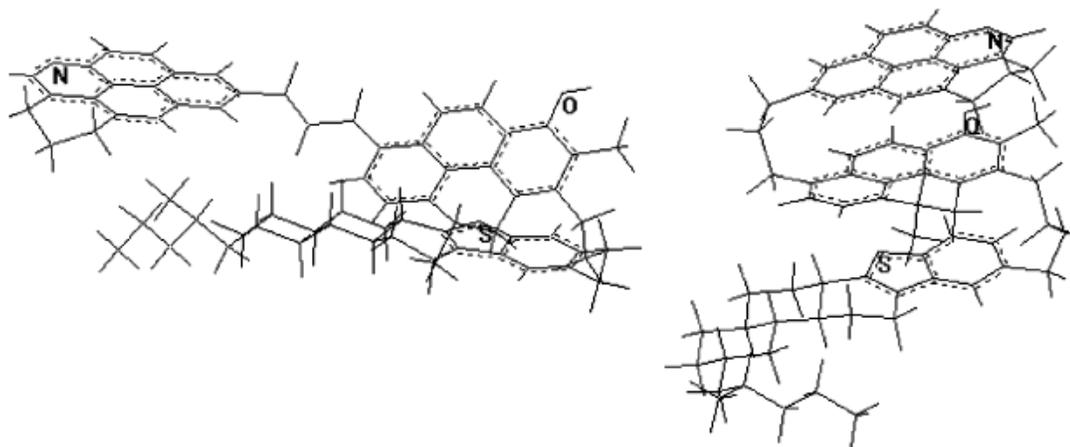


Figura II-3. Conformeros plegados de un modelo de asfaltenos con estructura tipo rosario, reportado para la fracción A₂.¹⁹

Esta flexibilidad y capacidad de plegamiento que presenta A₂ le permite atrapar moléculas en su interior formando complejos del tipo anfitrión-huésped como el que se presenta en la figura II-4.¹⁹ Lo cual es un fenómeno relevante y de gran impacto geoquímico debido a que la posible captura de compuestos organometálicos como las metaloporfirinas, permitiría explicar los inconvenientes que se presentan al extraer las porfirinas del crudo. Adicionalmente, estos compuestos atrapados podrían ser utilizados como posibles biomarcadores en el estudio de procesos de migración, madurez térmica y correlación crudo-crudo.⁶

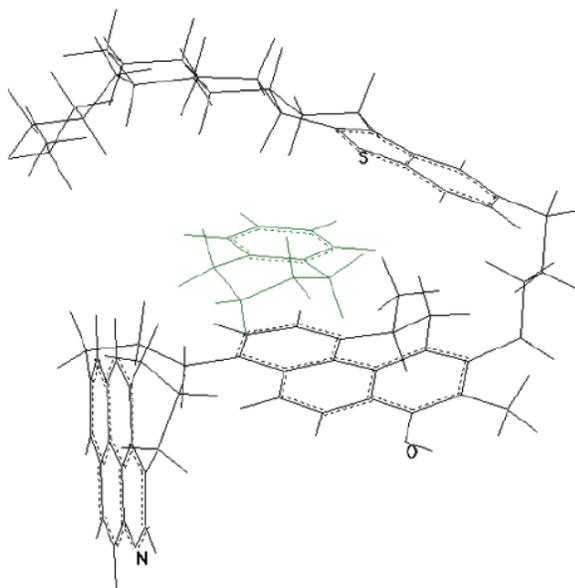


Figura II-4. Modelo del complejo anfitrión-huésped de la captura de moléculas.¹⁹

II.2.3.- METALES EN EL CRUDO

Los metales se encuentran en el crudo en niveles de concentración que van desde las partes por billón (ppb) en crudos livianos, hasta un rango de partes por millón (ppm) en crudos más pesados, siendo los más abundantes Ni y V, los cuales se encuentran en el rango de concentración de 10 y 1000 ppm.¹⁶

El interés en el contenido de metales presente en el crudo surge del efecto negativo que ejercen estos elementos ya que, se encuentran directamente relacionados con los procesos de envenenamiento de catalizadores, corrosión de equipos y emisión de partículas al medio ambiente. Todos estos inconvenientes han promovido el desarrollo de diversas técnicas y métodos analíticos para determinar la concentración de metales en el crudo, entre las cuales destacan la espectroscopia de absorción atómica con llama u horno de grafito, fluorescencia de rayos X y plasma inductivamente acoplado con espectrometría de emisión óptica.¹⁶

Estos metales, V y Ni, se encuentran en el crudo mayoritariamente como especies porfirínicas, las cuales son compuestos tetrapirrólicos derivados de la clorofila "A"

después de la pérdida del Mg^{+2} lábil y la subsecuente sustitución por Ni^{+2} y VO^{+2} , las más abundantes son las porfirinas de níquel y vanadio.^{11,25,26}

En el crudo, las especies metálicas presentes pueden formar fuertes asociaciones intermoleculares con los asfaltenos vía interacciones π - π ,¹¹ y pueden de esta manera quedar atrapados en los agregados asfálticos. En este sentido, resulta interesante estudiar el contenido de metales, específicamente V y Ni, presente en el crudo y sus fracciones A1 y A2, ya que la manera en que éstos se encuentren distribuidos puede tener relación con el comportamiento de solubilidad de las fracciones y con el mecanismo de agregación que presentan los asfaltenos.

II.3.- JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

Los estudios reportados en la literatura destacan la importancia de conocer la concentración de níquel y vanadio en el crudo debido a los problemas que estos metales ocasionan en la industria petrolera. Recientemente, se ha planteado la interrogante de cómo se encuentran distribuidos estos metales en las fracciones A1 y A2 de los asfaltenos, a fin de aportar datos en caracterización molecular, que puedan correlacionarse con la solubilidad y estabilidad de los asfaltenos en el crudo.

En este segundo capítulo se propone como objetivo general: Determinar la concentración de Ni y V en asfaltenos y sus fracciones A1 y A2, y su relación con las características estructurales de asfaltenos en crudos venezolanos de diferente estabilidad.

Para alcanzar el objetivo general, se propusieron los siguientes objetivos específicos:

1. Obtener asfaltenos a partir de crudos Venezolanos de diferente estabilidad operacional.
2. Fraccionar los asfaltenos en A1 y A2 mediante el método del p-nitrofenol.
3. Determinar el contenido de Ni y V en las fracciones A1 y A2 mediante, espectrometría de emisión óptica con plasma inductivamente acoplado.
4. Correlacionar la concentración de Ni y V en asfaltenos y sus fracciones A1 y A2 con su solubilidad y estabilidad de los crudos de procedencia.

II.4.- PARTE EXPERIMENTAL

II.4.1.- MUESTRAS

En este capítulo de trabajo se emplearon asfaltenos provenientes de los crudos venezolanos Hamaca, Cerro Negro, Boscan, Furrial, Ceuta y Monagas, cuyas características se muestran en la tabla I-1 del capítulo I. Las muestras de asfaltenos fueron obtenidas por precipitación con n-heptano, siguiendo el procedimiento descrito en la figura I-3 que se presenta en el capítulo I.

II.4.2.- REACTIVOS Y SOLVENTES

Los solventes utilizados para la obtención de los asfaltenos a partir de las muestras de crudo fueron: n-heptano y tolueno (Allied Signal. New Jersey. USA). Para la obtención de las fracciones A1 y A2 a partir de los asfaltenos se emplearon Cloroformo (Rielde de Haën. Seelze Alemania), cumeno (Acros Organic. Bélgica), p-nitrofenol (Rielde de Haën. Seelze Alemania) e hidróxido de sodio. En el tratamiento y digestión de muestras se utilizó ácido nítrico y peróxido de hidrógeno (Rielde de Haën. Seelze Alemania). Finalmente, soluciones de Ni y V se prepararon por dilución en 1000 µg/mL en agua destilada a partir de patrones estándar de Merck (Darmstadt, Alemania).

II.4.3.- EQUIPOS

a) Digestor de microondas

Para la digestión de las muestras de asfaltenos y sus respectivas fracciones A1 y A2 se utilizó un sistema de digestión microondas, CEM, modelo MDS 200 (Mathews, NC), el cual cuenta con un controlador de presión (máximo 200 psi) y posee una potencia máxima de 630 vatios. Se emplearon recipientes de perfluoroalcoxi-etileno (PFA) que soportan altas presiones.

b) ICP-OES

La determinación de la concentración de los metales Ni y V se realizó en un espectrómetro de emisión óptica con plasma inductivamente acoplado (ICP-OES), Thermo Jarrel Ash, modelo IRIS HR (Franklin, MA), con las condiciones operacionales e instrumentales que se presentan en la tabla II-1.

Tabla II-1. Parámetros instrumentales y experimentales del ICP-OES para la determinación de Ni y V.

Generador de RF	IRIS HR (Thermo Jarrel Ash, Franklin, MA)
Potencia de RF (W)	1350
Sistema dispersivo	Espectrómetro con rendija de dispersión cruzada; distancia focal, 381 mm
Sistema de detección	Dispositivo de inyección de carga, sensor de estado sólido (CID); baja temperatura de operación, tamaño de la matriz, 512 x 512
Velocidad de flujo de gas exterior e intermedio (L/min)	15 y 1,5, respectivamente
Inyector (mm)	1,5
Sistema de nebulización	Nebulizador de flujo cruzado y cámara de spray tipo Scott
Modo de flujo de solución (mL/min)	1,0 continuo
Altura de observación (mm)	8 (por encima de la última vuelta de la bobina de carga)
Longitud de onda de trabajo (nm)	Ni ^{II} , 221,6; V ^{II} , 311,0

c) Analizador elemental

El contenido de C, H, N, y S fue obtenido por combustión usando un analizador elemental marca Thermo Scientific, modelo Flash EA 1112 (Milan, Italy).

II.4.4.- METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

a) Obtención de asfaltenos a partir de crudos Venezolanos

Los asfaltenos se precipitaron de los crudos empleando n-heptano como agente precipitante y siguiendo el procedimiento previamente descrito en el capítulo I (figura I-17).

b) Obtención de las fracciones A1 y A2 de asfaltenos por el método del PNF

Los asfaltenos fueron fraccionados en A1 y A2 siguiendo la metodología previamente reportada por Gutiérrez L. y Acevedo S.,^{7,8} en los años 2001 y 2004, a partir de una solución de 8 g/L de asfaltenos libres de resinas en cumeno saturado con p-nitrofenol (PNF). El sólido precipitado, constituido por A1 y PNF, fue colectado luego de 5 días, por filtración a través de una membrana microporosa (marca milipore; 0,25 μm), lavado con cumeno, secado, y disuelto en cloroformo. La remoción del PNF se realizó mediante múltiples extracciones ácido-base con una solución acuosa al 5% de NaOH. Las extracciones fueron monitoreadas usando espectroscopia de absorción ultravioleta- visible (UV-vis) a fin de garantizar la remoción completa de PNF.

El filtrado que contiene la fracción A2 fue tratado por medio de una destilación a presión reducida para remover el cumeno. El sólido se disolvió en cloroformo y tratado como a la fracción A1 a fin de remover el PNF.

c) Digestión de asfaltenos, y sus fracciones A1 y A2

Los metales en el crudo y sus productos son por lo general determinados con un ICP-OES por nebulización directa de las muestras disueltas en solventes

orgánicos. Estos métodos son simples y requieren menos tiempo, pero la carga de solvente puede afectar la descarga del plasma. Además, las fracciones de los asfaltenos tienen comportamientos de solubilidad diferentes. A1 es parcialmente soluble en cloroformo e insoluble en tolueno, mientras que A2 es soluble en ambos solventes;^{8,10} por lo tanto, resulta difícil seleccionar un solvente en el cual ambas fracciones se disuelvan completamente. El calentamiento de la muestra mediante un sistema de digestión microonda con un recipiente cerrado a alta presión es una excelente alternativa para evitar las diferencias en solubilidad de estas fracciones sin consumir un tiempo excesivo para los análisis y con la ventaja de que soluciones de estándares inorgánicos pueden ser usadas para elaborar la curva de calibración.²⁷

d) Concentración de Ni y V en asfaltenos y sus fracciones A1 y A2 con su solubilidad y estabilidad.

Se ha reportado que las diferencias de solubilidad entre A1 y A2 no sólo están relacionadas con las diferencias en la masa molar, aromaticidad, y contenido de heteroátomos y elementos orgánicos, exhibidas por estas fracciones de asfaltenos. La naturaleza de la estructura molecular debe ser considerada.^{10,19} Se ha propuesto que A1 contiene moléculas que presentan anillos aromáticos condensados y nafténicos (estructura tipo continental^{7-9,19}). Estas estructuras son rígidas y permiten eficientes interacciones intermoleculares. Las interacciones ocurren en una gran extensión molecular (efecto de empaquetamiento) que impide la penetración del solvente haciendo esta fracción insoluble.¹⁰ Por otro lado, A2 está compuesta principalmente por moléculas con una gran flexibilidad que permiten la rotación interna (estructura tipo archipiélago^{7-9,19}) siendo así fácilmente solvatada y por tanto soluble.

Los metales tales como Ni y V, están vinculados a los compuestos porfirínicos en los asfaltenos.^{5,11,25-30} Una posible distribución de estos metales en las fracciones

A1 y A2 puede estar también asociado con las características moleculares y comportamiento coloidal de los asfaltenos. En este sentido, se utilizaron complejos de PNF para fraccionar los asfaltenos y determinar Ni y V en cada fracción empleando la digestión asistida con microondas previamente utilizada y la emisión atómica con plasma inductivamente acoplado. El objetivo de este experimento es tratar de encontrar posibles diferencias en la concentración de Ni y V en los crudos estables e inestables.

Las relaciones V/Ni y V/V+Ni son utilizadas en geoquímica como parámetros de clasificación o asociación genética (correlaciones crudo-crudo y crudo-roca fuente) con el origen y la formación de crudo, y con la historia de migración y acumulación de campos petroleros.³¹⁻³³ Algunos investigadores consideran que la relación V/V+Ni puede ser utilizada como huella dactilar de la roca fuente o puede ser usada para caracterizar y evaluar crudos biodegradados.^{28,29,32,33} En este sentido, esta relación en A1 y A2 se empleó para comparar el tipo de compuesto organometálico presente; es decir, una relación similar de V/V+Ni significa que ambas fracciones presentan el mismo tipo de compuesto organometálico.

e) Composición elemental de H, C, N y S en asfaltenos y sus fracciones A1 y A2

El análisis elemental orgánico fue también realizado a fin de obtener más información acerca de la composición elemental de A1 y A2 (se estudió el contenido de C, H, N y S). Se utilizó la relación H/C para comparar el carácter aromático de las fracciones.

II.5.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

II.5.1.- Obtención de las fracciones A1 y A2 de asfaltenos por el método del PNF

La figura II-5 presenta la comparación en A1 y A2 de las muestras de asfaltenos estudiadas. Se puede apreciar que los crudos inestables Furrial y Monagas presentan un mayor contenido de A1 que los crudos estables Cerro Negro y Hamaca, 70% y 57 %, respectivamente. Asimismo, la sumatoria del contenido de A1 + A2 de los crudos estables no llega al 100%. Estas pequeñas divergencias pueden ser atribuidas al error experimental asociado con el método del PNF.⁷ Sin embargo, la gran variación encontrada en el crudo Cerro Negro puede ser explicada por la remoción de los surfactantes naturales (entre 6-10%) por parte de la solución alcalina, durante el proceso de fraccionamiento. Estos mismos resultados fueron reportados previamente por Acevedo y colaboradores.¹⁰

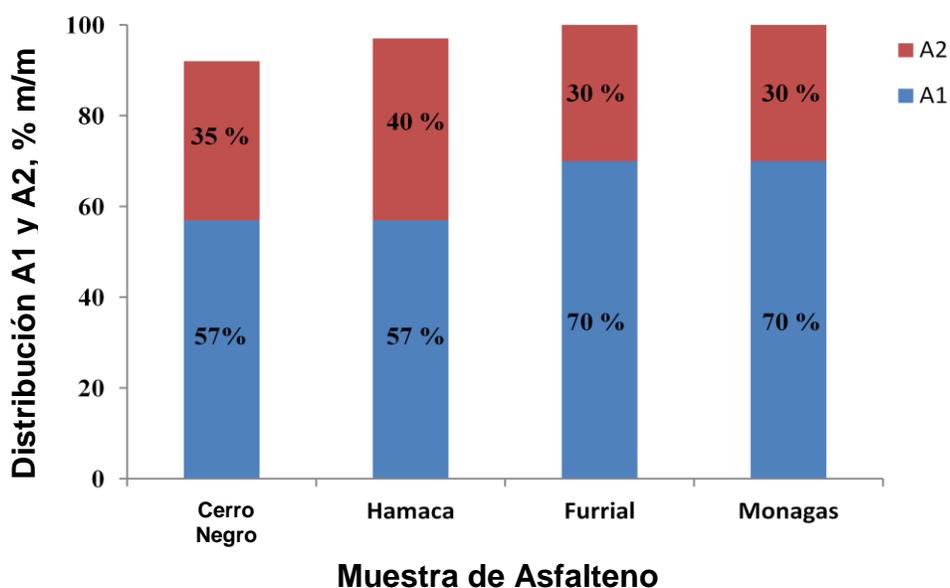


Figura II-5. Contenido y distribución de A1 y A2 en las muestras de asfaltenos empleadas.

II.5.2.- Digestión de los asfaltenos

La digestión asistida por microondas de los asfaltenos se realizó empleando el método de la tabla II-2, el cual fue previamente optimizado en el laboratorio de fisicoquímica de hidrocarburos de la UCV.²⁷ Para ello, porciones de 0,2 g de muestra se pesaron en los recipientes de digestión PTFE con 10 mL de HNO₃ concentrado. Después de enfriar, la muestra se trató con 2 mL de H₂O₂ al 30% v/v y se diluyó con agua a 50 mL en un matraz aforado. Por último, las concentraciones de Ni y V fueron determinados mediante la técnica de ICP-OES. Los resultados se compararon con los obtenidos con el método de calcinación convencional,³⁴ a fin de comprobar la exactitud del método de digestión por microondas.

Tabla II-2. Método de digestión por microonda usado para asfaltenos y sus fracciones A1 y A2.

Paso	1	2	3
Potencia (W)	300	300	300
Presión (psi)	100	150	200
Tiempo (min)	15	15	15
Rampa (min)	5	5	10

La tabla II-3 presenta los resultados de Ni y V en muestras de asfaltenos usando digestión microondas y los métodos tradicionales de calcinación.³⁴ La prueba de significancia (test t) a un nivel de confianza del 95% indica que los resultados obtenidos por ambos métodos presentaron una buena concordancia; por tanto, este procedimiento puede ser utilizado para el análisis de metales en asfaltenos, y sus fracciones.

Tabla II-3. Contenido de V y Ni en asfaltenos empleando digestión microondas y métodos convencionales de calcinación.

Asfalteno total	Método Microondas		Método de Calcinación	
	Ni (4% error)	V (2% error)	Ni (4% error)	V (2% error)
Monagas	253	1124	269	1154
Cerro Negro	442	2057	576	2221
Hamaca	423	1934	462	1843
Furrial	446	2143	441	1899
Boscan	406	4958	425	4798
Ceuta	100	862	105	808

II.5.3.- Concentración de Ni y V en asfaltenos y sus fracciones A1 y A2

En la tabla II-4 se presentan los resultados de la concentración de Ni y V en asfaltenos y sus fracciones A1 y A2 empleando el método de digestión previamente optimizado y validado.

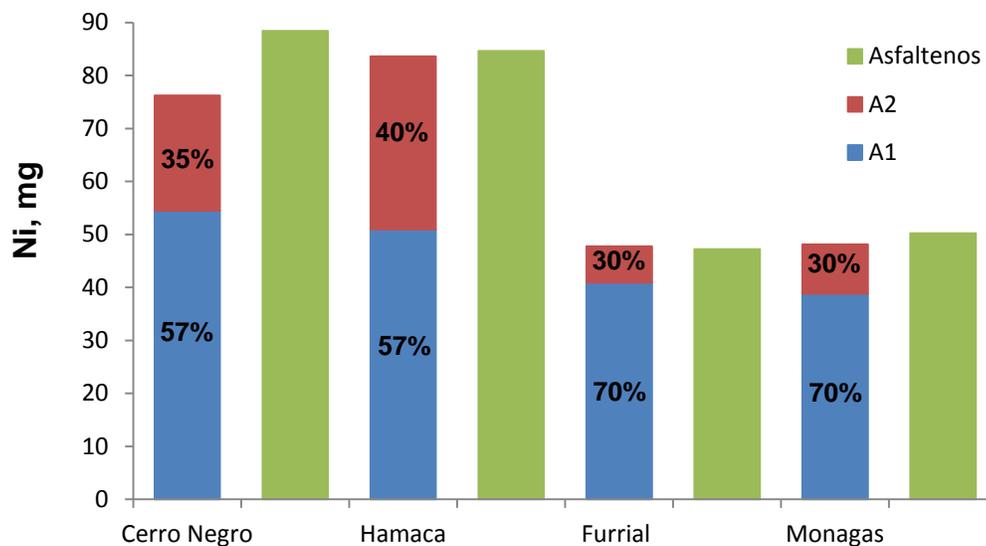
Tabla II-4. Determinación de Ni y V en asfaltenos y sus fracciones A1 y A2^a.

Crudo	Asfaltenos		Fracción A1		Fracción A2	
	Ni (mg/Kg)	V (mg/Kg)	Ni (mg/Kg)	V (mg/Kg)	Ni (mg/Kg)	V (mg/Kg)
CN	442	2057	478	2190	310	1585
Ha	423	1934	447	2013	408	1917
Fu	236	1220	292	1370	115	776
Mo	253	1124	277	1200	156	802

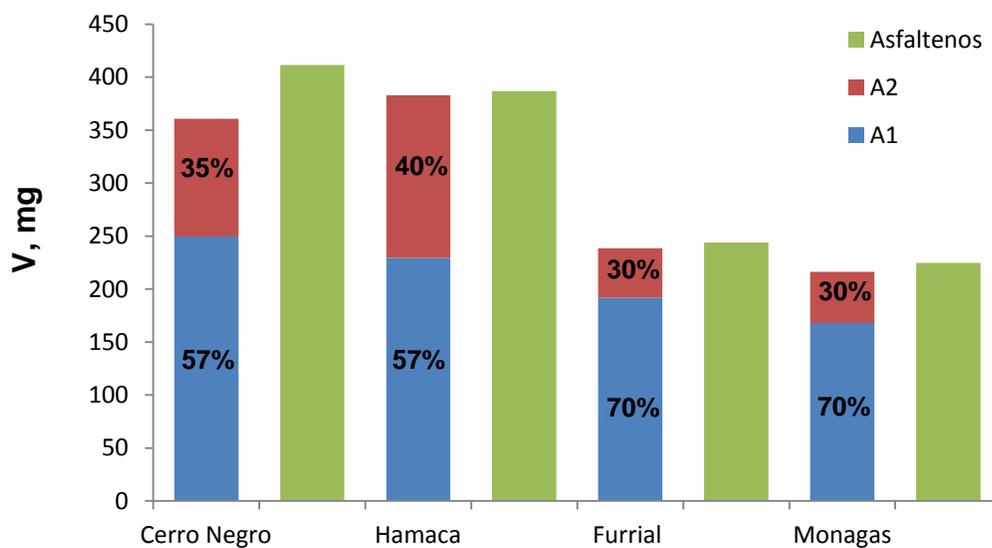
^a Los resultados son la media de tres réplicas, con una desviación estándar de 4% en relación.

Como se puede apreciar, A1 presenta mayor concentración en mg/Kg de Ni y V que A2, tanto en crudos estables (Hamaca y Cerro Negro) como inestables (Furrial

y Monagas). Si los valores de Ni y V se multiplican por la masa de la muestra empleada (0,2 g) se obtienen las cantidades absolutas de cada metal en cada fracción. Con esta información y el contenido de A1 y A2 (figura II-7), se obtiene el balance de masas que permite calcular la distribución de los metales en base al contenido metálico total en el asfalto original. La figura II-8 presenta el balance de masas de Ni y V obtenidos usando la concentración en cada fracción de asfaltos (A1 y A2). El porcentaje del contenido de A1 y A2 corresponde a cada muestra de asfalto (figura II-6). La suma de masas de Ni y V de A1 y A2, en comparación con la cantidad obtenida del análisis de las muestras de asfaltos originales (también presentados en la figura II-6) no presentaron diferencias significativas.



Muestra de Crudo



Muestra de Crudo

Figura II-6. Distribución de V y Ni en muestras de asfaltenos y sus fracciones.

Este balance de masa casi perfecto indica que los compuestos de Ni y V (porfirinicos y no porfirinicos) están estrechamente vinculados a las moléculas que conforman al asfalto y no son fácilmente removidos por el proceso de fraccionamiento. Este comportamiento puede ser explicado por la existencia de

fuertes interacciones covalentes. Esta presunción fue verificada mediante extracciones con acetonitrilo (solvente comúnmente empleado para extraer los compuestos porfirínicos a temperatura ambiente durante 24 h) a las fracciones A1 y A2. La extracción de estos compuestos se evidencia por la presencia de un color púrpura, típico de los compuestos porfirínicos disueltos. Los ensayos cualitativos realizados mostraron que sólo la fracción A2 mostró una ligera coloración púrpura. Lo que indicó claramente que los compuestos porfirínicos de V y Ni de las fracciones A1 y A2 de los asfaltenos estudiados se encuentran fuertemente retenidos en la estructura de estas fracciones.

También se puede observar en la masa calculada de Ni y V mostrada en la figura II-6, que A1 presenta mayor contenido de metales, específicamente en crudos inestables (Furrial y Monagas). Este resultado demuestra claramente una distribución preferencial del metal en la fracción de asfaltenos insoluble. Esta diferencia es independiente de la relación A1/A2 de la muestra original (también mostrado en esta figura), y puede ser atribuido al núcleo estructural rígido y plano de los anillos aromáticos y nafténicos de las moléculas de A1, en comparación con la estructura tipo rosario o archipiélago de la fracción A2.

A pesar que Hunt,³⁶ en el año 1979, sugiere que los procesos de migración de crudo y las variaciones de madurez de la roca madre pueden alterar la concentración absoluta de V y Ni, la relación $V/V+Ni$ permanece constante en el tiempo, y por tanto puede emplearse como parámetro de correlación crudo-crudo y en una menor extensión en correlaciones crudo-roca madre.³⁷ En este sentido, se determinó la relación $V/V+Ni$ para las muestras de asfaltenos estudiadas y sus respectivas fracciones A1 y A2. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla II-5 y se graficaron a fin de observar mejor las variaciones entre muestras, figura II-7.

Tabla II-5. Determinación de la relación V/ V+Ni en asfaltenos y sus fracciones A1 y A2^a.

	Asfaltenos	Fracción A1	Fracción A2
Crudo	V/V+Ni	V/V+Ni	V/V+Ni
CN	0,823	0,821	0,836
Ha	0,821	0,818	0,824
Fu	0,838	0,824	0,871
Mo	0,816	0,813	0,837

^a Los resultados son la media de tres réplicas, con una desviación estándar de 4% en relación.

La figura II-9 presenta las relaciones V/V+Ni de los asfaltenos y las fracciones A1 y A2 (ver la tabla 5 para los valores). Se puede apreciar que la fracción A2 de los asfaltenos estudiados, presentan las relaciones más altas, sobre todo para las muestras de Furrial y Monagas (los crudos inestables). Es evidente que, no sólo la distribución de metales en A1 y A2 es preferencial, sino que la estructura metálica a la cual se encuentran asociados estos metales, también es diferente; es decir, A1 y A2 pueden presentar compuestos organometálicos del tipo porfirínicos y no porfirínicos, que podrían tener relación con las características de solubilidad de estas fracciones y su posible participación en el comportamiento coloidal de los asfaltenos en el crudo. Esto último podría confirmarse mediante el análisis de especiación de A1 y A2.^{15,32}

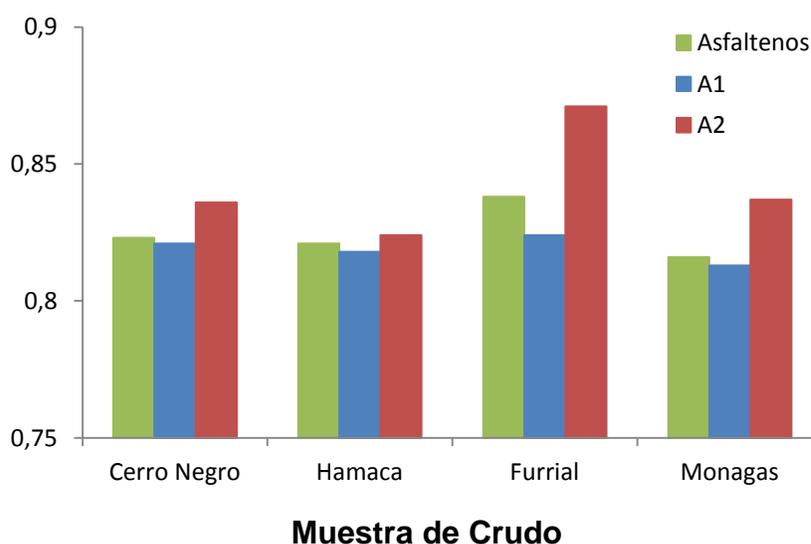


Figura II-7. Relación V/V+Ni para asfaltenos y sus fracciones.

II.5.4.- Composición elemental de H, C, N y S en asfaltenos y sus fracciones A1 y A2

El análisis elemental orgánico fue también realizado a fin de obtener más información acerca de la composición elemental de A1 y A2. La tabla II-6 presenta el contenido de C, H, N y S, y la relación H/C usada para comparar el carácter aromático de las fracciones. Los resultados muestran que los crudos estables presentan mayores valores de H/C o bajo contenido aromático, y estos resultados son similares a otros estudios reportados.^{6,28,29} A1 presenta relaciones H/C y valores de N más bajos que A2. Esto está de acuerdo con una mayor condensación aromática y, por tanto, mayor capacidad para interaccionar y atrapar metaloporfirinas. Finalmente, S presenta el mismo comportamiento que Ni y V en los asfaltenos y las muestras de A1 y A2; es mayor en A1 que en A2, lo cual indica una fuerte asociación con los compuestos organometálicos de Ni y V.^{11,33,37}

Tabla II-6. Análisis elemental orgánico de C, H, N, y S en asfaltenos y sus fracciones A1 y A2.

Crudo	Asfaltenos					Fracción A1					Fracción A2				
	C	H	N	S	H/C	C	H	N	S	H/C	C	H	N	S	H/C
CN	83,2	7,9	2,0	5,9	1,14	82,0	6,9	1,0	3,9	1,02	82,2	6,7	1,4	2,7	0,98
Ha	82,6	7,9	1,4	4,6	1,15	85,9	6,1	1,4	3,2	0,85	81,5	7,5	1,0	3,1	1,10
Fu	87,4	7,1	1,3	2,1	0,98	89,3	6,3	0,7	1,1	0,85	83,7	6,9	1,4	1,0	0,99
Mo	87,6	6,9	1,6	2,7	0,96	88,6	6,3	1,3	1,8	0,85	83,8	6,8	1,4	1,0	0,97

II.6.- CONCLUSIONES

1. La existencia de Ni y V en las fracciones A1 y A2 de los asfaltenos demuestra la presencia de compuestos porfirínicos y no porfirínicos atrapados en los asfaltenos que no son fácilmente removidos durante el método de fraccionamiento con PNF.
2. La fracción A1 presenta un mayor contenido de Ni y V, y un carácter aromático mayor que la fracción A2. Esto puede estar asociado con las diferencias en la distribución de compuestos metálicos; por lo que el análisis de especiación de estos compuestos en asfaltenos y en las fracciones A1 y A2 es de gran importancia. El conocimiento de estas estructuras asociadas con Ni y V puede ayudar a entender el tipo de interacciones moleculares y puede demostrar cualquier posible participación de las metaloporfirinas en los mecanismos de agregación de los asfaltenos, las diferencias de solubilidad entre las fracciones A1 y A2, y su influencia en la estabilidad del crudo.
3. Por último, la digestión y el análisis de los asfaltenos y sus fracciones A1 y A2, se puede realizar fácilmente usando un sistema de digestión por microondas y la técnica ICP-OES, respectivamente.

CONCLUSIONS

1. La présence de Ni et de V dans les sous fractions A1 et A2 est due à des composés de porphyrine et non porphyrine piégés dans les asphaltènes. Ces composés ne sont pas facilement extraits au cours du procédé de fractionnement des asphaltènes en utilisant du PNF.
2. La fraction A1 a une teneur en Ni et V plus élevée et un caractère aromatique plus important que la fraction A2. Cela peut être interprété comme la traduction de différence de distribution des composés métalliques. Cette hypothèse pourrait être confirmée par des analyses de spéciation de ces composés dans les asphaltènes et leurs sous fractions A1 et A2. La connaissance de ces structures associées aux Ni et V pourrait aider à mieux comprendre le type d'interactions moléculaires ainsi que les mécanismes de participation des métalloporphyrines aux phénomènes d'agrégation des asphaltènes, les différences de solubilité entre les fractions A1 et A2, ainsi que leur influence sur la stabilité du brut.
3. Enfin, la digestion et l'analyse des asphaltènes et leurs fractions A1 et A2 peuvent être respectivement faites en utilisant un système de digestion à micro-ondes et la technique ICP-OES.

II.7.- BIBLIOGRAFÍA

1. American Society for Testing and Materials (ASTM). ASTM D 4124. Standard Test Method for Separation of Asphalt into Four Fractions; ASTM: West Conshohocken, PA, 1988.
2. Tissot, B. y Welte, D. H. Petroleum Formation and Occurrence; Springer-Verlag: New York, 1978; p 538.
3. Filby, R. H. "Origin and nature of trace element species in crude oils, bitumens and kerogens: implications for correlation and other geochemical studies". Geological Society, London, Special Publications, 1994, 78, 209–219.
4. Sheu, E. Y. y Mullins, O. C. "Colloidal properties of asphaltenes in organic solvents. In Asphaltenes: Fundamental and Applications". Eds.; Plenum Press: New York, 1995; Chapter 1, p 1.
5. Lewan, M. D. y Maynard, J. B. "Factors controlling enrichment of vanadium and nickel in the bitumen of organic sedimentary rocks". Geochim. Cosmochim. Acta. 1982, 46, 2547–2560.
6. Acevedo, S.; Cordero, T.; Carrier, H.; Bouyssiére, B. y Lobinski, R. . "Trapping of Paraffin and Other Compounds by Asphaltenes Detected by Laser Desorption Ionización-Time of Flight Mass Spectrometry (LDI-TOF MS): Role of A1 and A2 Asphaltene Fractions in This Trapping". Energy & Fuels, 2009, 23, 842–848.
7. Gutiérrez, L. B.; Ranaudo, M. A.; Mendez, B. y Acevedo, S. "Fractionation of asphaltene by complex formation whit p-nitofenol. A method for structural studies and stability of asphaltene colloids". Energy & Fuels 2001, 15, 624–628.
8. Acevedo, S.; Escobar, O.; Echeverría, L.; Gutiérrez, L. B.; Méndez, B. "Structrural analysis of solubles and insoluble fraction of asphaltenes isolated using the PNP method. Relation between Asphaltenes Structure y Solubility". Energy & Fuels, 2004, 18, 305–311.
9. Acevedo, S.; Guzman, K. y Ocanto, O. "Determination of the Number Average Molecular Mass of Asphaltenes (M_n) Using Their Soluble A2 Fraction and the

- Vapor Pressure Osmometry (VPO) Technique”. *Energy & Fuels*, 2010, 24, 1809–1812.
10. Acevedo, S.; Castro, A.; Vasquez, E.; Marcano, F. y Ranaudo, M. A. “Investigation of Physical Chemistry Properties of Asphaltenes Using Solubility Parameters of Asphaltenes and Their Fractions A1 and A2”. *Energy & Fuels*, 2010, 24, 5921–5933.
 11. Dechaine, G. P. y Gray, M. R. Chemistry and Association of Vanadium Compounds in Heavy Oil and Bitumen, and Implications for Their Selective Removal” *Energy & Fuels*, 2010, 24, 2795–2808.
 12. Speight, J. G., Wernick, D. L., Gould, K.A., Overfield, R.E., Rao, B. M. L. y Savage, D. W. “Molecular Weight and Association of Asphaltenes: A Critical Review”. *Revue de L’Institut Français Du Pétrole*, 1985, Vol. 40, Nº 1, 51-61.
 13. Pina, A., Mougin, P. y Béhar, E. (2006). “Characterization of Asphaltenes and Modelling of Flocculation – State of the Art”. *Oil & Gas Science and Technology*, Vol. 61, Nº 3, 319-343.
 14. Juyal, P., Merino, D. y Andersen, S. I. (2005). “Effect on Molecular Interactions of Chemical Alteration of Petroleum Asphaltenes”. *Energy & Fuels*, 19, 1272-1281.
 15. Gawrys, K., Blankenship G. y Kilpatrick, P. “On the Distribution of Chemical Properties and Aggregation of Solubility Fractions in Asphaltenes”. *Energy & Fuels*, 2006, 20, 705-714.
 16. Caumette G, Lienemann C, Merdrignac I, Bouyssiére B and Lobinski R. “Element speciation analysis of petroleum and related materials”. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2009, 10, 1-15
 17. Murgich, J. “Molecular Simulation and the Aggregation of the Heavy Fractions in Crude Oils”. *Molecular Simulation*, 2003, Vol. 29, 6-7.
 18. Ignasiak, T. y Strausz, O.P. (2002). “The molecular structure of Athabasca Asphaltene. Cleavage of the Carbon-Sulfur bonds by radical ion electron transfer reactions”. *Journal Organic Chemistry*, 42, 312.
 19. Acevedo S, Castro A, Negrin J, Fernandez A, Escobar G y Piscitelli V. “Relations between Asphaltenes Structure and their Physical and Chemical

- Properties: The Rosary- Type Structure”. *Energy & Fuels*. 2007, 21, 2165-2175.
20. Merdrignac, I. y Esinat, D. “Physicochemical Characterization of Petroleum Fractions: the State of the Art”. *Oil & Gas Science and Technology*, 2007, Vol. 62, Nº 1, 7-32.
21. Speight, J. G., Wernick, D. L., Gould, K.A., Overfield, R.E., Rao, B. M. L. y Savage, D. W. (1985) “Molecular Weight and Association of Asphaltenes: A Critical Review”. *Revue de L’Institut Français Du Pétrole*, Vol. 40, Nº 1, 51-61.
22. Speight, J. G. (1981). “Solvent effects in the molecular weights of petroleum asphaltenes”. *Symposium on Characterization of Heavy Ends in Petroleum*. American Chemical Society. N. Y., 825-830.
23. Oliver C. Mullins. “The Modified Yen Model”. *Energy & Fuels*, 2010, 24, 2179–2207.
24. Oliver C. Mullins. “The Asphaltenes”. *Annu. Rev. Anal. Chem*, 2011, 4, 393-418.
25. Mohammad, A., Perzanowski, H., Bukhari, A. y Al-Haji, A. “Nickel and vanadyl porphyrins in Saudi Arabian crude oils”. *Energy & Fuels*, 1993, 7, 179-184.
26. Cindy-Xing, Y., Xiaoli, T., Klaus, I., Jeffrey M. y Murray R. “Associative π - π Interactions of Condensed Aromatic Compounds with Vanadyl or Nickel Porphyrin Complexes Are Not Observed in the Organic Phase”. *Energy & Fuels*, 2008, 22, 2465-2469.
27. Flores, R. “Estudio preliminar del contenido de Vanadio y Níquel en las fracciones A1 y A2 de asfaltenos provenientes de crudos Venezolanos”. Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ciencias, UCV. 2010.
28. Lewan, M. D. “Factors controlling the proportionality of vanadium to nickel in crude oils”. *Geochim. Cosmochim. Acta* 1984, 48, 2231–2238.
29. Branthaver, J. F. y Filby, R. H. “Application of metal complexes in petroleum to exploration geochemistry. *Metal Complexes in Fossil Fuels*”; American Chemical Society: Washington, D.C., 1987; ACS Symposium Series, Vol. 344, Chapter 5, pp 8489.
30. Duyck C, Miekeley N, Porto da Silveira C, Aucélio R, Campos R, Grinberg P. “The determination of trace elements in crude oil and its heavy fractions by atomic spectrometry”. *Spectrochimica Acta part B*. 2007, 62, 939-951.

31. Yen, T. F. "In Role of Trace Metals in Petroleum". Ed.; Ann Arbor Science Publishers: Ann Arbor, MI, 1975; pp 130.
32. López, L.; Lo Mónaco, S.; Galarraga, F.; Lira, A. y Cruz, C. "V/Ni ratio in maltene and asphaltene fractions of crude oils from the west Venezuelan basin: correlation studies". *Chem. Geol.*, 1995, 119, 255–262.
33. López, L.; Lo Mónaco, S. "Geochemical implications of trace elements and sulfur in the saturate, aromatic and resin fractions of crude oil from the Mara and Mara Oeste fields, Venezuela". *Fuel*, 2004, 83, 365–374.
34. Gondal, M. A; Siddiqui, M. N. y Nasr, M. M. "Detection of Trace Metals in Asphaltenes Using an Advanced Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) Technique". *Energy & Fuels*, 2010, 24, 1220–1229.
35. Hunt J. *Petroleum Geochemistry and Geology*". W. H. Freeman, San Francisco, California, pp 617. 1979.
36. Moldowan, M., Sundararaman, P. y Schoell, M. "Sensitivity of biomarker properties to depositional environment and/or source input in Lower Torcian of SW-Germany". *Org. Geochem.*, 1986, Vol. 10, 915-926.
37. Al-Shahristani, H. y Al-Atyla, J. "Vertical migration of oil in Iraqi oil fields: Evidence based on vanadium and nickel concentrations". *Geochem. Cosmochim. Acta* 1972, 36, 929–938.

CAPÍTULO III

**EFFECTO DE LA PRESIÓN Y LA TEMPERATURA EN EL
COMPORTAMIENTO DE FASE DE UN SISTEMA MODELO
ASFALTENO/TOLUENO/HEPTANO EN PRESENCIA DE CO₂**

RESUMEN

En el tercer capítulo se empleó un dispositivo experimental de alta presión para detectar visualmente la presión umbral de floculación de un sistema modelo constituido por una solución de asfaltenos (0,04% en masa) en una mezcla tolueno/heptano, en presencia de CO₂, en el rango de presiones de 10-1000 Bar y temperaturas comprendidas entre 25 y 200 °C, con concentraciones de gas variando entre 10 y 20% en masa. El dispositivo experimental empleado puede dividirse en tres partes principales. La primera parte corresponde a una celda automática de alta presión, constituida por un pistón móvil y equipada con dos ventanas de zafiro que permiten una visibilidad completa de los fluidos estudiados dentro de la celda. La segunda parte incluye un contenedor de alta presión en fibra de carbono y una balanza de precisión para pesar el gas inyectado a presiones que no excedan de 300 bar. Por último, la tercera y última parte de este equipo corresponde al sistema de visualización que permite la detección de la floculación de los asfaltenos. Este consiste de una cámara analógica acoplada a un endoscopio ubicado en el eje de la celda, frente a una de las ventanas de zafiro y una fuente de luz blanca, colocada delante de la segunda ventana de zafiro, que permite iluminar el interior de la celda.

Los resultados experimentales confirman, para estos sistemas gasificados, que los aumentos de presión siempre conducen a un aumento de la solubilidad de los asfaltenos en el medio. Por el contrario, estos mismos resultados evidencian que para la temperatura existen dos regímenes con tendencias opuestas, el primero corresponde a una disminución de la estabilidad del fluido con el aumento de la temperatura y el segundo, pasado un valor umbral cercano a 80 °C en este caso, exhibe un fenómeno inverso, es decir una reducción de la estabilidad al aumentar la temperatura. Además, se ha encontrado que la cinética de floculación de asfaltenos se acelera con el aumento del contenido de CO₂ inyectado en la solución.

RÉSUMÉ

Dans le troisième chapitre, un dispositif expérimental haute pression est utilisé pour détecter visuellement la pression seuil de floculation d'un système modèle correspondant à une solutions d'asphaltènes (0,04% massique) dans un mélange toluène / heptane en présence de CO₂, dans une gamme de pression de 10 à 1000 bars et des températures variant de 25 et 200 ° C pour des teneurs en gaz allant de 10 à 20% massique. Le dispositif expérimental utilisé peut être divisé en trois parties principales. La première partie correspond à une cellule haute pression à piston mobile asservie en pression, équipée de deux fenêtres en saphir permettant une visibilité intégrale des fluides étudiés. La seconde partie comprend un container haute pression en fibre de carbone et une balance de précision permettant de mesurer très précisément des gaz injectés à des pressions n'excédant pas 300 bar. Enfin la troisième et dernière partie de cet ensemble constitue le système de visualisation qui autorise la détection de la floculation des asphaltènes. Il s'agit d'une caméra analogique couplée à un boroscope positionné dans l'axe de la cellule, face à un saphir et une source de lumière blanche, placée devant la seconde fenêtre saphir et qui permet d'éclairer l'intérieure de la cellule.

Les résultats expérimentaux confirment, pour ces systèmes gazés, que les augmentations de pression conduisent toujours à une augmentation de la solubilité des asphaltènes. A l'inverse, ces mêmes résultats mettent en évidence pour la température, deux régimes opposés. Le premier correspond à une diminution de la stabilité du fluide avec l'augmentation de la température et le second, passé une valeur seuil proche de 80°C dans notre cas, conduit au phénomène inverse, c'est-à-dire une diminution de la stabilité avec l'augmentation de la température. De plus, nous avons constaté que les cinétiques de floculation des asphaltènes s'accélèrent avec l'augmentation de la teneur en CO₂ injecté dans la solution.

III.1.- INTRODUCCIÓN

Uno de los objetivos principales de la industria petrolera consiste, fundamentalmente, en incrementar la eficiencia de recuperación tanto como sea posible, en función de la rentabilidad del proceso.

Los cambios en las condiciones operacionales tales como presión, temperatura y composición durante el proceso de producción, pueden promover la formación de depósitos de sólidos orgánicos, principalmente asfaltenos, lo cual constituye un problema potencial que ocasiona cambios en la mojabilidad de la roca yacimiento, daños a la formación, y taponamiento tanto a nivel de pozo como en oleoductos y tanques de almacenamiento. Estos problemas generan grandes pérdidas económicas como consecuencia de la disminución o cese de la producción, así como la inversión en costosos procedimientos de limpieza y remoción de las obstrucciones.^{1,2}

Los efectos de composición y presión sobre la precipitación de asfaltenos se consideran, generalmente, más dramáticos que el efecto que ejerce la temperatura. La adición de compuestos parafínicos modifica la solubilidad de los asfaltenos en el crudo debido a que su poder disolvente afecta las interacciones entre asfaltenos y resinas. Si los compuestos parafínicos son buenos disolventes para las resinas, mas no para los asfaltenos, al aumentar el volumen del diluyente las interacciones resina - asfalteno se verán afectadas, lo que disminuye la capacidad de las resinas para estabilizar a los agregados de asfaltenos, dando lugar a su floculación y precipitación.³

Por su parte, la disminución de la presión por sí sola puede desestabilizar a los asfaltenos ya que la densidad del crudo disminuye (debido a la descompresión), alterando el efecto dispersante de las resinas, lo cual propicia que las interacciones asfaltenos - asfaltenos sean más fuertes, conduciendo a la precipitación.^{3,4} En el proceso de recuperación primaria de un crudo, dependiendo

de las condiciones del yacimiento, la presión puede disminuir considerablemente como consecuencia de la liberación de los gases que se encuentran disueltos en el crudo, induciendo así la precipitación de asfaltenos.⁵

En el proceso de producción, también se pueden experimentar cambios de temperatura significativos desde el yacimiento hasta el separador. La disminución de la temperatura dentro del pozo o en las líneas de flujo incrementa la probabilidad de precipitación de asfaltenos.⁵

En los últimos años, la mayor parte de las reservas de petróleo han alcanzado su límite económico de producción por agotamiento natural y mediante la inyección de vapor de agua. De esta manera, la recuperación mejorada (EOR, por sus siglas en inglés, enhance oil recovery) ha sido ampliamente utilizada a fin de incrementar la producción de crudo. Uno de los métodos de EOR más popular consiste en la inyección de dióxido de carbono, CO₂, el cual bajo ciertas condiciones resulta más soluble en el crudo que el agua. La inyección de CO₂ ha sido empleada comercialmente como un proceso de recuperación mejorada desde los años 1970.^{6,7} No obstante, el CO₂ inyectado al entrar en contacto con el crudo ocasiona cambios en el comportamiento de los fluidos, promoviendo entre otros problemas de floculación de asfaltenos. Por lo tanto, la cantidad de gas que puede emplearse en el proceso de recuperación tendrá relación con la cantidad de CO₂ disuelto en el fluido sin que provoque la separación de fase. Este parámetro es importante a considerar en el diseño de esquemas óptimos de inyección de gases.

El conocimiento de cuándo y cuánto asfalteno precipitará y se depositará, bajo determinadas condiciones, permitiría a la industria petrolera evitar riesgos asociados con los problemas de deposición de asfaltenos e integrar esta información para obtener una mejor estimación económica del desarrollo y la operación de los pozos como resultado de estrategias anticipadas.

En función de este propósito, se han reportado varios modelos para predecir la cantidad de asfaltenos que precipitará bajo circunstancias determinadas, los cuales se basan, principalmente, en el uso de la teoría de Flory-Huggins para solución de polímeros, la aplicación de ecuaciones de estado, la utilización de modelos termodinámicos coloidales, y de micelización. Los modelos hasta ahora propuestos son capaces de predecir, con cierto grado de precisión, el porcentaje en peso de asfaltenos que puede precipitar, empleando datos experimentales y/o cálculos teóricos con mediano éxito. Estos resultados han sido representados mediante diagramas de fase presión temperatura (P-T), comúnmente denominados envolvente de fase de asfaltenos (APE, por sus siglas en inglés, asphaltenes phase envelope).

Sin embargo, debido a que todas estas técnicas y modelos requieren un enorme trabajo experimental, inversión importante de tiempo para obtener e interpretar los resultados, aunado a la extrema complejidad de la muestra, el mecanismo mediante el cual ocurre la precipitación de asfaltenos a determinadas condiciones, no está totalmente claro. En esta investigación se planteó estudiar el comportamiento de fase de asfaltenos del crudo Venezolano Furrial, en solución de tolueno-heptano, en presencia de diferentes concentraciones de CO₂ y condiciones de alta presión y temperatura.

III.2.- REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

III.2.1.- MECANISMOS DE PRECIPITACIÓN, FLOCULACIÓN Y FORMACIÓN DE DEPÓSITOS DE ASFALTENOS

Los términos precipitación y formación de depósitos, difieren entre sí. La precipitación está definida como la separación de una fase sólida de la fase líquida, en la que inicialmente estaba disuelta, cuando la fuerza de gravedad supera las fuerzas Brownianas; es decir, los agregados llegan a ser muy pesados para mantenerse en solución y se separan de la fase solvente, proceso que puede ser explicado en términos de solubilidad.⁸ Mientras que la formación de depósitos se describe como la formación y acumulación de la fase sólida precipitada sobre una superficie.⁹ En general, la precipitación no conduce necesariamente a la deposición, pero esta última si depende de la precipitación.

El proceso de precipitación de asfaltenos es, principalmente, función de la presión, la temperatura y la composición del crudo, mientras que los depósitos de sólidos se producen después que la precipitación ha tenido lugar, dependiendo de las fuerzas de atracción entre las partículas formadas y la superficie en la que se adsorbe.¹⁰

La floculación, otro término comúnmente encontrado en el área de asfaltenos, puede definirse como la asociación irreversible de los agregados moleculares o coloidales de asfaltenos dispersos en el crudo. Los flóculos de asfaltenos formados pueden depositarse ya que presentan una gran capacidad para adsorberse en la roca formando depósitos estáticos, bloqueando los poros debido a su mayor tamaño en comparación con el diámetro poroso de la roca. De tal manera que la formación de depósitos de asfaltenos intensifica los problemas de producción, provocando daños a la formación y disminuyendo la movilidad efectiva del fluido,¹¹ como consecuencia de una reducción significativa de la porosidad y permeabilidad de la roca reservorio.¹²

A fin de entender el mecanismo de floculación y formación de depósitos de asfaltenos en el crudo, se han propuesto diversos modelos en la literatura que intentan predecir la cantidad de asfaltenos a precipitar y el momento en el cual ocurrirá el cambio de fase bajo condiciones determinadas de P y T, los cuales se describen a continuación.

III.2.2.- MODELOS DE FLOCULACIÓN DE ASFALTENOS

La floculación de asfaltenos es un fenómeno muy complejo que involucra muchas variables, por lo que la predicción del umbral de floculación presenta serias dificultades. Varios modelos se han desarrollado basados en diferentes presunciones, con la finalidad de establecer de manera definitiva el comportamiento de fase de los asfaltenos y las condiciones bajo las cuales es posible mantenerlos dispersos en el crudo, sin que ocurra la precipitación.

Los modelos termodinámicos que predicen el comportamiento de fase de los asfaltenos en el crudo, se dividen en dos marcos de la termodinámica molecular para describir cómo los asfaltenos se encuentran estabilizados en el crudo. El primer enfoque supone que los asfaltenos se encuentran solvatados en el crudo, y que éstos precipitarán si su solubilidad disminuye por debajo de un valor umbral determinado. Los modelos basados en la teoría de Flory-Huggins para soluciones regulares, los modelos de solubilidad y el modelo sólido son algunos ejemplos de este enfoque.¹³⁻²⁰ Los modelos termodinámicos de la segunda categoría adoptan el enfoque coloidal para describir el comportamiento de fase de los asfaltenos. En estos modelos, la presencia de las resinas llega a ser un factor crítico en el proceso de estabilización. El modelo coloidal propuesto por Leontaritis y Mansoori^{19,20} el modelo de micelización propuesto por Victorov y Firoozabadi,^{19,20,21} forman parte de esta categoría, así como el enfoque actual de Wu y Prausnitz.²²

Modelos termodinámicos clásicos

a) Modelo de solubilidad

Uno de los modelos termodinámicos clásico más utilizado para describir el comportamiento de los asfaltenos en el crudo es el de solubilidad, el cual está basado en la teoría de Flory-Huggins.¹³ Esta teoría fue desarrollada para sistema de mezclas de polímeros con grandes moléculas en solución, siendo estas moléculas mucho más pequeñas que los asfaltenos. El primero de estos modelos fue establecido por Hirschberg y colaboradores en 1984,¹⁴ el cual emplea un enfoque termodinámico para describir la estabilidad de los asfaltenos en solución en términos de un equilibrio reversible.

Inicialmente, las propiedades del fluido eran determinadas en base a cálculos de equilibrio líquido-vapor empleando una ecuación cúbica de estado. Sin embargo, en esta primera aproximación se ignora el posible efecto de los asfaltenos floculados. En una segunda etapa, la floculación es tomada en cuenta como un equilibrio líquido – líquido, en la cual la solución de asfalteno es considerada como un sistema de dos componentes: los asfaltenos los cuales forman una fase pura y los otros constituyentes (incluyendo las resinas) que forman la fase oleosa. La separación de fase es calculada usando la teoría de soluciones de Flory – Huggins,¹³ por lo que los asfaltenos son considerados como solutos macromoleculares monodispersos, solvatados por el crudo. En esta aproximación, la fracción de resinas no es considerada explícitamente, sino tratada como una parte indiferenciada del medio solvente, y se sugiere que la floculación es completamente reversible.^{14,19,20}

Como consecuencia de considerar la solución asfalteno / crudo como un sistema binario, Hirschberg y col.¹⁴ derivaron una simple expresión para la energía libre de mezcla, ΔG_{mezcla} :

$$\Delta G_{mezcla} = RT[n_1 \ln(\phi_1) + n_2 \ln(\phi_2) + n_1 \phi_2 \chi] \quad \text{Ec. III-1}$$

donde,

$$\phi_1 = \frac{n_1}{n_1 + rn_2}; \phi_2 = \frac{rn_2}{n_1 + rn_2} \quad \text{Ec. III-2}$$

En la ecuación III-1, R es la constante de los gases, T la temperatura, n_1 y n_2 corresponden al número de moléculas de disolvente y soluto, respectivamente, y r es la relación entre el volumen de soluto, v_2 , y el volumen de disolvente, v_1 , (v_2/v_1). En la ecuación III-2, ϕ , corresponde a la fracción volumen de cualquiera de los disolventes o especies de soluto.

El parámetro χ puede escribirse como:

$$\chi = \frac{v_1}{RT} (\delta_2 - \delta_1)^2 \quad \text{Ec. III-3}$$

donde, δ_1 y δ_2 representan el parámetro de solubilidad de disolvente y soluto a una temperatura T y v_1 el volumen molar del disolvente.

El potencial químico de ambos, asfaltenos (μ_2) y solvente (μ_1), son obtenidos diferenciando la ecuación III-1 con respecto a n_1 y n_2 :

$$\mu_1 - \mu_{01} = RT[\ln(\phi_1) + (1 - 1/r)\phi_2 + \phi_2^2 \chi] \quad \text{Ec. III-4}$$

$$\mu_2 - \mu_{02} = RT[\ln(\phi_2) - (r - 1)(1 - \phi_2) + (1 - \phi_2)^2 r \chi] \quad \text{Ec. III-5}$$

donde, μ_1 es el potencial químico del solvente, μ_{01} el potencial químico de referencia del solvente (solvente puro), μ_2 el potencial químico del soluto, μ_{02} el potencial químico de referencia del soluto (soluto puro).

Cuando existe un equilibrio entre las dos fases, una pobre (I) y otra rica (II) en asfaltenos, el potencial químico de cualquier componente debe ser el mismo en cualquiera de las fases:

$$\Delta\mu_1^I = \Delta\mu_1^{II} \quad \text{Ec. III-6}$$

y,

$$\Delta\mu_2^I = \Delta\mu_2^{II} \quad \text{Ec. III-7}$$

donde $\Delta\mu_i = (\mu_i - \mu_{0i})$.

En el modelo de Hirschberg, se asume que la fase rica en asfaltenos corresponde a asfaltenos puros, es decir, $\phi_2 = 1$, donde el subíndice 2 indica asfaltenos, lo cual implica que $(\mu_2 - \mu_{02})^{II} = 0$. Además, se supone que la cantidad de asfaltenos en la fase pobre es muy pequeña (es decir, $\phi_2 \ll 1$). Con estas suposiciones, la variación de la fracción volumen de asfaltenos en la mezcla se obtiene de la siguiente ecuación,

$$\phi_2 = \exp \left[-1 + r - \frac{rv_1}{RT} (\delta_2 - \delta_1)^2 \right] \quad \text{Ec. III-8}$$

Si los parámetros de solubilidad tanto del disolvente (crudo) como del soluto (asfaltenos), así como el volumen molar del disolvente se pueden medir, la fracción volumen de asfaltenos en la fase asfáltica, es decir, la solubilidad de los asfaltenos en el crudo se convierte únicamente en una función del volumen molar de los asfaltenos.

Otros modelos basados en la teoría de Flory-Huggins optimizan las simplificaciones asumidas por Hirschberg y col.¹⁴. Por ejemplo, Cimino y col.¹⁵ descartan que la fase floculada esté compuesta solamente por asfaltenos. En la propuesta de Wang,¹⁶ cada una de las fases coexistentes puede estar constituidas tanto de asfaltenos como de disolvente.

b) Modelo sólido

En el caso del modelo sólido, los asfaltenos que precipitan son considerados como un simple componente en fase sólida (equilibrio sólido-líquido) encontrándose en las diferentes fases fluidas, y son modelados mediante una ecuación cúbica de estado. En el modelo sólido propuesto por Nghiem y col.,¹⁷ los asfaltenos son considerados como una fase simple densa y se asume que los componentes más pesados del crudo pueden ser divididos en componentes que precipitan y componentes sin tendencia a precipitar. Adicionalmente se asume, que los componentes que precipitan son únicamente asfaltenos. Este modelo es fácil de implementar, pero requiere de data experimental para determinar los parámetros de entrada principales para poderse aplicar en las simulaciones empleados por la industria petrolera.

En el modelo sólido de Chung,¹⁸ se asume a los asfaltenos como pseudo componentes agrupados, y todos los otros componentes son considerados como solvente. Este método es simple, y permite un cálculo directo de la solubilidad de los asfaltenos, pero no incluye el efecto de la presión, el cual es muy importante a la hora de establecer la estabilidad de los asfaltenos en condiciones de producción y recuperación mejorada de crudos.

De esta manera se puede concluir que los modelos termodinámicos clásicos consideran que:

- Los asfaltenos se disuelven completamente en el crudo.
- El proceso de precipitación y disolución de los asfaltenos es reversible.

Si bien estos enfoques se han sido empleados con éxito para predecir la tendencia hacia la floculación de asfaltenos en crudo, evaluada mediante adición controlada de n-alcános bajo condiciones ambientales, es difícil extender su aplicación a las condiciones de yacimiento. En cierto sentido, la teoría no es una ecuación de estado completa, a menos que el volumen y los parámetros de solubilidad puedan

medirse a condiciones de yacimiento. Estos valores deben obtenerse de otra ecuación de estado o estimarse a partir de correlaciones empíricas.

Dos de los principales factores que determinan la precipitación de asfaltenos en el crudo no son considerados en estos modelos clásicos: El primero es la asociación entre moléculas de asfaltenos y el otro es el efecto del resto de los constituyentes del crudo, como resinas, saturados y aromáticos. Otro factor que debe considerarse es el cambio en la densidad del fluido con los cambios de P y T al cual puede estar sometido. Por tanto, no sorprende que muchos de estos modelos no resulten en una representación efectiva de los datos experimentales.

Modelos basados en la teoría coloidal

a) Modelo coloidal

El modelo coloidal tiene sus bases en la termodinámica y en la ciencia coloidal. Este modelo asume que el crudo puede dividirse en subfracciones polares y nopolares. Saturados y aromáticos componen la subfracción no polar mientras que asfaltenos y resinas constituyen la subfracción polar. El modelo propuesto por Leontaritis y Mansoori¹ fue uno de los primeros en emplear este enfoque. En este modelo, se asume que los asfaltenos son partículas sólidas insolubles suspendidas coloidalmente en el crudo, peptizadas y estabilizadas en solución gracias a las resinas (las cuales se adsorben sobre la superficie asfálticas). El equilibrio líquido-vapor es calculado empleando una ecuación de estado, tomando en cuenta la composición de la fase líquida de la cual los asfaltenos pueden flocular. Este modelo asume que:

- Los asfaltenos son estables en el crudo si la relación entre el contenido de resinas y asfaltenos es mayor a cierto valor límite. La disminución de esta relación ocasionará la precipitación de los asfaltenos.

- El proceso de redisolución de los asfaltenos una vez que precipitan es irreversible.
- Los asfaltenos se mantienen suspendidos y estabilizados en el crudo por las resinas.

La principal falla con esta aproximación es que según este modelo, en ausencia de resinas, los asfaltenos deben flocular en cualquier solvente, lo cual no ocurre, por ejemplo, cuando los asfaltenos se encuentran disueltos en tolueno.²⁰

b) Modelo de Micelización

Victorov y Firoozabadi²¹ y Pan y Firoozabadi,²³ basan su enfoque en un modelo de micelización reversible, en el que se minimiza la suposición de que los asfaltenos son partículas sólidas insolubles. En esta propuesta, la energía total de Gibbs de un sistema que consta de una fase líquida y una fase sólida se reduce al mínimo para calcular la composición del equilibrio de fases. La fase líquida se compone de una mezcla de monómeros de asfaltenos, monómeros de resinas, micelas asfalteno-resina, y otras especies del crudo. La fase sólida o precipitada está constituida exclusivamente de asfaltenos y resinas que no se asocian entre sí.

Para calcular la energía de Gibbs de la fase líquida, una expresión para el cambio de energía debido a la formación de micelas asfalteno-resina es necesaria:

$$\Delta G_m^{00} = [(\Delta G_a^0)_{tr} + (\Delta G_a^0)_{def}] + (\Delta G_m^0)_{int} + [(\Delta G_r^0)_{tr} + (\Delta G_r^0)_{ads} + (\Delta G_r^0)_{def}] \quad \text{Ec. III-9}$$

donde, $(\Delta G_a^0)_{tr}$ es el cambio de energía de Gibbs debido a la transferencia de moléculas de asfaltenos (subíndice a) de una solución infinitamente diluida a un estado agregado, asfaltenos puros. $(\Delta G_a^0)_{def}$ es la energía de Gibbs de deformación de las moléculas de asfalteno y $(\Delta G_m^0)_{int}$ es la energía de Gibbs interfacial de la formación de núcleos micelares. Dado que las resinas también

participan en la formación de micelas, sus contribuciones de energía son tomadas en cuenta en los términos con el subíndice r . Adicionalmente, una contribución de energía debida a la adsorción de resinas sobre los núcleos micelares de asfaltenos es necesaria $(\Delta G_r^0)_{ads}$.

Mientras que el modelo de micelización reversible ha demostrado ser útil en la descripción de los efectos de la presión y la concentración en la precipitación de los asfaltenos²⁴, un gran número de parámetros son necesarios. Cada especie (incluyendo asfaltenos y resinas) requiere un conjunto de parámetros que son obtenidos mediante ecuaciones de estado. Si las ecuaciones cúbicas se utilizan (por ejemplo, las ecuaciones de Peng-Robinson), tres parámetros de las especies puras más un conjunto de parámetros de interacción son necesarios para cada uno de los componentes. Para calcular la energía de micelización, se requiere: el tamaño del núcleo micelar, la longitud media característica de las moléculas de crudo (no asfaltenos), la tensión interfacial entre los asfaltenos en el núcleo micelar y en el crudo, el espesor de cada micela asfalto-resina, y la energía de adsorción de las resinas en el núcleo micelar asfáltico, entre otros. No está claro cómo algunos de estos parámetros varían con los cambios de presión, temperatura y composición del crudo, por lo que el modelo resulta muy engorroso.

c) Propuesta de Wu y Prausnitz.

Un tercer enfoque, reportado por Wu y Prausnitz²², asume que los asfaltenos son grandes moléculas esféricas con múltiples sitios de interacción que pueden propiciar asociaciones entre sí y con las resinas, mientras que moléculas más pequeñas solo poseen un sitio de asociación por molécula. Esta aproximación se presenta en el marco de la teoría de McMillan-Mayer²⁵ junto con la Teoría de Asociación Estadística de Fluidos (SAFT)²⁶ para describir la energía libre de asociación entre asfaltenos y resinas. Por lo tanto, sólo los asfaltenos y las resinas existen como especies moleculares reales; los otros componentes en el crudo existen simplemente como contribuciones fondo a la energía libre de mezcla.

Una ventaja del enfoque de McMillan-Mayer-SAFT es que la complejidad del problema puede reducirse significativamente. Por otra parte, la teoría puede dar cuenta de los efectos de la adición de resinas y disolventes, en el comportamiento de solubilidad de los asfaltenos. La adición de resinas permite ocupar los sitios disponibles sobre los asfaltenos que, de otro modo servirían para la asociación con otros asfaltenos, y la adición de disolventes podría mejorar la solubilidad de los asfaltenos mediante cambios en la magnitud de la energía del fondo. Un problema potencial con este enfoque es que no está claro cómo las aproximaciones de McMillan-Mayer afectan las energías calculadas por SAFT. En el enfoque propuesto por Wu y Prausnitz,²² sólo los asfaltenos y las resinas son considerados moléculas "reales" y se ignora la presencia de especies sin tendencia a asociarse que puedan existir y que afecten la magnitud de la asociación.

Como se puede observar, los modelos termodinámicos clásicos y los modelos coloidales requieren del conocimiento de ciertas propiedades de los asfaltenos, como por ejemplo: la densidad, el peso molecular y el parámetro de solubilidad. Sin embargo, debido a la complejidad de la muestra, es difícil determinar con precisión estas variables. Adicionalmente, en todos estos modelos, los asfaltenos son considerados como pseudo componentes, lo cual simplifica demasiado el fenómeno y causa serias desviaciones en los cálculos realizados para predecir su precipitación. En este sentido, otra herramienta ampliamente utilizada en el marco termodinámico para describir el comportamiento de fase de los asfaltenos en solución consiste en utilizar ecuaciones cúbicas de estado. Una de la más utilizada es la ecuación de Peng-Robinson.²⁷

Las ecuaciones cúbicas generalmente tienen formas funcionales relativamente simples, resultando fáciles de implementar. Sin embargo, sus principales deficiencias consisten, principalmente, en que estas ecuaciones no pueden describir el comportamiento de fase de sistemas con grandes diferencias en tamaño y en que no se puede establecer con precisión la densidad del fluido. De

ahí que la teoría de Flory-Huggins ha sido a menudo utilizada junto con otras ecuaciones de estado para modelar la solubilidad de los asfaltenos.

Una vez descritos los modelos de precipitación hasta ahora propuestos, resulta evidente la necesidad de conocer la diferencia entre el parámetro de solubilidad de asfaltenos y crudo para entender el comportamiento de fase y la tendencia hacia la floculación de los asfaltenos del crudo. En este sentido, el concepto del parámetro de solubilidad se desarrolla a continuación.

III.2.3.- PARÁMETRO DE SOLUBILIDAD

El parámetro de solubilidad (δ) provee uno de los métodos más sencillos para evaluar el comportamiento de solubilidad de un material determinado, mediante la estimación de las fuerzas intermoleculares, siendo de esta manera un tipo de parámetro de cohesión debido a que se deriva de la energía requerida para vaporizar un mol del líquido involucrado.²⁸

El parámetro de solubilidad describe la interacción entre moléculas en materiales condensados, lo que puede ser expresado como la diferencia entre la energía interna del material condensado y la de un gas ideal del mismo material y a la misma temperatura.²⁹

Este parámetro permite estimar, correlacionar y predecir de manera sencilla el comportamiento de solubilidad de dos componentes a partir del conocimiento de los componentes individuales, a través de la derivación de Scatchard³⁰ en el año 1931.

$$a_{12} = \left[\left(\frac{\Delta E_1}{V_1} \right)^{1/2} - \left(\frac{\Delta E_2}{V_2} \right)^{1/2} \right]^2 \quad \text{Ec.III-10}$$

Donde ΔE se refiere a la energía molar de vaporización de cada solvente y V el volumen molar del componente puro.

Posteriormente, Hildebrand y Scott³¹ mediante cálculos estadísticos aproximados basados en funciones de distribución molecular definen el parámetro de solubilidad como:

$$\delta = \sqrt{c} = \sqrt{-\frac{E}{V}} \quad \text{Ec. III-11}$$

donde c es la densidad de energía cohesiva, $-E$ la energía molecular cohesiva y V el volumen molar. Sin embargo, múltiples interpretaciones diferentes de la energía cohesiva se encuentran disponibles en la literatura (ver tabla III-1).

Tabla III-1. Algunas definiciones propuestas en la literatura para definir el parámetro de solubilidad.

Fuente	Definición
Hildebrand y Scott ³¹ (1950)	$\delta = \left(\frac{-E}{V_{liq}(T, P)} \right)^{1/2}$
Barton ³² (1983)	$\delta = \left(\frac{U_{liq}(T, P = 0) - U_{vap}(T, P_{sat})}{V_{liq}(T, P)} \right)^{1/2}$
Maloney y Prausnitz ³³ (1974)	$\delta = \left(\frac{U_{liq}(T, P = 0) - U_{vap}(T, P)}{V_{liq}(T, P)} \right)^{1/2}$
Lyckman y col. ³⁴ (1965)	$\delta = \left(\frac{U_{liq}(T, P = 0) - U_{vap}(T, P_{sat})}{V_{liq}(T, P_{sat})} \right)^{1/2}$
Hoy ³⁵ (1970)	$\delta = \left(\frac{-U_{liq}(T, P)}{V_{liq}(T, P)} \right)^{1/2}$

Los subíndices sat, liq y vap, se refieren a saturación, líquido y vapor, respectivamente.

En fase condensada existen grandes fuerzas atractivas entre las moléculas, y como resultado cada una tiene un potencial de energía considerable (negativo), en comparación con las moléculas en fase vapor las cuales tienen un potencial de energía despreciable. Este potencial de energía se denomina energía molar cohesiva, -E.

Resulta indispensable en este punto, distinguir tres modos de interacción entre moléculas las cuales de forma colectiva producen la energía cohesiva característica del estado líquido:

a) Las fuerzas de dispersión o fuerzas de London provenientes de la fluctuación de dipolos atómicos que resulta de un núcleo positivo y una nube electrónica;

- b) Las interacciones polares, las cuales pueden ser divididas en interacciones dipolo-dipolo (Keenson) e interacciones dipolo-dipolo inducido que resultan de una distribución de carga no uniforme;
- c) Las interacciones químicas específicas como enlaces de hidrógeno.

Sin embargo, el parámetro de solubilidad de Hildebrand fue inicialmente establecido para sistemas no polares y no asociados donde sólo se toman en cuenta las interacciones de dispersión de London, pero el concepto ha sido expandido para mejorar el ajuste en el caso de sistemas polares.

Para tomar en cuenta los otros tipos de interacciones, tales como interacciones polares y enlaces de hidrógeno, se han introducido parámetros de solubilidad de más de un componente. Arkel, Small y Prausnitz²⁸, dividieron el parámetro de solubilidad en un componente polar y un componente no polar. Mientras que Hansen,³⁶ por su parte, introducen un parámetro de solubilidad de tres componentes para así considerar los tres tipos de interacciones (fuerzas dispersivas, interacciones polares y enlaces de hidrógeno).

El parámetro de solubilidad, a través de la energía molecular cohesiva está relacionado con la presión interna^{37,38} que poseen los materiales, de lo cual se deriva que las unidades en las cuales se expresa, sean unidades de presión.

De las relaciones de termodinámica básica, se obtiene la ecuación termodinámica de estado en términos de la presión p , el volumen molar V y la temperatura T (ec. III-12).

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \quad \text{Ec. III-12}$$

Donde el coeficiente isotérmico de la variación de la energía interna en función del volumen $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$, es llamado presión interna y se simboliza como π . El coeficiente

isocórico, es decir a volumen constante, de la variación de la presión en función de la temperatura $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ se denomina presión térmica, y es denotado como β . La ecuación III-12 se describe como:

$$\pi = T\beta - p \quad \text{Ec. III-13}$$

La aproximación de la presión interna fue descrita y aplicada para líquidos y mezclas de líquidos por Hildebrand y colegas.³¹ Ésta representa la fuerza de energía cohesiva resultante de las fuerzas de atracción y de repulsión entre las moléculas de un líquido. El parámetro de solubilidad posee en términos aproximados una relación directa con la presión interna y con la densidad de energía cohesiva, c , expresada en la ecuación III-14. Donde $\Delta_l^g U$ es la energía de un líquido relativa a su vapor ideal a la misma temperatura.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \pi = \pi_A = -\frac{U_A}{V} = c = \frac{\Delta_l^g U}{V} = \delta^2 \quad \text{Ec. III-14}$$

El parámetro de solubilidad se expresa como $\text{MPa}^{1/2}$, por lo que representa una especie de presión interna que se genera en el seno del material debido a las distintas interacciones atractivas que se establecen entre las moléculas que lo constituyen.

III.2.4.- FLOCULACIÓN DE ASFALTENOS POR INYECCIÓN DE GAS (CO₂)

Los métodos o procedimientos de producción de crudo mediante recuperación primaria y secundaria están próximos a escasear, de tal manera que, actualmente, muchos proyectos de recuperación mejorada, EOR por sus siglas en inglés, se encuentran en etapa de planificación o implementación en varias partes del mundo para ayudar a satisfacer la creciente demanda a nivel mundial de petróleo y sus derivados. Un número importante de estos proyectos involucran la inyección de CO₂.

La inyección de CO₂ aparece en los años 1930 y tiene un gran impacto en los años 1970.^{6,7} Más de 40 años de práctica a nivel de producción han llevado a que la inyección de CO₂ sea una técnica de EOR para crudos livianos y medianos. La cual puede prolongar la producción de éstos y permitir recuperar entre un 15-25% adicional del crudo original en sitio. Aproximadamente, 10 barriles de crudo son producidos por cada tonelada de CO₂ inyectado.⁸

Diversos procesos que involucran CO₂ han sido propuestos y usados para EOR tanto a nivel de pozos como en laboratorios,⁷ tales como:

- Inyección continua de CO₂.
- Inyección de mezclas CO₂-H₂O.
- Inyección de CO₂ seguido por inyección continua de agua.

Dependiendo de las propiedades del fluido y de las condiciones del yacimiento, el desplazamiento del crudo por inyección continua de CO₂ puede ser clasificado como:

- Miscible: Ocurre a presiones superiores a la presión de miscibilidad mínima.
- Inmiscible: Ocurre a presiones inferiores a la presión de miscibilidad mínima, donde hay menos intercambio de componentes o zonas de mezcla entre el gas inyectado y el fluido del yacimiento.

Las inyecciones miscibles de CO₂ mejoran la recuperación debido a que el gas ayuda a disminuir la viscosidad del crudo, mejorando así su movilidad, fundamentalmente porque se disminuye al mínimo la tensión interfacial entre crudo y gas. El gas se mezcla con el crudo por medio de tres mecanismos de transferencia de masas, principalmente; solubilidad, difusión y dispersión. Esto ocurre a condiciones específicas (aproximadamente, °API > 22 y profundidades mayores a 1200 m).^{7,8}

En el caso de las inyecciones inmiscibles, el gas es utilizado únicamente para represar el yacimiento permitiendo así el desplazamiento del crudo por empuje del mismo.^{7,8}

El proceso de EOR-CO₂ llega a ser cada vez más atractivo debido a su potencial como secuestrador de CO₂, reduciendo así el proceso global de emisiones de gases que ejercen efecto invernadero a la atmósfera. Sin embargo, tanto en un proceso de desplazamiento miscible de CO₂ como en uno inmisible, el gas inyectado puede inducir la floculación y la formación de depósitos de asfaltenos. Numerosos proyectos de EOR han reportado problemas causados por la precipitación de asfaltenos durante inyecciones de CO₂, no obstante, los principios de la precipitación y el comportamiento de fase del sistema CO₂-crudo no se encuentra completamente entendido hasta la fecha.

III.2.5.- EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE FASE DE LOS ASFALTENOS EN EL CRUDO EN FUNCIÓN DE CAMBIOS DE PRESIÓN Y TEMPERATURA

La formación de una fase asfáltica durante un proceso de producción natural depende, como se ha mencionado en varias oportunidades, de la presión y la temperatura. Este comportamiento se puede representar en un diagrama P-T (presión-temperatura), donde los puntos umbrales de precipitación de asfaltenos se localizan, trazando los límites de estabilidad, de manera similar a los diagramas de fase P-T de hidrocarburos convencionales.^{3,5,39} Los diagramas P-T de los fluidos asfálticos se denominan envolvente de precipitación de asfaltenos (APE de sus siglas en inglés, asphaltenes phase envelope). En la literatura científica abierta existen muy pocos trabajos reportados que involucren datos experimentales.

Los asfaltenos constituyen un continuo de moléculas con un amplio rango de densidades. Esto sugiere que las moléculas que presenten mayor densidad precipitarán una vez alcanzada la presión umbral de floculación, definida como la

presión a la cual se alcanza un valor crítico y se inicia la floculación y precipitación de los asfaltenos; mientras que moléculas con densidad intermedia precipitaran a presiones más bajas que la anteriormente mencionadas. Generalmente, a medida que la presión disminuye, los parámetros solubilidad y densidad tienden a disminuir proporcionalmente con la presión hasta que se alcanza el punto de burbuja. Por debajo del punto de burbuja, tanto la solubilidad como la densidad presentan una tendencia inversamente proporcional a la presión a una temperatura determinada, es decir se incrementan debido a la liberación de los hidrocarburos livianos que se encontraban inicialmente disueltos en el crudo.^{3-5,8,22}

De acuerdo a la literatura, no hay una tendencia clara para el efecto de la temperatura sobre el comportamiento de floculación de los asfaltenos. Algunas investigaciones sugieren que la solubilidad de los asfaltenos en el crudo aumenta linealmente con la temperatura hasta alcanzar la temperatura del yacimiento, luego la solubilidad disminuye linealmente como la temperatura aumenta. Nghiem y col.⁴⁰ alegan que una reducción en la precipitación de los asfaltenos puede tener lugar cuando la temperatura es incrementada, mientras que Burke y col.⁴¹ afirman lo contrario.

El primer trabajo experimental que estudia el efecto de la presión en la precipitación de asfaltenos fue realizado por Bilheimer y col.⁴² (1949), en mezclas de bitumen con tetralina empleando n-pentano como agente precipitante. Estos investigadores observaron una consistente disminución de la precipitación de asfaltenos con el aumento de la presión. Esta observación más adelante fue validada por Lhioreau y col.⁴³ (1967) empleando mezclas de crudo e hidrocarburos de metano a n-heptano. Posteriormente, APE fueron publicadas por Leontaritis y Mansoori² (1988) para el crudo Prinos, y por Leontaritis³⁹ (1996) para crudos vivos provenientes de Sur y Norte América. De estos crudos, se observó que, a medida que la temperatura se incrementa, la presión umbral disminuye, requiriendo así un cambio de presión mayor para iniciar la precipitación de asfaltenos. Esto está de acuerdo con otras observaciones (Andersen,⁴⁴ 1994; Hirschberg y col,¹⁴ 1984),

donde la solubilidad de los asfaltenos aumenta con la temperatura. En particular, la influencia de la temperatura sobre la estabilidad de los asfaltenos está sujeta a controversia. Por ejemplo, Anderson y Birdi⁴⁵ encontraron un mínimo de solubilidad a 298 K, variando la temperatura en un rango comprendido entre 277 y 373 K, y empleando precipitantes de n-C₅ a n-C₈.

Hirschberg y col.¹⁴ (1984) presentaron un estudio experimental sobre los efectos de la temperatura y la presión sobre la cantidad y naturaleza del material asfáltico precipitado. De acuerdo a los resultados obtenidos, alta temperatura y alta presión favorecen la solubilidad de los asfaltenos y la precipitación se considera como reversible. Hammami y col.⁴⁶ (2000) determinaron los diagramas APE de varios crudos vivos del Golfo de México por medio de una serie de caídas de presión isotérmica, obteniendo evidencia de precipitación de asfaltenos por encima de la presión de saturación y redisolución de los asfaltenos por debajo de esa presión, mostrando así que la precipitación de asfaltenos por caídas de presión es un proceso reversible. Szewczyk y Behar⁴⁷ (1999) describieron el diagrama de fases “teórico” y la reversibilidad del proceso de floculación con el aumento en las condiciones de presión inicial.

Por su parte, Buenrostro-González y colaboradores³ en el año 2004, evaluaron experimentalmente los efectos de la presión y la temperatura sobre la precipitación de asfaltenos en dos crudos mexicanos, C1 y Y3, mediante experimentos de floculación a alta presión y temperatura a fin de obtener las APE experimentales de estos fluidos. El conjunto de datos obtenido fue modelado empleando la ecuación de estado de la teoría de asociación estadística de fluidos para potenciales de rango variable (SAFT-VR) en el marco McMillan-Mayer desarrollado por Wu y colaboradores²² en el año 2000.

Al evaluar la precipitación de asfaltenos a alta presión encontraron que a medida que la temperatura aumenta, la presión del punto umbral disminuye, reflejando un incremento en la solubilidad de los asfaltenos con la temperatura. Este incremento

de solubilidad significa que el umbral de precipitación de asfaltenos requiere una perturbación mayor de las condiciones del medio o del solvente, tal como la densidad del crudo, lo cual implica mayor caída de la presión con respecto a las condiciones del yacimiento.

Los efectos de la temperatura y de la presión sobre la estabilidad de asfaltenos en presencia de CO₂ no han sido extensivamente estudiados en la literatura. González y colaboradores⁴⁸ en el año 2005, emplearon la teoría de asociación estadística de fluidos modificada para cadenas perturbadas (PC-SAFT) a fin de modelar el comportamiento de fase de los asfaltenos en crudos vivos modelo (mezclas de asfaleno/tolueno/gas precipitante) y en crudos vivos recombinados bajo condiciones de yacimiento.

Las estimaciones obtenidas para la presión umbral de floculación y la presión del punto de burbuja, indican que la presión umbral de floculación y la presión del punto de burbuja aumentan con la concentración del agente precipitante, independientemente de la naturaleza del gas adicionado. Sin embargo, este efecto resulta más pronunciado con el metano.

Adicionalmente, observaron que la precipitación de asfaltenos como consecuencia de la adición de etano ocurre a presiones más bajas y a concentraciones mayores (~ 25% en masa) que para el metano (~ 15% en masa). Mientras que, cuando se adiciona CO₂, el umbral de precipitación de asfaltenos se alcanza a una concentración de gas mayor (~ 50% en masa). Estos resultados indican que el metano es un agente precipitante más efectivo que el etano y que el CO₂.

Por otro lado, encontraron que la teoría PC-SAFT permite predecir de manera cualitativa y con cierto grado de precisión el comportamiento de fase de sistemas crudo/agente precipitante ya que, los resultados de simulación se ajustaron a los pocos datos experimentales disponibles.

Finalmente, proponen la existencia de una temperatura de floculación crítica a 250 °F, aproximadamente. Por debajo de esta temperatura, los asfaltenos llegan a ser inestables debido a las diferencias en las energías de interacción asfalto - solvente (crudo), y a temperaturas superiores al valor límite, la solución de asfaltenos se separa como resultado de la gran expansividad térmica del solvente comparada a la de los asfaltenos.

En 2006, Verdier y colaboradores⁴⁹ evaluaron el comportamiento de fase de dos crudos muertos provenientes de América del Sur y del Oriente Medio en presencia de CO₂, utilizando una celda de alta presión con un sistema de filtración incorporado.

Los resultados obtenidos muestran que la presión umbral de floculación aumenta linealmente con la temperatura, lo que implica que los asfaltenos tienden a ser más estables con el aumento de la presión y la disminución de la temperatura, es decir, a mayor presión, más solubles resultaron ser los asfaltenos, y a mayor temperatura, menor fue su solubilidad.

Canelón⁵⁰ en 2006, estudió la influencia de la presión y la temperatura en el umbral de floculación de asfaltenos de dos crudos venezolanos en ausencia y en presencia de CO₂, empleando un dispositivo PVT para obtener los diagramas de fase de los crudos. En sistemas sin gas, el efecto de la presión sobre el umbral de precipitación fue inexistente o insignificante. En este caso, tanto el volumen molar del soluto como el del solvente varían poco con la presión, es decir, la baja compresibilidad del medio no permite cambios significativos en el volumen molar del mismo. Por el contrario, en presencia del gas, un incremento de presión aumenta la estabilidad coloidal de los asfaltenos en el crudo debido, básicamente, a un aumento en el parámetro de solubilidad del medio.

En términos generales, para todos los casos examinados, tanto en presencia de gas como en su ausencia, encuentra que un aumento de temperatura produce el aumento en la estabilidad coloidal de los asfaltenos en el sistema estudiado.

González y colaboradores⁵¹ en el año 2008, reportaron el comportamiento de fase de crudos vivos y muertos provenientes de Sur América en presencia de CO₂, CH₄ y N₂, en el rango de temperaturas comprendido entre 100 y 500 °F y presiones entre 2,000 y 10,000 PSI. Para ello, emplearon la ecuación de estado PC-SAFT como modelo termodinámico para simular el comportamiento de precipitación de asfaltenos.

Encontraron que la presión umbral de precipitación de asfaltenos se incrementa cuando N₂ y CH₄ son adicionados al fluido original. Por el contrario, cuando el gas adicionado es CO₂, encuentran una temperatura límite, por debajo de la cual la adición de CO₂ mejora la estabilidad de los asfaltenos con respecto al crudo original. Por encima de esta temperatura, la solubilidad de los asfaltenos disminuye y la presión umbral llega a un mínimo que se incrementa a altas temperaturas.

Concluyen que los asfaltenos son más estables a mayor presión. Sin embargo, en presencia de CO₂, los asfaltenos son más estables a medida que disminuye la temperatura. A temperaturas por debajo del punto límite, el CO₂ actúa como un inhibidor de la floculación, mientras que a temperaturas mayores a ésta, actúa como un fuerte agente precipitante

Los resultados son analizados en términos del parámetro de solubilidad del medio. El parámetro de solubilidad del CO₂ es mayor que el parámetro de solubilidad del crudo modelo a temperaturas menores a 300 °F, lo que implica que la adición de CO₂ aumenta el parámetro de solubilidad de la mezcla, lo que hace que los asfaltenos sean más estables en la mezcla. Por otro lado, a temperaturas superiores a 300 °F, el parámetro de solubilidad del crudo disminuye con la

cantidad de CO₂ adicionada. En este caso, el crudo llega a ser inestable porque δ_{CO_2} es menor al δ_{Crudo} y los asfaltenos comienzan a precipitar. Como el δ_{CH_4} es menor que el δ_{Crudo} en todo el rango de temperaturas, la adición de metano siempre promueve la precipitación de asfaltenos.⁵¹

III.3.- JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

Hoy en día se justifican todos los estudios experimentales que permitan comprender efectos de la presión, temperatura, y composición en la precipitación de los asfaltenos en el crudo. Estos estudios permitirán: la mejor comprensión de los mecanismos básicos que promueven la separación de fase y, proporcionar información fundamental en el desarrollo y validación de modelos termodinámicos de precipitación de asfaltenos.

Por otro lado, la inyección de dióxido de carbono (CO_2), ha sido empleada como un método comercial de recuperación mejorada de crudo desde los años 1970 con gran éxito. Cantidades significativas de crudo residual pueden ser recuperadas gracias a este proceso. Actualmente, muchos yacimientos de crudos livianos y medianos son susceptibles a inyecciones miscibles o parcialmente miscibles de CO_2 . En este proceso el CO_2 actúa como un solvente disminuyendo la viscosidad del crudo, aumentando así la movilidad del mismo. Sin embargo, dicho proceso ocasiona cambios en el comportamiento de fase de los fluidos y pueden promover la precipitación de los asfaltenos.

Aunque existe una gran cantidad de trabajos en la literatura con relación a estos aspectos, pocos han sido los que han reportado data experimental para determinar el efecto de la temperatura y de la presión sobre el comportamiento de fase de asfaltenos en presencia de CO_2 ; la gran mayoría emplean la simulación a partir de ecuaciones de estado. Además, los escasos estudios que evalúan el comportamiento de fase de asfaltenos de manera experimental, lo hacen en un estrecho rango de temperaturas debido, fundamentalmente, a las limitaciones operacionales de los equipos empleados y al alto costo y consumo de tiempo involucrados en estos análisis. Finalmente, estos trabajos se han realizado con muestras de crudo y no de asfaltenos, en su gran mayoría.

En base a lo señalado anteriormente, en este tercer capítulo se planteó como objetivo general evaluar el efecto de la presión y la temperatura en el comportamiento de fase de asfaltenos en solución de tolueno/heptano, cercanas al umbral de floculación, y en presencia de CO₂.

Para alcanzar el objetivo general, se proponen los siguientes objetivos específicos:

1. Establecer las condiciones experimentales para evaluar el comportamiento de fase de los asfaltenos en presencia de CO₂, mediante una celda PVT equipada con un sistema de detección óptico.
2. Obtener los diagramas de fase del sistema asfaltenos/tolueno/heptano/CO₂.
3. Evaluar la influencia de la presión y la temperatura sobre el umbral de floculación de los asfaltenos en solución tolueno/heptano y en presencia de CO₂.
4. Determinar el efecto de la concentración de CO₂ en el comportamiento de fase de los asfaltenos, sometidos a alta P y T.

III.4.- PARTE EXPERIMENTAL

III.4.1.- MUESTRA

La muestra de asfaltenos empleada en el presente trabajo proviene del crudo Furrial, el cual presenta severos problemas de precipitación de asfaltenos en pozos y tuberías de producción. Este crudo se encuentra ubicado en la Cuenca Oriental, en campos petroleros ubicados en el estado Monagas – Venezuela, posee una gravedad °API de 23,7 y un contenido de asfaltenos del 4%; ver capítulo I, parte experimental, tabla I-1.

Los asfaltenos fueron separados del crudo, de acuerdo al procedimiento descrito en la metodología experimental del capítulo I, figura I-3.

III.4.2.- EQUIPO

El equipo empleado consiste en un dispositivo experimental de alta presión que permite detectar visualmente la presión umbral de floculación en soluciones de crudo o asfaltenos.

Este dispositivo experimental puede dividirse en tres partes principales. La primera parte corresponde a una celda automatizada de alta presión, diseñada para trabajar hasta una presión y una temperatura máxima operacional de 1000 bar y 200 °C, la cual está constituida por un pistón móvil que varía el volumen entre 7,85 y 35,2 cm³; permitiendo así el ajuste de la presión regulando automáticamente el volumen hasta alcanzar la condición de equilibrio y la estabilización del sistema estudiado. Esta celda está equipada con dos ventanas de zafiro que permiten una visibilidad completa de los fluidos evaluados. La segunda parte involucra un contenedor de alta presión en fibra de carbono y una balanza de precisión para pesar el gas inyectado a presiones que no excedan de 300 bar. Por último, la tercera y última parte de este equipo corresponde al sistema de visualización que

permite la detección de la floculación de los asfaltenos. Este consiste de una cámara analógica acoplada a un endoscopio ubicado en el eje de la celda, frente a una de las ventanas de zafiro y una fuente de luz blanca, colocada delante de la segunda ventana de zafiro, la cual se encuentra a 90° del eje del pistón, y que permite iluminar el interior de la celda. Adicionalmente, existen dos válvulas conectadas a la celda que permiten la introducción y remoción de muestra, así como del gas precipitante, en este caso en particular, CO₂.

La temperatura del sistema fue ajustada empleando un baño termostático que recircula el fluido caliente (una mezcla de etilenglicol) a la celda y determinada mediante una termocupla (Pt 100, con una precisión de 0,1 K). Para la evaluación de la presión se utilizó un captor de presión Kulite (HEM 375), ubicado en el interior de la celda de reacción, el cual opera entre 10 y 1000 Bar, compensado en el rango de temperaturas de 25-230 °C.

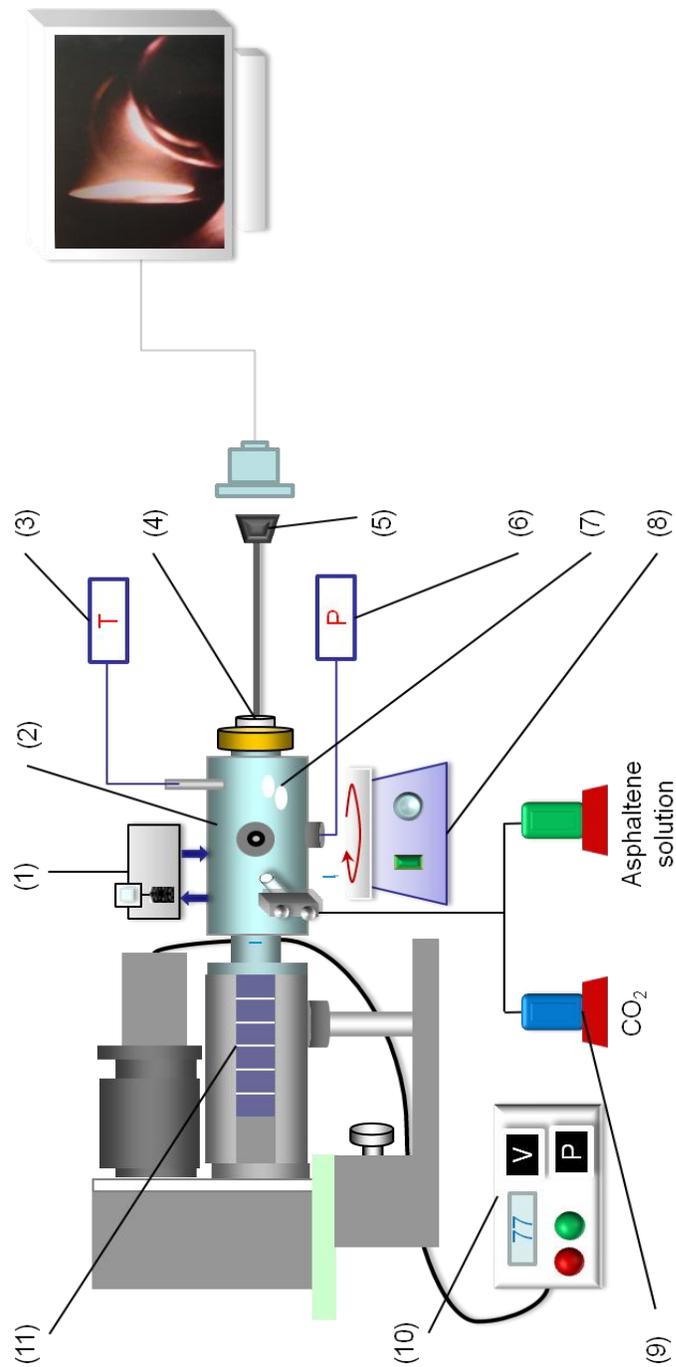


Figura III-1. Esquema del dispositivo PVT. (1) regulación térmica, (2) celda de alta presión, (3) termocupla, (4) ventana de zafiro, (5) endoscopio, (6) captor de presión, (7) barras magnético, (8) agitador magnético, (9) balanza de precisión para la inyección del gas CO₂, (10) panel de control, (11) pistón móvil.

III.4.3.- METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La causa principal de la tendencia a la floculación y formación de depósitos de asfaltenos se debe, fundamentalmente, a los cambios de solubilidad que sufren los mismos en el medio como consecuencia de alteraciones del balance termodinámico para mantenerlos dispersos en solución. Los principales parámetros que controlan la solubilidad de los asfaltenos son la presión, la temperatura y la composición del crudo

La necesidad de estudiar la tendencia de los asfaltenos hacia la floculación bajo condiciones de alta presión y temperatura radica, básicamente, en que los cambios de composición causados por la inyección de un gas, así como la despresurización de un crudo vivo a presiones generalmente superiores a la del punto de burbuja, pueden producir en ciertos tipos de crudos, la desestabilización del coloide asfáltico, induciendo así la separación de fase.

Desde esta perspectiva, resulta interesante disponer de una metodología experimental que permita determinar el umbral de floculación, inducido por adición de agentes precipitantes o por caídas de presión, para evaluar la tendencia hacia la agregación y los riesgos de precipitación de los asfaltenos, a condiciones de P y T superiores a la ambiente, inclusive a condiciones similares a las del yacimiento.

En este sentido, en este tercer capítulo se estudió el comportamiento de fase de un sistema modelo: asfaltenos Furrial en soluciones heptano / tolueno cercanas al umbral de floculación, en un amplio rango de temperaturas, y en presencia de CO₂.

A fin de evaluar el efecto de la temperatura y de la concentración del CO₂ sobre la floculación de asfaltenos, se procedió a obtener los diagramas de fase de los asfaltenos provenientes del crudo Furrial empleando una celda PVT, donde el cambio de fase es detectado ópticamente.

En vista de la extrema complejidad y opacidad de la muestra, así como de las limitaciones operacionales del dispositivo empleado para establecer el comportamiento de fase, se procedió inicialmente a determinar las condiciones óptimas de trabajo. Específicamente, se evaluaron la concentración de asfaltenos, el rango de temperatura y el tiempo de análisis. Finalmente, se procedió a obtener los diagramas de fase variando apropiadamente la presión del sistema, a una temperatura fija, hasta alcanzar la presión umbral de floculación. A continuación, se describen los análisis realizados para la determinación de las condiciones de trabajo.

III.4.3.1.- Evaluación de las condiciones óptimas de trabajo

Es importante resaltar que en este trabajo se estudió el comportamiento de fase de los asfaltenos Furrial, en presencia de CO₂, a partir de un sistema modelo constituido por asfaltenos en solución de tolueno cercanas al umbral de floculación inducido con n-C₇. Específicamente, se emplearon soluciones conteniendo asfaltenos con una relación heptano/tolueno 40:60.

a) Concentración de asfaltenos

Debido a que la detección de la floculación en el dispositivo PVT se realiza ópticamente, mediante un endoscopio y una fuente de luz blanca, la concentración de asfaltenos en la solución sistema modelo fue un parámetro de extrema importancia y crítico ya que requiere de un compromiso entre la cantidad de asfaltenos que precipitará de la solución bajo las condiciones de análisis, y la opacidad de la muestra.

Para llevar a cabo los análisis de separación fase, se requiere que la solución de asfaltenos sea lo suficientemente diluida, de manera que exista un eficiente paso de luz a través de ella, permitiendo así una óptima visualización del interior de la celda, pero a su vez se requiere que sea lo suficientemente concentrada para que al ocurrir el cambio de fase, como consecuencia de una disminución de la presión,

precipite una cantidad de asfaltenos tal que sea posible detectar su presencia en la celda de reacción.

En este sentido, se evaluó el comportamiento de fase de soluciones de asfaltenos en tolueno con concentraciones comprendidas entre 0,01 y 0,05 % en masa, tanto en presencia como en ausencia de CO₂, a temperaturas superiores a la ambiente.

b) Rango de temperaturas y presiones de análisis

Los parámetros T y P se determinaron básicamente, en función de las capacidades operacionales máximas del dispositivo empleado, así como de la temperatura de ebullición de los solventes involucrados, es decir, heptano y tolueno.

Como la capacidad térmica de la celda permite trabajar hasta una temperatura máxima de 200 °C, se procedió a evaluar el comportamiento de fase del sistema modelo entre 10 y 200 °C; considerando como sistema modelo, soluciones de asfaltenos Furrial en mezclas n-C₇ / tolueno cercanas al umbral de floculación, en presencia de CO₂.

Para el caso de la presión, aunque la capacidad máxima de la celda es de 1000 bar, se trabajó hasta presiones de 700 bar, puesto que la presión umbral máxima, bajo las condiciones de análisis, para el sistema evaluado fue de aproximadamente 500 bar.

c) Tiempo de análisis

Una vez optimizados los parámetros concentración, T y P, se procedió a determinar el tiempo requerido para establecer la presencia o no de la fase asfáltica en la celda de reacción, el cual depende fundamentalmente de la cinética involucrada en el proceso de precipitación y de esta manera de la temperatura del sistema. Por tanto, este parámetro se estableció determinando el tiempo que el sistema requería para alcanzar una condición de equilibrio. Dicho

equilibrio se refiere al tiempo necesario para que tanto el volumen en el interior de la celda, como la cantidad de asfaltenos precipitados permanecieran constantes en el tiempo, a una condición de presión y temperatura determinada.

De tal manera que, éste fue establecido mediante la supervisión de los cambios de volumen registrados y de la cantidad de asfaltenos que precipitan de la solución, hasta que ambos permanecieron sin variación en el tiempo.

III.4.3.2.- Obtención de los diagramas de fases

Los efectos de la presión y la temperatura sobre la estabilidad de los asfaltenos son de gran importancia y pueden ser evaluados mediante diagramas de fase.

Para este estudio se utilizaron asfaltenos provenientes del crudo Furrial y los diagramas de fase fueron obtenidos variando adecuadamente la temperatura y la presión del sistema hasta la aparición de la fase sólida.

Como se mencionó previamente, el sistema estudiado correspondió a una solución de asfaltenos Furrial, en una relación heptano/tolueno 40:60, cercana al umbral de floculación inducido con n-heptano (46% de n-C₇). De esta manera los análisis se realizan a menor tiempo que cuando se emplea solamente tolueno como disolvente.

Para cada determinación, en primer lugar se aplicó vacío en el interior de la celda PVT y a continuación, una cantidad determinada de la solución de asfaltenos, específicamente 9 gramos, fueron introducidos en la celda de reacción. La celda se mantuvo a una temperatura regulada y la solución de asfaltenos fue presurizada por desplazamiento del pistón hasta alcanzar la estabilización del sistema a la presión de interés. El gas se inyectó en la celda de mezcla a presión constante, usando una diferencia de presión entre la celda y la bombona de gas de al menos 10 bar. Se evaluaron tres concentraciones de CO₂, en el rango de

temperaturas comprendido entre 10 y 150 °C. Vale destacar, que la inyección del gas se realizó lentamente para evitar la floculación local en esta etapa y bajo agitación continua en el interior de la celda.

Luego de inyectado el gas, el sistema se mantuvo a presiones elevadas, en general, a una presión de 600 Bar, para garantizar su completa disolución en la mezcla. Luego de dos horas aproximadamente, la presión en la cámara fue disminuida a una velocidad de 15 Bar/min por expansión gradual del volumen, hasta alcanzar la presión de interés. Durante los experimentos se mantuvieron constantes la temperatura y la agitación del sistema. Cada cierto tiempo se registraron tanto la presión como la temperatura, así como el cambio de volumen, para prevenir y evitar la presencia de fugas de fluidos a través del dispositivo.

Es importante resaltar que la verificación de la floculación de asfaltenos se realizó luego de 24 horas de ajustadas las condiciones de P y T, excepto para los análisis llevados a cabo a 10 °C.

III.4.3.3.- Concentración de CO₂

Se evaluaron tres concentraciones de CO₂ (10, 15 y 20 % en masa). Valores que fueron seleccionados arbitrariamente en función de los resultados obtenidos por Carlos Canelón⁵⁰ en su tesis doctoral, quien obtuvo los diagramas de fase del crudo Furrial en presencia de CO₂, empleando un dispositivo muy similar al utilizado en este trabajo. Inicialmente, se quería evaluar un rango de concentraciones de CO₂ lo suficientemente amplio, tal que permitiera establecer los límites de estabilidad del sistema, es decir, a una concentración mínima necesaria para inducir la floculación y a una concentración máxima de CO₂, por encima de la cual los asfaltenos son inestables en todo el rango de temperatura. Sin embargo, debido a que se requirieron aproximadamente 2 meses para obtener cada diagrama de fase y al escaso tiempo disponible para realizar las experiencias solo se evaluaron estas tres concentraciones.

III.5.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

III.5.1.- Evaluación de las condiciones óptimas de trabajo

Se estudiaron las condiciones óptimas para evaluar la floculación de los asfaltenos en el sistema modelo propuesto en el dispositivo PVT. Los resultados se describen a continuación:

Concentración óptima de asfaltenos

En la tabla III-2 se presenta la variación de la densidad óptica de las soluciones de asfaltenos en tolueno entre 0,01 y 0,05 % en masa dentro de la celda de reacción. Los resultados se evaluaron cualitativamente mediante la transmisión de luz a través de la solución. Las experiencias se realizaron en presencia de CO₂ a P y T superiores a la ambiente. Se encontró que las soluciones con un contenido de asfaltenos entre 0,01 y 0,03 % en masa, al ser sometidas a las altas temperaturas de análisis y en contacto con el CO₂, llegan a ser lo suficientemente claras como para evaluar lo que sucede en el interior de la celda de reacción, pero la cantidad de asfaltenos que precipita no es significativa para asegurar la presencia de flóculos, figura III-2a.

La solución 0,04 % en masa de asfaltenos es oscura a condiciones ambiente y no permite visualizar los cambios ocurridos en su interior. Sin embargo, su densidad óptica disminuye significativamente en presencia de CO₂ a altas temperaturas y permite detectar visualmente el momento en el que ocurre el cambio de fase. Adicionalmente, a esta concentración en particular, precipita una cantidad de asfaltenos apreciable, que permite establecer la presencia de las partículas sólidas, figura III-2b. Las soluciones superiores al 0,05 % en masa, son tan oscuras, inclusive en presencia del gas, CO₂, a altas temperaturas, figura III-2c, que resulta imposible evaluar y establecer el momento en el que ocurre el cambio de fase.

Finalmente, como conclusión de esta experiencia se seleccionó una concentración de asfaltenos de 0,04% en masa como la óptima para realizar los estudios de cambio de fase a altas presiones y altas temperaturas.

Tabla III-2. Variación de la densidad óptica cualitativa (opacidad) y del contenido de asfaltenos que precipita de las soluciones en la celda de reacción al estar en contacto con CO₂ a T y P superiores a la ambiente.

% en masa de asfaltenos	Opacidad de la solución	Cantidad de asfaltenos precipitada
0,01	Bastante clara	Imperceptible
0,02	Clara	Muy poca cantidad
0,03	Clara	Precipita cierta cantidad de asfaltenos pero no suficiente
0,04	Oscura	La cantidad de asfaltenos que precipita es suficiente como para determinar la presencia asfaltenos
0,05	Demasiado Oscura	La solución es muy oscura no se logra visualizar nada a través de la solución

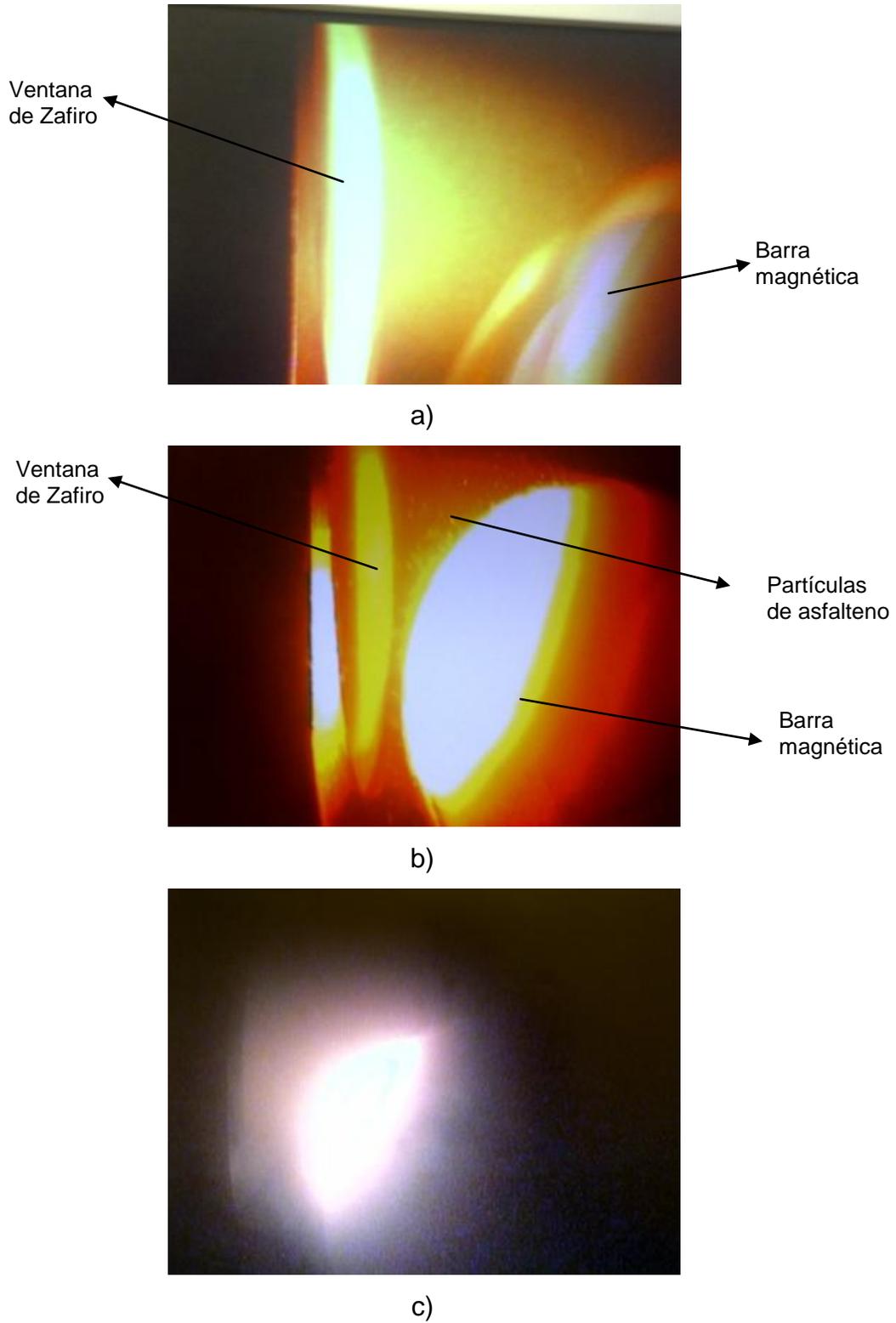


Figura III-2. Aspecto de las soluciones evaluadas en el interior de la celda de reacción a concentraciones de asfaltenos de: a) 0,03 %, b) 0,04 % y c) 0,05 % en masa.

Rango de temperaturas y presiones de análisis

La temperatura de trabajo es un parámetro que debe fijarse con mucha precaución. Se estudiaron cambios entre 10 y 200 °C (valor máximo que puede alcanzar la celda). Se pudo apreciar que a medida que se incrementa la temperatura disminuye apreciablemente la densidad óptica de la muestra. Adicionalmente, se observó que temperaturas cercanas a 10 °C la separación de fase ocurre más lentamente que a temperaturas superiores a la ambiente. De igual forma se encontró que, entre 10 y 60 °C los análisis se realizan sin inconvenientes operacionales, es decir, no se presentan fugas de fluidos a través de las líneas de conexión que resultan como consecuencia de las altas presiones a las que fueron sometidas las muestras dentro de la celda de reacción. A pesar que, entre 90 y 150 °C se comienzan a presentar pequeños problemas de fugas en las válvulas de inyección del dispositivo con el incremento de la presión por encima del punto de burbuja, debido al bajo punto de ebullición de los solventes empleados y a los cambios de fase que sufre el CO₂ con las variaciones de presión y temperatura, los análisis se pueden realizar sin mayores inconvenientes tomando en cuenta las previsiones necesarias. Sin embargo, por encima de 150 °C no fue posible llevar a cabo ninguna experiencia debido a que estos problemas se tornan cada vez más significativos.

Tiempo de análisis

El tiempo de espera necesario para establecer la separación de la fase asfáltica se determinó mediante el momento en que el sistema alcanza la condición de equilibrio. En este sentido, los resultados indicaron que 24 horas son suficientes para que ocurra el cambio de fase y para que, tanto el volumen en la celda como la cantidad de asfaltenos que se separa de la solución se mantengan constantes en el tiempo. Sin embargo, los análisis llevados a cabo a 10 °C son una excepción ya que requirieron de 48 horas para que el sistema alcanzase el equilibrio. Estos resultados tienen sentido tomando en cuenta que la floculación de asfaltenos tiene una cinética involucrada que es fuertemente dependiente de la temperatura. A altas temperaturas, la separación de fase ocurre mucho más rápido ya que

disminuye la viscosidad del medio y aumentan las colisiones entre partículas por el movimiento Browniano, lo cual favorece la agregación, floculación y posterior precipitación.⁵²

Para concluir, las condiciones de trabajo establecidas para obtener los diagramas de fase de los asfaltenos Furrial en presencia de CO₂ consistieron en una concentración de asfaltenos de 0,04 % en masa, temperaturas comprendidas entre 10 y 150 °C y tiempos de análisis de 24 horas para todo el rango de temperatura excepto para 10 °C que se fijó en 48 horas.

III.5.2.- Medidas de floculación de asfaltenos a alta presión y temperatura

En la figura III-3 se presentan las curvas de floculación y del punto de burbuja cuando se adicionan 10, 15 y 20 % en masa de CO₂ al sistema modelo constituido por asfaltenos Furrial en solución de tolueno en condiciones cercanas al punto de floculación (40 % n-C₇) y en el rango de temperaturas comprendido entre 10 y 150 °C.

En todas las figuras se puede apreciar una curva continua y otra discontinua. La primera representa la curva de precipitación y delimita las zonas de estabilidad para los asfaltenos. La curva discontinua muestra el punto de burbuja y define la zona del equilibrio líquido vapor. A continuación, se discutirán el efecto que tiene la presión, la temperatura y la concentración de CO₂ sobre el comportamiento de fase del sistema evaluado.

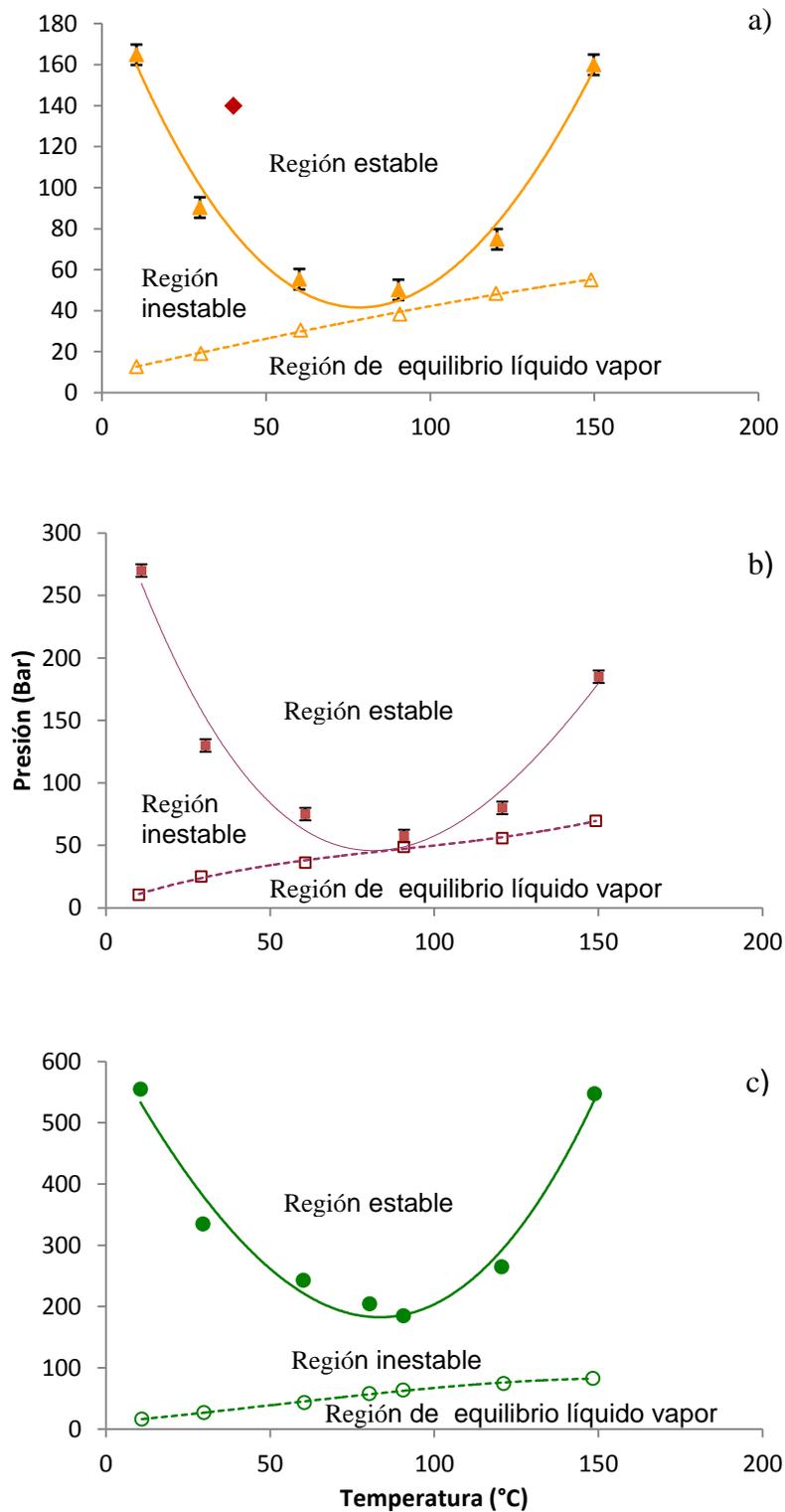


Figura III-3. Diagrama de fase de los asfaltenos Furrial en solución de tolueno, en presencia de a) 10%, b) 15 % y c) 20 % en masa de CO₂. (— curva de precipitación, ... curva del punto de burbuja).

Efecto de la presión

La figura III -3a presenta el diagrama de fase de los asfaltenos Furrial a 10 % de CO₂. En este diagrama se puede apreciar que las disoluciones de asfaltenos bajo condiciones de P y T ubicadas por encima de la curva continua se encuentran en una sola fase, es decir, los asfaltenos se encuentran disueltos en solución. Para explicar mejor este efecto, se puede considerar una presión de 140 bar y temperatura de 40 °C (rombo rojo) en este punto la disolución se encuentra en una región estable. Sin embargo, si la presión disminuye, manteniendo la temperatura constante, hasta alcanzar la curva continua, aproximadamente a 90 bar, denominada presión umbral de floculación, los asfaltenos menos solubles comienzan a precipitar y a separarse de la solución. Si la presión sigue disminuyendo, por debajo de los 90 bar, se llega a una región inestable donde cohabitan dos fases, los asfaltenos y la fase líquida, y más asfaltenos precipitan, hasta que la presión del punto de burbuja es alcanzado (curva discontinua, a 20 bar aproximadamente) punto en el cual el gas comienza a liberarse de la solución.

El comportamiento descrito anteriormente se observa en todo el rango de temperaturas estudiadas y para las tres concentraciones de CO₂ evaluadas. De esta manera es posible concluir que, un incremento de la presión mejora la estabilidad de los asfaltenos, aumentando su solubilidad en el medio. La tendencia encontrada está de acuerdo con lo reportado en la literatura,^{3,4,8,22,48-51} y puede explicarse mediante los cambios de densidad y parámetros de solubilidad que sufren todos los componentes de la mezcla durante el proceso.

Si se estudia el comportamiento en función de la densidad, se puede demostrar que el tolueno y el CO₂ aumentan su densidad con la presión, a una temperatura dada, siendo este aumento más significativo para el CO₂ por ser un gas, tal y como se puede observar en la figura III-4. Esto hace que ambos mejoren sus propiedades como solventes.^{4,22} Por tanto, un aumento de presión ocasionará un aumento de la solubilidad de los asfaltenos en el medio, coincidiendo con lo reportado hasta el momento.

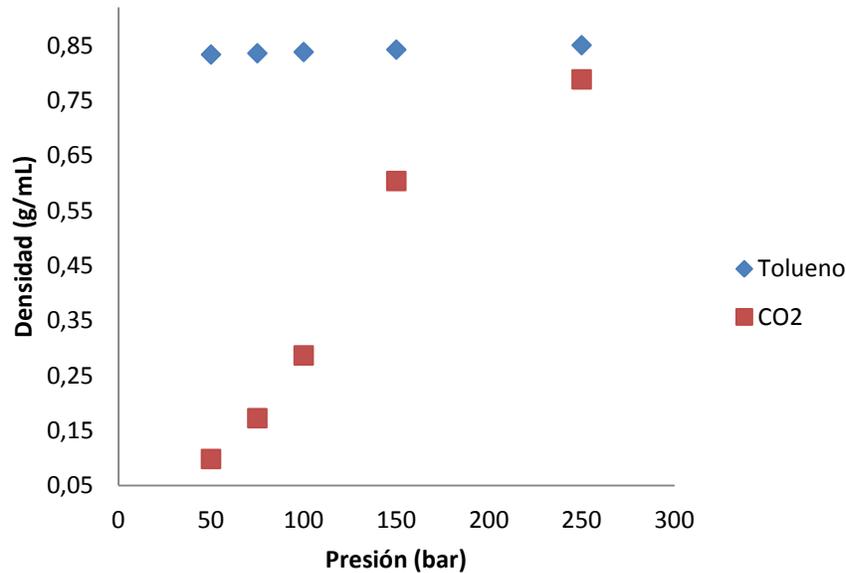


Figura III-4. Variación de la densidad del tolueno (♦) y del CO₂ (■) con la presión a 60 °C.⁵³

El efecto de la presión sobre el parámetro de solubilidad (δ) se puede explicar mediante la figura III-5 en donde se presentan los cambios del tolueno, el heptano y el CO₂ con la presión a 30 °C. Cabe destacar que el parámetro de solubilidad de los solventes puros fue calculado empleando la ecuación cúbica de estado de Peng-Robinson que se muestra a continuación:³⁸

$$\delta^2 = \frac{\sqrt{2}}{4b} \left(a - T \frac{da}{dT} \right) \left[\ln \left(\frac{V(T,P) + b(\sqrt{2}+1)}{V(T,P) + b(\sqrt{2}-1)} \right) \right] \left(\frac{1}{V(T,P)} \right) \quad \text{Ec. III-15}$$

Se puede apreciar que para los líquidos presentes en el sistema evaluado, es decir, heptano y tolueno, las variaciones del parámetro de solubilidad con la presión son despreciables, tal y como sucede para la mayoría de los líquidos. Sin embargo, en el caso de los gases, estos cambios si son significativos, como sucede con el CO₂, cuyo δ disminuye a medida que lo hace la presión. Consecuentemente, el parámetro de solubilidad de la mezcla heptano - tolueno - CO₂, debe afectarse de la misma manera, disminuyendo al disminuir la presión, y

ocasionando la separación de los asfaltenos, ya que el parámetro de solubilidad de la mezcla sigue la siguiente regla de mezcla en términos de volumen:

$$\delta_{mezcla} = \varphi_{C_7} \delta_{C_7} + \varphi_{Tol} \delta_{Tol} + \varphi_{CO_2} \delta_{CO_2} \quad \text{Ec. III-16}$$

El parámetro de solubilidad de los asfaltenos Furril⁵⁴ es de aproximadamente 17 MPa^{1/2}. De esta manera, cuando el CO₂ es inyectado, el parámetro de solubilidad del medio líquido disminuye induciendo una disminución de la solubilidad de los asfaltenos en el medio y por ende su precipitación. Este efecto es más significativo a medida que disminuye la presión en el sistema.

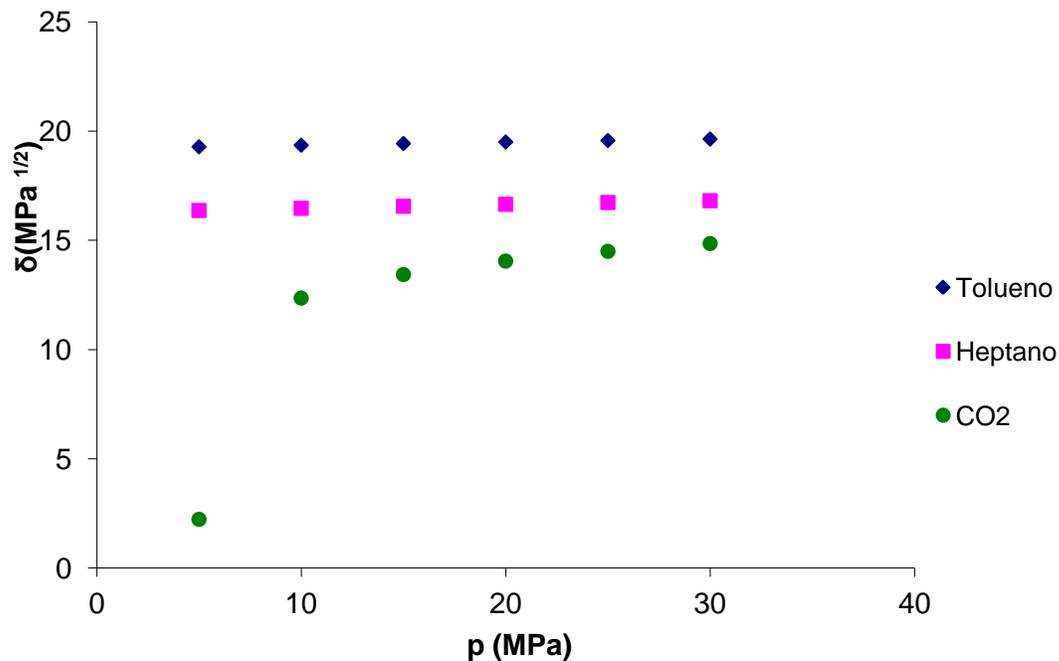


Figura III-5. Variación del parámetro de solubilidad del tolueno, heptano y CO₂ con la presión a 30 °C, calculados teóricamente empleando la ecuación de estado de Peng Robinson.^{38,40,53}

Efecto de la temperatura

El efecto que ejerce la temperatura en el comportamiento de fase de los asfaltenos es complejo. Se puede apreciar que a medida que aumenta la temperatura, disminuye la presión umbral de floculación, es decir, se incrementa la solubilidad de los asfaltenos, hasta alcanzar un valor mínimo aproximadamente a 80 °C para todas las concentraciones de CO₂ estudiadas (figuras III 3a - 3c), a partir de este umbral, un aumento de temperatura incrementa la presión umbral de floculación, es decir, disminuye la solubilidad de los asfaltenos lo que conduce a su precipitación.

La figura III-6 presenta la variación del parámetro de solubilidad del CO₂ a varias presiones y la de los asfaltenos Furrial a un bar de presión.⁵⁴ Se puede apreciar que el efecto de la temperatura sobre la estabilidad del sistema no puede ser explicado con el concepto del δ , ya que los valores del CO₂ nunca se cruzan con el parámetro de solubilidad de los asfaltenos Furrial en el rango de temperatura estudiado. Esto contrasta fuertemente con las explicaciones encontradas en la literatura. La mayoría de los estudios presentan valores simulados de muestras de crudo empleando ecuaciones de estado, como PC-SAFT, que indican que el CO₂ puede comportarse como inhibidor o promotor de la floculación dependiendo del parámetro de solubilidad, δ .^{48,51} De acuerdo a los resultados teóricos, por debajo de la temperatura umbral, el parámetro de solubilidad del CO₂, δ_{CO_2} , es mayor que el parámetro de solubilidad del crudo, δ_{crudo} . Por lo tanto, la adición de CO₂ bajo estas condiciones aumentará el parámetro de solubilidad del medio incrementando así la solubilidad de los asfaltenos. Por encima de la temperatura umbral, la adición del gas reduce el δ_{crudo} y disminuye la solubilidad de los asfaltenos, llegando a ser inestables y precipitan.^{48,51}

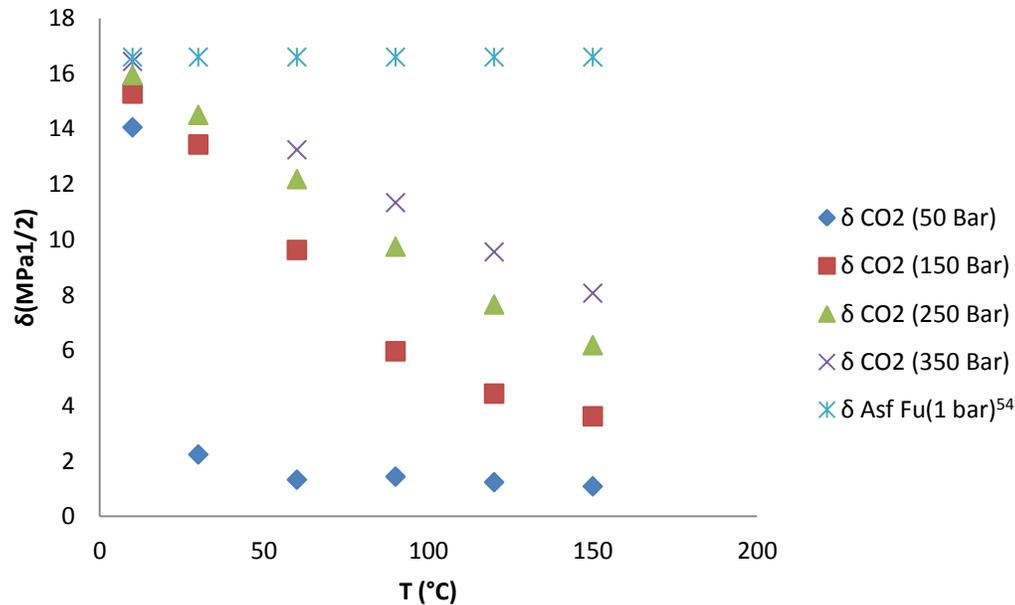


Figura III-6. Variación del parámetro de solubilidad de los asfaltenos Furrrial⁵⁴ y del CO₂ con la temperatura. Cálculos realizados empleando la ecuación de estado de Peng-Robinson.^{38,40,53}

La presencia de la temperatura umbral posiblemente puede explicarse tomando en cuenta los siguientes aspectos:

1. Un aumento en T mejora la miscibilidad; en ausencia de fuerzas intermoleculares específicas de los fluidos. Dos fluidos se mezclarán más fácilmente a altas T debido a que la contribución (negativa) de la entropía de mezcla en la energía de Gibbs aumenta con la temperatura, favoreciendo así la miscibilidad.
2. Sin embargo, un incremento en la temperatura, también ocasiona una disminución de la densidad y del parámetro de solubilidad del fluido, disminuyendo así su poder como solvente. A temperatura constante, la solubilidad de los asfaltenos disminuye con la densidad del solvente.

De esta manera se puede pensar que en el sistema puede existir la competencia de dos fenómenos opuestos, cambios de entropía y de densidad,

respectivamente. El primero predomina a temperaturas por debajo de 80°C, y el segundo controla el sistema a temperaturas superiores.

Efecto de la composición de CO₂

En la figura III-7 se comparan los diagramas de fase de los asfaltenos Furrial a las diferentes concentraciones de gas estudiadas, 10, 15 y 20 %.

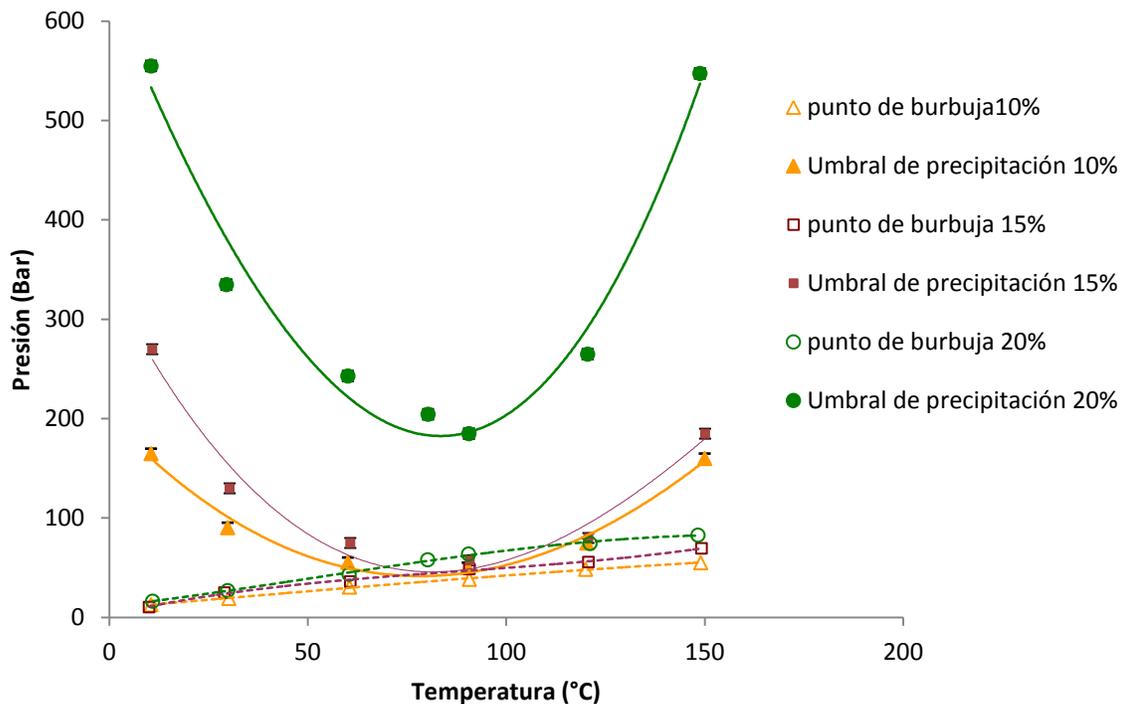


Figura III-7. Diagrama de fase de los asfaltenos Furrial en presencia de CO₂.

En la figura III-7 se observa que la cinética de floculación de asfaltenos aumenta con la concentración de CO₂. De igual manera, la diferencia entre la presión umbral y la presión del punto de burbuja ($P_{\text{umbral}} - P_{\text{burbuja}}$) se incrementa con la cantidad de gas inyectado, siendo más amplia cuando la concentración es de 20%.

Es evidente que al ser el CO₂ un agente precipitante, mientras mayor sea su concentración, más inestable se volverá el sistema y la precipitación de los

asfaltenos ocurrirá rápidamente. De tal manera que, con pequeñas variaciones de presión (caídas) ocurrirá el cambio de fase, lo cual está de acuerdo con lo reportado en la literatura.^{48,51}

Para intentar explicar el efecto de la concentración de CO₂ en el comportamiento de fase del sistema evaluado y que la diferencia entre la presión umbral y la presión del punto de burbuja ($P_{\text{umbral}} - P_{\text{burbuja}}$) sea más pronunciada cuando la concentración de gas es 20 %, se determinó el parámetro de solubilidad de la mezcla tolueno/heptano/CO₂ a cada presión umbral de floculación, empleando la ecuación de estado de Peng-Robinson. Los resultados se presentan en la figura III-8.

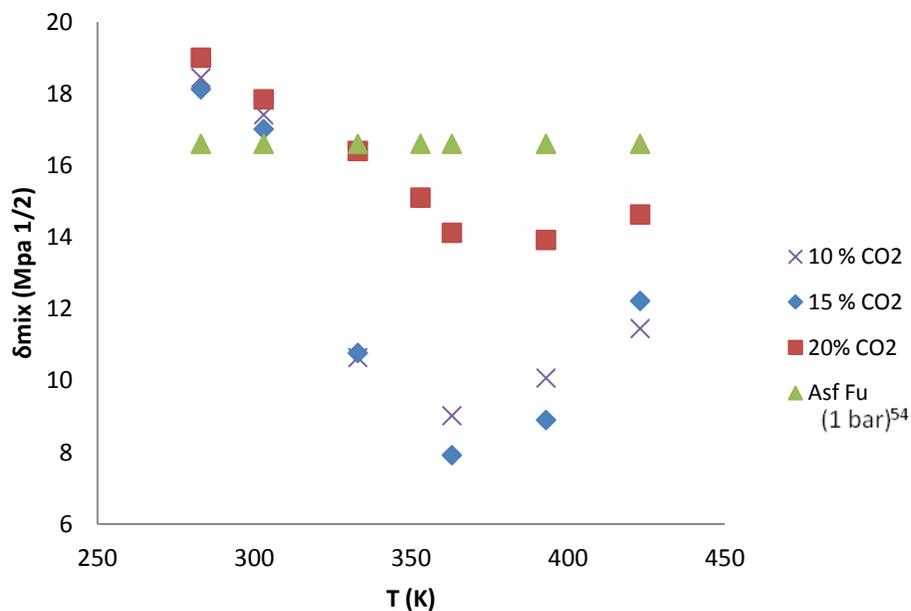


Figura III-8. Variación del parámetro de solubilidad de los asfaltenos Furrrial y de la mezcla tolueno/heptano/CO₂ con la temperatura a la presión umbral de floculación. Cálculos realizados empleando la ecuación de estado de Peng-Robinson.^{38,40,53}

Como se puede observar en la figura, aunque el parámetro de solubilidad de la mezcla presente prácticamente la misma tendencia cuando la concentración de CO₂ es 10% o 15% y en efecto exista una diferencia importante respecto a 20% de gas, la diferencia entre el parámetro de solubilidad de los asfaltenos y la mezcla es menor cuando la concentración del gas es 20%, de tal manera que, bajo estas condiciones los asfaltenos deberían ser más estables y el cambio de fase tendría que ocurrir a presiones más bajas, lo cual no ocurre experimentalmente. Por lo tanto, el parámetro de solubilidad no permite explicar el comportamiento experimental presentado en la figura III-7.

III.6.- CONCLUSIONES

1. Los aumentos de presión siempre conducen a un aumento de la solubilidad y la estabilidad de los asfaltenos en un fluido gasificado.
2. Para la temperatura existe un valor de solubilidad crítico, por debajo del cual la solubilidad de los asfaltenos aumenta con los incrementos de T, y a temperaturas superiores a este valor crítico los aumentos de temperatura conducen a una disminución de la solubilidad.
3. La cinética de floculación de asfaltenos aumenta con la concentración de CO₂ inyectado en solución.

CONCLUSIONS

1. L'augmentation de la pression conduit toujours à une augmentation de la solubilité et de la stabilité des asphaltènes dans un fluide gazé.
2. Pour la température, il y a une valeur de solubilité critique en dessous de laquelle la solubilité des asphaltènes augmente avec l'augmentation de T. Inversement, pour des températures supérieures à cette valeur critique la solubilité diminue avec l'augmentation de T.
3. La cinétique de floculation des asphaltènes augmente avec la quantité de CO₂ injecté dans la solution.

III.7.- BIBLIOGRAFÍA

1. Leontaritis, K. J., y Mansoori, G. A. "Asphaltene Flocculation During Oil Production and Processing: A Thermodynamic Colloidal Model". SPE International Symposium on Oil Field Chemistry, SPE 16258, San Antonio, TX, 1987.
2. Leontaritis, K. J. and Mansoori, G.A. "Asphaltene Deposition. A Survey of Field Experiences and Research Approaches". J. Petrol. Sci. Eng., 1988, 1, 229-239.
3. Buenrostro-Gonzalez, E., Lira-Galeana, C., Gil-Villegas, A. y Wu, J. "Asphaltene Precipitation in Crude Oils: Theory and Experiments". AIChE Journal, 2004, Vol. 50, N° 5, 2552-2570.
4. Soroush, S., Vafaie, M. y Masoudi, R. "Applying the PR-EOR to Predict the Onset of Asphaltene Precipitation from n-Alkane Diluted Bitumes". Iran. J. Chem. Chem. Eng, 2007, Vol. 26, N° 3, 111-119.
5. Akbarzadeh, K., Hammami, A., Kharrat, A., Zhang, D., Allenson, S., Creek, J., Kabir, S., Jamaluddin, A., Marshall, A., Rodgers, R., Mullins, O. y Solbakken, T. "Asphaltenes—Problematic but Rich in Potential". Oilfield Review, 2007.
6. Binshan, J., Xiaofeng, Q., Jishun, Q., Xinglong, C. y Tailiang, F. "Asphaltene Deposition and Its Effects on Production Performances In the Development of Oil Field by CO₂ Flooding: A Numerical Simulation Assessment". SPE EUROPEC/EAGE Annual Conference and Exhibition, SPE 129804, Barcelona, Spain, 2010.
7. Shawket Ghedan. "Global Laboratory Experience of CO₂-EOR Flooding". SPE/EAGE Reservoir Characterization and Simulation Conference, SPE 125581, Abu, Dhabi, 2009.
8. Verdier, S. "Experimental Study and Modelling of Asphaltene Precipitation Caused by Gas Injection". Tesis Doctoral. Universidad Técnica de Denmark, 2006.
9. Eclipse Technical Description, "The Asphaltene Option". 2008.

10. Choiri, M. "Study of CO₂ Effect on Asphaltene Precipitation and Compositional Simulation of Asphaltenic Oil Reservoir". Trabajo de Maestría. Universidad de Stavanger, 2010.
11. Leontaritis, K.J. "Asphaltene Near-wellbore Formation Damage Modeling". SPE Formation Damage Control Conference, Society of Petroleum Engineers, Louisiana. A, 1998.
12. Lizadeh, N. "Simulating the Permeability Reduction due to Asphaltene Deposition in Porous Media". International Petroleum Technology Conference, Doha, Qatar, 2009.
13. Flory, P.J., "Thermodynamics of High Polymer Solutions". The Journal of Chemical Physics, 1942, 10(1), 51-61.
14. Hirschberg, A., de Jong, L., Schipper, B. y Maijer J. "Influence of Temperature and Pressure on Asphaltene Flocculation". SPE J., 1984.
15. Cimino, R. "Thermodynamic Modelling for Prediction of Asphaltene Deposition in Live Oils". SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, Society of Petroleum Engineers, SPE 28993, San Antonio, Texas, 1995.
16. Wang, J. X. "Predicting Asphaltene Flocculation in Crude Oils". Tesis Doctoral, New Mexico Institute of Mining & Technology, 2000.
17. Nghiem L., Hassam M. y Nutakki R. "Efficient modelling of asphaltene precipitation". SPE Annual Technical Conference and Exhibition, SPE 26642, Houston, Texas, 1993.
18. Chung, T. H. "Thermodynamic Modeling for Organic Solid Precipitation". SPE Annual Technical Conference and Exhibition, SPE 24851, Washington, DC, 1992.
19. Liao, Z. y Geng, A. "Asphaltenes in oil reservoir". Chinese Science Bulletin, 2000, Vol. 45, N° 8.
20. Pina, A., Mougin, P. y Béhar, E. "Characterization of Asphaltenes and Modelling of Flocculation: State of the Art". Oil & Gas Science and Technology, 2006, Vol. 61, N° 3, 319-343.
21. Victorov A., Firoozabadi A. "Thermodynamics of asphaltene precipitation in petroleum fluids by a micellization model". AIChE J., 1996, Vol. 42, 1753-1764.

22. Wu, J., Prausnitz, J. y Firoozabadi, A. "Molecular-Thermodynamic Framework for Asphaltene-Oil Equilibria". *AICHE J.*, 1998, Vol. 44, N° 5, 1188-1199.
23. Pan H. y Firoozabadi A. "A thermodynamic micellization model for asphaltene precipitation: Part I Micellar size and Growth". *SPE annual Technical Conference and Exhibition*, SPE Paper 36741, Denver, Colorado, 1996.
24. Firoozabadi, A., *Thermodynamics of hydrocarbon reservoirs* McGraw-Hill, New York, 1999.
25. Lee, L. L. "Molecular Thermodynamics of Nonideal Fluids". Batter-worth, Boston, 1988.
26. Chapman, W. G., Jackson, G. y Gubbins K. E. "Phase Equilibria of Associating Fluids, Chain Molecules with Multiple Bonding Sites". *Mol. Phys.*, 1988, 65, 1057.
27. Goharshadi, E. y Hesabi, M. "Estimation of solubility parameter using equations of state". *Journal of Molecular Liquids*, 2004, 113, 125–132.
28. Levin, M. y Redelius, P. "Determination of Three-Dimensional Solubility Parameters and Solubility Spheres for Naphthenic Mineral Oils". *Energy & Fuels*, 2008, 22, 3395-3401.
29. Redelius, P. G. "Solubility parameters and bitumen". *Fuel*, 2000, 79, 27-35.
30. Scatchard, G. "Equilibria in Nonelectrolyte Solutions". *Chem. Rev.*, 1931, 8, 321.
31. Hildebrand J.H. y Scott R.L. "The solubility of nonelectrolytes". 3 rd Ed., Reinhold, New York, 1950.
32. Barton A. "Handbook of solubility parameters and other cohesion parameters" CRC Press, Inc., 1983.
33. Maloney D.P. y Prausnitz J.M. "Thermodynamic properties of liquid polyethylene". *Journal of Applied Polymer Science*, 1974, 18, 2703 – 2710.
34. Lyckman E.W., Eckert C.A. y Prausnitz J.M. "Generalized liquid volumes and solubility parameters for regular solution application". *Chem. Eng. Sci.*, 1965, 20, 703 – 706.
35. Hoy K.L. "New values of the solubility parameters from vapor pressure data". *J. Paint. Technol.*, 1970, 42, 1, 76 – 118.

36. Hansen, C. H. "Hansen Solubility Parameters. A User's Handbook". 2 nd ed., CRC Press: Boca Raton, FL, 2007.
37. Barton, A. "Solubility Parameters". Chemical Reviews, 1975, vol. 75, N° 6.
38. Verdier, S. y Andersen, S. "Internal Pressure and Solubility Parameter as a Function of Pressure". Fluid Phase Equilib, 2005, 231 (2), 125-137.
39. Leontaritis, K. J. "The Asphaltene and Wax Deposition Envelopes". Fuels Sci. Technol. Int., 1996, 14, 13.
40. Ngheim, L. X., Kohse, B. F., Ali, F. y Doan, Q. "Asphaltene Precipitation, Phase Behavior Modeling and Compositional Simulation". Asia Pacific Conference on Integrated Modeling for Asset Management, SPE 59432, Yokohama, Japan, 2000.
41. Burke, N. E., Hobbs, R. E. y Kashon, S. F. "Measurement and Modeling of Asphaltene Precipitation". Journal of Petroleum Technology, 1990, 42, 1440-1446.
42. Bilheimer, J. S., Sage, B. H. y Lacey, W. N. "Multicondensate Phases in the n-Pentane–Tetralin–Butane System". Trans. AIME, 1949, 283.
43. Lhioreau, C., Briant, J. y Tindy, R. "Influence de la Pression sur la Flocculation des Asphaltenes". Rev. Inst. Frances Pet., 1967, 22, 797.
44. Andersen, S. I. "Dissolution of Solid Boscan Asphaltenes in Mixed Solvents". Fuel Sci. Technol. Int., 1994, 12, 51.
45. Andersen, S. I.; Birdi, K. S. "Influence of Temperature and Solvent on the Precipitation of Asphaltenes". Fuel Sci. Technol. Int. 1990, 8, 593- 615.
46. Hammami, A., Phelps, C. H., Monger-McClure, T. y Little, T. M. "Asphaltene Precipitation from Live Oils; An Experimental Investigation of Onset Conditions and Reversibility". Energy & Fuels, 2000, 14, 14.
47. Szewczyk, V. y Behar, E. "Compositional Model for Predicting Asphaltenes Flocculation". Fluid Phase Equilibria, 1999, 158, 459 – 469.
48. Gonzalez, D., David, T., Hirasaki, G. y Chapman W. "Prediction of Asphaltene Instability under Gas Injection with the PC-SAFT Equation of State". Energy & Fuels, 2005, 19, 1230-1234.

49. Verdier, S., Carrier, H., Andersen, S. y Daridon, J. L. "Study of Pressure and Temperature Effects on Asphaltene Stability in Presence of CO₂". *Energy & Fuels* 2006, 20, 1584-1590.
50. Canelon, C. "Cinétique de floculation des asphaltènes dans les mélanges n-heptane-toluène et étude de leur stabilité dans le brut en présence de CO₂ à haute pression et haute température". Tesis Doctoral. L'Université de Pau et des Pays de l'Adour y la Universidad Central de Venezuela, 2006.
51. Gonzalez, D., Vargas, F., Hirasaki, G. y Chapman, W. "Modeling Study of CO₂-Induced Asphaltene Precipitation". *Energy & Fuels* 2008, 22, 757-762.
52. Maqbool, T., Srikiratiwong, P. y Scott Fogler. "Effect of Temperature on the Precipitation Kinetics of Asphaltenes". *Energy & Fuels*, 2011, 25 (2), 694-700.
53. <http://webbook.nist.gov/chemistry/form-ser.html>
54. Fernández, M. "Estudio de Solubilidad de Asfaltenos en Función de la Temperatura". Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, 2008.