

Universidad Rey Juan Carlos

Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología



INGENIERO QUÍMICO

Curso académico 2010/2011

Trabajo de Fin de Carrera

**ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA PRESENCIA DE
ADITIVOS EN LA PRECIPITACIÓN DE ASFALTENOS DE
CRUDOS DE PETRÓLEO MEDIANTE REFLEXIÓN LÁSER**

Autor: Longinos Velasco Arconada

Directores: Javier Dufour Andía / Raúl Giménez Aguirre

JAVIER DUFOUR ANDÍA, profesor titular del Departamento de Tecnología Química y Energética de la universidad Rey Juan Carlos y RAÚL GIMÉNES AGUIRRE, Becario Docente del Departamento de Tecnología Química y Energética de la Universidad Rey Juan Carlos.

INFORMAN: que el presente trabajo de investigación titulado: “Estudio de la influencia de la presencia de aditivos en la precipitación de asfaltenos de crudos de petróleo mediante reflexión láser” constituye la memoria del Trabajo Fin de Carrera que presenta LONGINOS VELASCO ARCONADA como parte de su formación para aspirar al título de Ingeniero Químico y que ha sido realizado en los laboratorios del Grupo de Ingeniería Química y Energética bajo nuestra dirección.

Y para que conste firman el presente certificado, en Móstoles, a miércoles 29 de Junio de 2011.

Fdo.: JAVIER DUFOUR ANDÍA

Fdo.: RAÚL GIMÉNES AGUIRRE

Alguien ya predijo que “nada en el mundo puede reemplazar la perseverancia. El talento no lo hace, no hay nada más común que hombres sin éxito y con talento. El genio no lo hace, la genialidad que no obtiene recompensa es casi un proverbio. Tampoco la educación, el mundo está lleno de personas educadas en la ruina. La perseverancia y la determinación son las únicas omnipotentes. El lema “sigue adelante” ha resuelto y siempre resolverá los problemas de la carrera humana.”

Pues bien, si hay alguien capaz de demostrar, y lo que es más importante poder enseñarlo, que todo lo anterior es cierto, es Raúl, a quien he de agradecer todas las horas que pasó a mi lado, enseñándome más de lo necesario, y sin jamás realizar un mal gesto o contestación. Por ello, y por otras muchas cosas, si hay alguien que merece especial mención eres tú, a quien más que mi director, considero un amigo, gracias.

En cuanto a mi otro director, Javier, es más que de agradecer la inestimable ayuda en cuanto a su calidad y rapidez para todo lo que requerí de él, también siempre dispuesto a ayudarme cuando se lo pedí.

No obstante, previa realización de tan engorrosa tarea como la elaboración de esta memoria y toda la experimentación asociada, algunos ya se habían encargado de formarme como persona, consiguiendo que aprendiese que en esta vida la perseverancia, el esfuerzo, la paciencia y el espíritu de superación me harían, cuanto menos, buena persona. Por ello, gracias a mi padre y a mi madre por todo lo que me habéis enseñado y seguíis, aun con 23 años, enseñando. También he de agradecer a mi hermana, quien me demostró que de vez en cuando, hay que tener cierto temperamento para sobrevivir en este mundo.

También he de agradecer a mi novia, Cristina, por todo el cariño y apoyo que siempre me da, y además me enseñó a “tirar del carro” por aquello que merece la pena. Pero ella tampoco lo aprendió sola, sino que se lo enseñaron sus padres que fueron capaces de aceptarme.

Por último, que no menos importante, se dice que “no hay mejor medicina que una buena sonrisa”, y si existe algún tipo de persona en este mundo capaz de lograrlo, esos son mis amigos, a quienes conozco desde que entre en esta universidad y para quienes no tendría palabras para describir todos los momentos pasados, y espero que futuros, que hemos pasado juntos. Gracias a Adri, los Roberto's, San Juan, Nacho, Kikin, Irijo, etc.

Como conclusión, gracias a todos!!

P.D.: a todos aquellos lectores de la presente memoria ruego sepan perdonar los posibles errores y que su lectura se les haga lo más llevadero posible, ya que a pesar de estar leído, repasado y más que corregido, siempre se me pudo quedar alguna errata.

ÍNDICE

Índice

1. Resumen.....	3
2. Introducción.....	5
2.1. El petróleo.....	5
2.1.1. Consumo y reservas.....	5
2.1.2. Origen y formación.....	7
2.1.3. Estructura y análisis.....	8
2.2. Aseguramiento de flujo.....	11
2.3. Asfaltenos.....	14
2.3.1. Asfaltenos: Definición, formación y estructura.....	14
2.3.2. Agregación de asfaltenos: factores que afectan a la deposición.....	15
2.3.3. Modelos de precipitación.....	19
2.3.4. Métodos para la determinación del umbral de precipitación.....	20
2.4. Aditivos para la inhibición de la precipitación de asfaltenos.....	22
3. Objetivos.....	25
4. Metodología.....	26
4.1. Materias primas.....	26
4.1.1. Crudo.....	26
4.1.2. Disolventes.....	27
4.1.3. Aditivos.....	27
4.2. Instrumentación.....	28
4.2.1. Otro material.....	30
4.3. Procedimiento experimental.....	30
4.3.1. Ensayos cinéticos de precipitación de asfaltenos.....	30
4.3.2. Purificación y extracción de los asfaltenos precipitados.....	31
4.4. Tratamiento matemático de los resultados.....	32
4.5. Técnicas de caracterización.....	33
4.5.1. Termogravimetría (TGA).....	33
4.5.2. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).....	33
4.5.3. Análisis elemental (HCNS).....	34
4.5.4. Resonancia magnética nuclear de protón (RMN ¹ H).....	35
5. Resultados.....	36
5.1. Modelo cinético de agregación de asfaltenos.....	36
5.1.1. Determinación del umbral de precipitación.....	36

5.1.2. Cinéticas de agregación.....	37
5.1.3. Modelo cinético: ajuste de las cinéticas de agregación.....	42
5.1.4. Modelo Cinético: predicción de umbrales.....	46
5.2. Técnicas de caracterización.....	50
5.2.1. Termogravimetría (TGA).....	51
5.2.2. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).....	53
5.2.3. Análisis elemental (HCNS).....	57
5.2.4. Resonancia magnética nuclear de protón (RMN ¹ H).....	60
6. Conclusiones.....	65
7. Recomendaciones.....	67
8. Bibliografía.....	68

RESUMEN

1. Resumen.

El crudo de petróleo es seguramente la materia prima más importante en la sociedad actual. El principal motivo es el gran abanico de usos que tiene, desde materia prima en la producción de plásticos hasta la obtención de combustibles, siendo los más importantes para la sostenibilidad del actual nivel de vida en las sociedades desarrolladas.

Es por ello, junto con su relativa escasez, que se hace necesario mejorar la tecnología de extracción, de forma que la cantidad de reservas aprovechables, tanto desde el punto de vista económico como técnico, aumente. Consecuencia de lo anterior se hace imprescindible la investigación en nuevas formas para mejorar la recuperación de los yacimientos de petróleo. Una de las principales disciplinas en este campo es el aseguramiento de flujo, en especial, el estudio de la precipitación de asfaltenos en crudos de petróleo.

Uno de los principales problemas del estudio del proceso de agregación de los asfaltenos reside en la forma en la que encuentran en el seno del crudo y en su estructura. Generalmente se acepta que se encuentran aislados en una fracción estabilizada por las resinas del crudo, siendo que cuanto mayor es la concentración de éstas, mayor es la estabilidad de los asfaltenos. Sin embargo, ningún estudio ha sido capaz de determinar una estructura general debido a que son una distribución muy amplia de compuestos que dependen de la forma de obtención y naturaleza del crudo. Es por ello que se les define en función de su solubilidad, considerándose asfaltenos a aquella fracción del crudo de petróleo insoluble en n-heptano pero soluble en tolueno.

El empleo de aditivos anti-agregantes como método para la inhibición del fenómeno de agregación de asfaltenos es, seguramente, el método más económico, con mejores resultados y fácil de aplicar. Sin embargo, presentan el inconveniente de la necesidad de crear casi un aditivo para cada crudo de petróleo, ya que su efectividad tiene una alta dependencia de la composición del crudo.

Por tanto, el objetivo del proyecto es el estudio de cómo afectan las diversas variables en el proceso cinético de agregación en crudos tratados con aditivos anti-agregantes, a través de un modelo basado en la cantidad de agregados. Principalmente se enfocó la investigación a la evaluación del proceso en función de la variación de la relación n-heptano/crudo, temperatura y concentración de aditivo.

Aun existiendo muchas técnicas de análisis, la técnica de reflexión láser, *Fosed Beam Reflection Measurement* (FBRM), es la única capaz de analizar tanto la cantidad como la distribución de tamaños de partículas consecuencia del proceso de agregación de las partículas de asfaltenos. Su importancia se debe a que ante un aumento de cualquiera de estos parámetros, las probabilidades de obturación de las porosidades de las rocas del yacimiento o de taponamiento de los conductos de extracción son mayores.

Para completar el estudio se utilizaron equipos de resonancia magnética nuclear, espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, termogravimetría y análisis elemental, para poder evaluar las variaciones en la estructura de los asfaltenos.

En cuanto a los resultados que se obtuvieron, en primer lugar se determinó que un aumento de la relación n-heptano/crudo, conduce a un mayor número de agregados, en un menor tiempo y de mayor tamaño. Además, la caracterización de éstos, muestra como cada vez los agregados son menos aromáticos y más ramificados, por lo que cada vez tienen una mayor estabilidad.

En cuanto a la temperatura, su efecto es tal que al aumentar, el número de agregados es menor mientras que su distribución de tamaños de partículas permanece casi constante. Sin embargo, las estructuras resultantes varían en función de si el crudo ha sido aditivado o no. Los resultados mostraron que cuando se aumenta la temperatura en crudos no tratados con aditivos anti-agregantes, los agregados son menos aromáticos y con cadenas laterales más largas, pero con ramificaciones constantes. En el caso de crudos tratados, los esqueletos son más aromáticos y más ramificados, pero con similar número y longitud de cadenas laterales.

Para el caso del aumento de la concentración de aditivo, disminuye la aromaticidad de los agregados, se vuelven menos ramificados y con cadenas laterales más largas. Además, disminuye el número y aumenta el tamaño de la distribución de partículas. Sin embargo, este efecto tiene un límite, ya que la adsorción del aditivo sobre los asfaltenos alcanza un máximo, alrededor de las 100 ppm.

Por último, tanto el modelo cinético de agregación, como el de predicción de valores de umbral a 30 y 45 °C, mostraron en ambos casos un alto nivel de precisión, reproduciendo con exactitud ambos fenómenos para cualquiera de las variables objeto de estudio, empleando para ello únicamente los valores de cantidad total de agregados en función del tiempo, la relación a la que sucede tal agregación y el tiempo. Sin embargo a 60 °C el modelo de predicción de umbrales no es válido, ya que la tendencia es lineal, y no sigmoideal como ocurre a 30 y 45 °C.

En conclusión, el presente estudio, con ayuda de la técnica de reflexión láser y los modelos cinéticos de agregación, ha permitido determinar la influencia de tres parámetros sobre el proceso de agregación: relación n-heptano/crudo, temperatura y concentración de aditivo. A su vez, las técnicas de caracterización permitieron conocer las variaciones estructurales en función de los anteriores parámetros, quedando demostrada la viabilidad de los aditivos anti-agregantes para la inhibición de precipitación de asfaltenos, así como la fiabilidad del modelo para su aplicación directa al proceso de extracción de crudos de petróleo.

INTRODUCCIÓN

2. Introducción.

2.1. El petróleo.

El petróleo es una de las fuentes energéticas más importantes en la sociedad moderna. No sólo se utiliza como materia prima para plásticos y otros productos, sino que también se utiliza como fuente de energía, bien en la industria o para transporte. La palabra petróleo, deriva del latín “petra” y “oleum”, y significa, literalmente, piedra aceitosa. Se refiere a los hidrocarburos que se producen en la roca sedimentaria en sus diferentes formas: gas, líquido, semisólido o sólido [1].

Desde el punto de vista químico, el petróleo es una mezcla compleja de hidrocarburos, generalmente con pequeñas partes de compuestos nitrogenados, oxigenados y de azufre, así como trazas de compuestos metálicos. No obstante, tal vez la definición más correcta de un crudo es la que surge de las familias de compuestos orgánicos que lo forman: saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos, conjunto conocido como SARA [2].

2.1.1. Consumo y reservas.

Los combustibles que se derivan del crudo de petróleo suministran más de la mitad de la energía mundial. Estos combustibles son, principalmente gasolina, keroseno y diésel, como combustible para transporte de personas y mercancías, así como gasóleo y gas natural, empleados para la generación de electricidad.

Otros usos del crudo están relacionados con la fabricación de fibras sintéticas y plásticos, pinturas, fertilizantes, insecticidas, jabones, etc. En conclusión, el petróleo es la materia prima tanto para la industria manufacturera como para la industria moderna.

La importancia del crudo actualmente puede visualizarse en la Figura 1, en la que se muestra la variación en su consumo, tanto desde un punto de vista porcentual como en número.

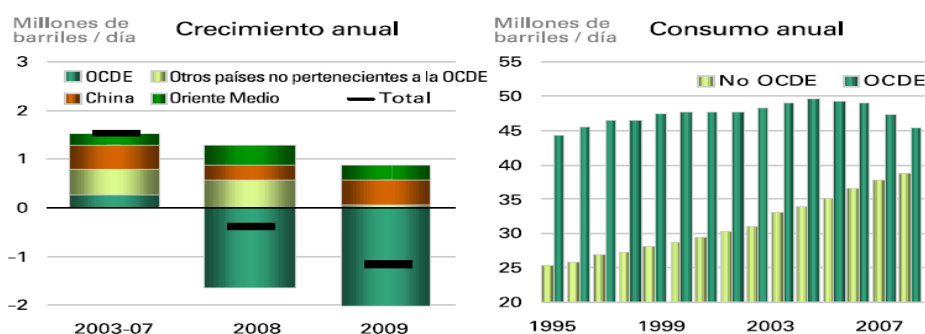


Figura 1. Consumo mundial de petróleo [3].

Los datos de la figura anterior evidencian un fuerte incremento en el consumo desde 1995 hasta 2007, aunque esta tendencia se frena a partir de 2007, produciéndose incluso disminuciones de consumo. La crisis que atraviesa la economía mundial en la actualidad hace que, uno de los principales

indicadores de bienestar económico de la sociedad actual, el consumo de petróleo, se vea alterado. Esto no quiere decir que el petróleo vaya a dejar de ser un pilar básico de la economía, sino que refuerza la teoría del desarrollo económico actual basado en gran medida en el petróleo.

Otro factor a tener en cuenta son las reservas mundiales de petróleo, así como el tipo de naturaleza de los crudos remanentes en los pozos. En la Figura 2 se recoge la evolución de las reservas mundiales de petróleo estimadas y la distribución geográfica de las mismas como porcentaje, desde 1989 hasta 2009.

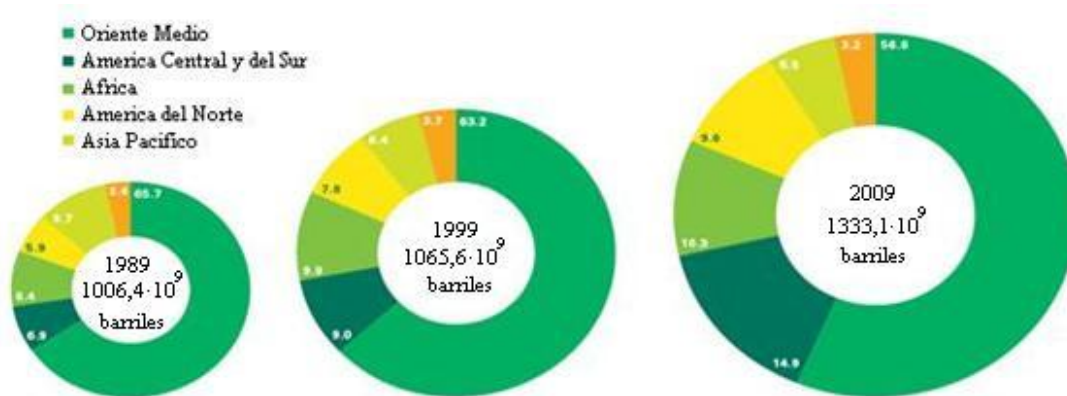


Figura 2. Evolución de las reservas mundiales de petróleo [3].

Como se observa, las reservas aumentan considerablemente, pero su reparto mundial no es homogéneo y se centra siempre en Oriente Medio, que posee las mayores reservas. Es importante resaltar que en los últimos años ha aumentado el consumo de los crudos más pesados, ya que los ligeros y/o medios comienzan a ser minoritarios. Es entonces cuando se hace necesario el estudio para facilitar su extracción. Además, si se compara con la producción mundial, se observa que ésta aumenta en mayor medida, por lo que se hace aún más necesaria la explotación de estos crudos pesados con el fin de garantizar el suministro mundial. El problema surge de los costes asociados a este tipo de extracciones que son considerablemente más caras cuanto más pesado es el crudo a extraer, como se aprecia en la Figura 3, donde se recoge el coste de extracción por barril en función del tipo de crudo en el año 2009.

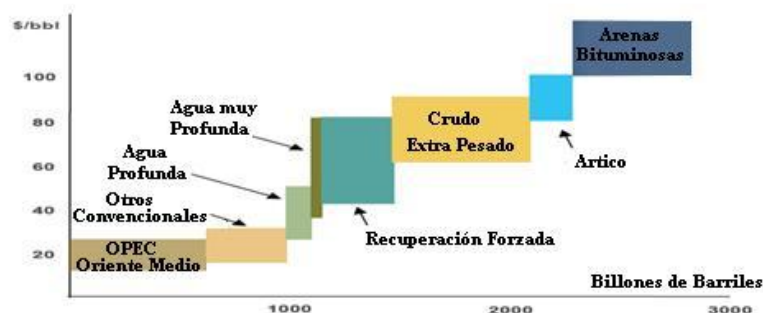


Figura 3. Coste de extracción por barril en función del tipo de crudo [4].

2.1.2. Origen y formación.

El petróleo se encuentra en la naturaleza en depósitos subterráneos en la corteza superior de la Tierra. En función del origen, tiempo de maduración y la temperatura, ya que la presión en todo caso es elevada, los yacimientos pueden estar compuestos por hidrocarburos gaseosos (gas natural), líquidos (petróleo) e incluso sólidos (bitúmenes naturales).

Existen principalmente dos teorías acerca del origen y formación del crudo de petróleo, una en la que se basa en un origen inorgánico-ígneo, y otra, la más aceptada, que basa su origen en una relación bioquímica-fósil. Esta última tesis, la bioquímica, se sustenta en una serie de pilares como son: la presencia de bio-marcadores o compuestos orgánicos cuya estructura guarda relación con la de algunos seres vivos, la presencia de compuestos ópticamente activos, una gran abundancia de compuestos con número impar de átomos de carbono en analogía con los seres vivos, la falta de equilibrio termodinámico debido a su origen a bajas temperaturas y, por último, la relación que guardan los yacimientos con las rocas sedimentarias formadas en un ambiente acuoso.

La explicación de la tesis bioquímica-fósil comienza con una primera etapa de formación del crudo que se inicia con la deposición de materia orgánica en el fondo de lagos y mares. Los sedimentos inorgánicos cubren los restos orgánicos, los cuales, mediante un proceso de digestión anaerobia, generan metano y amoníaco. A partir de estos productos y mediante diversas reacciones bioquímicas, que comprenden la etapa denominada **diagénesis**, la materia orgánica se convierte en un material polimérico, de alto peso molecular, rico en carbono e hidrógeno, y con un bajo contenido en nitrógeno y oxígeno, denominado ***kerógeno***.

Este kerógeno queda embebido y compactado por sedimentos inorgánicos, formando las “rocas madre” y, a consecuencia de ello, se produce la diferenciación en la composición entre los diversos crudos en función de la geología de las rocas en donde se forma, y de las posteriores condiciones de maduración a baja temperatura. Dentro de la roca madre, el kerógeno evoluciona a presiones y temperaturas moderadas, mediante un proceso de transformaciones químicas (no biológicas) denominado **catagénesis** para llegar a formar el crudo de petróleo. En casos extremos de tiempo, presión o temperatura, se llegará a la formación de metano y grafito, mediante la etapa denominada **metagénesis**.

Mientras que el kerógeno restante permanece formando parte de la roca madre, el crudo abandona esta roca a través sus poros y partes permeables en un proceso conocido como **migración primaria**, hasta alcanzar el yacimiento definitivo delimitado por rocas impermeables. Una vez que se alcanza el yacimiento, una gran acumulación de crudo puede producir la **migración secundaria**. El crudo de petróleo todavía puede sufrir más transformaciones en lo que se refiere a su composición, como puedan ser las debidas a incrementos de temperatura, lavados por aguas subterráneas y la posible degradación bacteriana [1].

2.1.3. Estructura y análisis.

Existen muchas formas de caracterizar un crudo, por lo que se exponen a continuación aquellas técnicas o parámetros que tal vez sean las de mayor interés con la finalidad de determinar si un crudo puede o no presentar problemas de precipitación de asfaltenos, así como otros problemas de aseguramiento de flujo.

a) Caracterización de las propiedades químicas.

Como ya se ha comentado, el petróleo es una mezcla muy compleja de hidrocarburos, por lo que una de las formas más habituales en ingeniería para describir un crudo es mediante el análisis de las familias de compuestos orgánicos que lo componen mayoritariamente: saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos que constituyen el denominado análisis SARA. Para determinar el contenido en las fracciones anteriores se utiliza el esquema de ensayo que se recoge en la Figura 4.



Figura 4. Fotografía de los productos de un análisis SARA y esquema de la realización del mismo [5].

El esquema del fraccionamiento consiste en la adición de un n-alcano (generalmente n-pentano o n-heptano) para obtener, por un lado, la fracción asfáltica como precipitado y, por otro, los maltenos en disolución. Esta etapa recibe el nombre de *desasfaltado*. Una vez que se han separado los asfaltenos, la fracción malténica se separa en las tres fracciones que la constituyen, saturados, aromáticos y resinas. Este fraccionamiento se realiza mediante separación cromatográfica en una columna de sílice y alúmina en la que se incorporan los maltenos y se van eluyendo con diferentes disolventes que, en función de su naturaleza y de la diferente afinidad con la familia a eluir por la fase móvil o la estacionaria, hace que se vayan separando las distintas fracciones. Los disolventes utilizados son: parafinas lineales para los saturados, tolueno para la extracción de los aromáticos, y una mezcla de tolueno y metanol para la última extracción de las resinas.

b) Caracterización de las propiedades físicas.

La determinación de diferentes propiedades físicas es también de elevada importancia a la hora de caracterizar un crudo de petróleo. El análisis de los parámetros como densidad, viscosidad o

curva TBP permite la clasificación de los crudos en diferentes categorías, además de ayudar en la determinación de la inestabilidad de algunas fracciones del crudo.

La **densidad** es función de la composición química de crudo y crece en el siguiente orden dentro de los compuestos presentes en un crudo: parafinas, naftenos y aromáticos. Ésta se determina de acuerdo con los métodos de ensayo ASTM D-1298, D-2870 y D-5002, y habitualmente se expresa como densidad ($^{\circ}\text{API}$), siendo que este parámetro es inversamente proporcional a la densidad relativa del crudo frente a la del agua a 60°F , ($15,6^{\circ}\text{C}$), d_{60}^{60} [6]. La clasificación en función de la densidad de los diferentes crudos de petróleo que se encuentran en la industria se recoge en la Tabla 1.

$$^{\circ}\text{API} = \frac{141,5}{d_{60}^{60}} - 131,5 \quad \text{[Ecuación 1]}$$

Tabla 1. Tipo de crudo en función de los $^{\circ}\text{API}$.

Tipo de Crudo	Ligero	Medio	Pesado
$^{\circ}\text{API}$	> 31,1	22,3 a 31,1	10 a 22,3
	(< 0,87g/cm ³)	(0,87g/cm ³ a 0,92g/cm ³)	(1g/cm ³ a 0,92g/cm ³)

Otro parámetro importante es la **viscosidad**, sobretodo porque es un factor clave para el cálculo de la pérdida de carga en todo tipo de tuberías, como puedan ser oleoductos, tuberías y conducciones de la refinería así como para las especificaciones de bombas e intercambiadores de calor [6]. Este parámetro es también muy importante en la etapa de extracción para determinar problemas de obturación de la porosidad de la roca madre del yacimiento o de la tubería de extracción.

La viscosidad se determina por los métodos ASTM D-445 o D-446, consistiendo, a grandes rasgos, en la evaluación del tiempo que tarda un crudo en pasar por un tubo capilar a una temperatura determinada. Debido a que la viscosidad tiene una relación inversa con la temperatura, es necesario evaluar las viscosidades a distintas temperaturas.

Si se analizan de forma conjunta los anteriores parámetros de densidad expresada como $^{\circ}\text{API}$ y de viscosidad, se pueden clasificar los diferentes crudos de petróleo en crudo convencional, crudo pesado y arenas bituminosas, tal y como recoge la Figura 5.

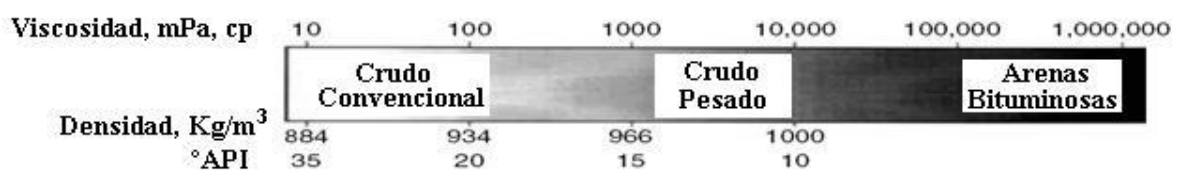


Figura 5. Tipo de crudo de petróleo en función de su origen [1].

Otro parámetro muy empleado en la industria petrolera es el factor de caracterización de la UOP, K_{UOP} . Éste se basa en que la densidad de los hidrocarburos es una función de su relación hidrógeno/carbono, así como del punto de ebullición (T_b), el cual depende del número de átomos de carbono tenga la molécula. De esta forma, su descubridora, la “Universal Oil Products Co.” llegó a la siguiente fórmula:

$$K_{UOP} = \frac{T_b^{1/3} (R)}{d_{60}^{60}} \quad \text{[Ecuación 2]}$$

Con el resultado de esta ecuación se determina la naturaleza del crudo, ya que es una extrapolación de los resultados experimentales obtenidos para patrones de hidrocarburos puros. Los valores de este parámetro se encuentran resumidos en la Tabla 2, que se han de tomar con cierta medida, ya que no se marca la naturaleza exacta del crudo, sino una aproximación, ya que las medidas de referencia se toman de compuestos puros, y no de una mezcla compleja de los mismos.

Tabla 2. Valor de la K_{UOP} para los distintos tipos de hidrocarburos [1].

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

Por último, y seguramente uno de los parámetros más importantes desde el punto de vista económico y operativo de un crudo, está la curva TBP o curva del punto de ebullición verdadero (del inglés “True Boiling Point”), ya que es la base para poder determinar el rendimiento en las diferentes fracciones en destilación del crudo y, por tanto, la rentabilidad que se puede obtener del mismo, así como el diseño y rendimiento de las distintas unidades y del esquema más apropiado de refino.

Existen dos tipos de curvas de destilación: las ASTM que se rigen por las normas ASTM D-86 y D-1160, y las TBP que siguen la norma ASTM D-2892 [1]. Esta última consiste en una destilación del crudo a presión atmosférica, y con un rango de temperaturas comprendido entre la temperatura ambiente y los 320 °C. Si es necesario, a partir de los 320 °C se trabaja a baja presión hasta los 350 °C. A partir de aquí se extrapolan los resultados aumentando la temperatura a vacío, siendo el resultado de este análisis el que se muestra en la Figura 6. Con los resultados obtenidos es posible determinar, de manera muy exacta, otros parámetros físicos descritos previamente como la densidad.

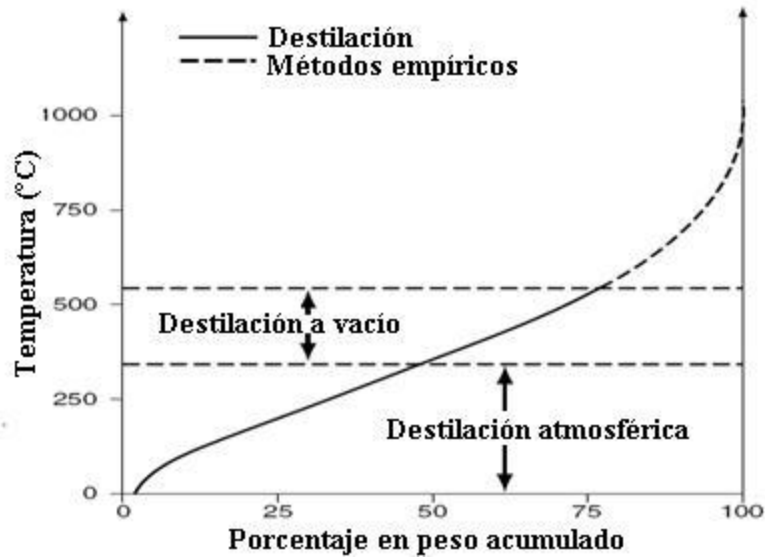


Figura 6. Ejemplo de curva TBP [1].

2.2. Aseguramiento de flujo.

El aseguramiento de flujo es una materia multidisciplinaria que tiene como objetivo el estudio y la prevención de taponamientos por sólidos orgánicos e inorgánicos de las conducciones relacionadas con el flujo de crudos de petróleo, así como el estudio del deterioro por corrosión de tuberías y demás partes de las instalaciones, asegurando una producción óptima e ininterrumpida de petróleo y gas [7].

Los principales problemas que abarca son, desde el punto de vista orgánico: la precipitación de asfaltenos, ceras y naftenatos, así como la formación de hidratos de gas natural. Todos y cada uno de estos problemas dependen de la composición y naturaleza del crudo de cada yacimiento.

En cuanto a las deposiciones inorgánicas, su aparición depende en esencia de magnitudes similares relacionadas con la naturaleza y composición del crudo y el agua que lo acompañe.

Si se engloban todos los posibles problemas de flujo desde el punto de vista de la extracción del crudo y sucesivas operaciones de refino, la precipitación de sólidos se deben a variaciones de composición, presión y temperatura de la mezcla, excepto para la deposición de arenas que sigue otros mecanismos relacionados con la sedimentación [8]. Para una visión más clara, se representan los posibles problemas de aseguramiento de flujo durante la extracción en la Figura 7 que se corresponde con un diagrama de equilibrio termodinámico.

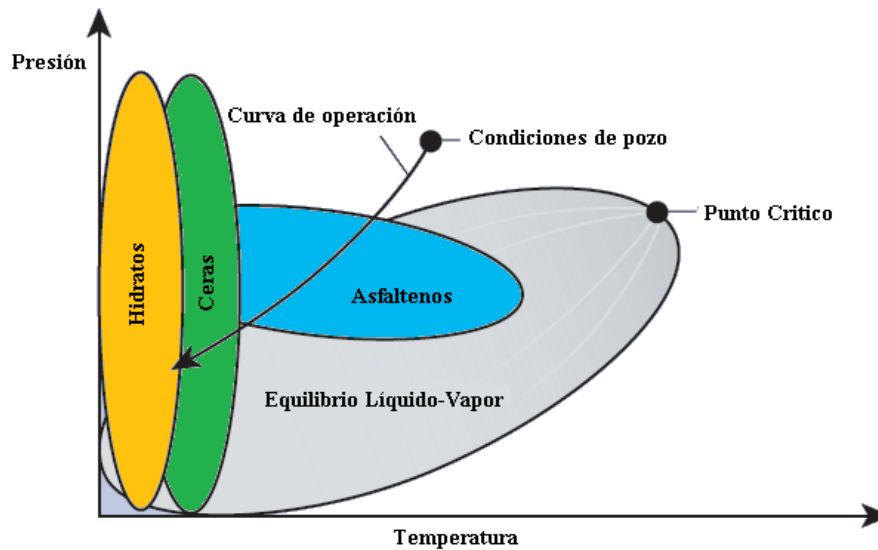


Figura 7. Diagrama de equilibrio en un crudo que representa las zonas de estabilidad de las diferentes tipos de deposiciones orgánicas [9].

De la figura anterior se puede concluir que los diversos problemas de deposición orgánica que surgen desde la profundidad del yacimiento siguen el siguiente orden: precipitación de asfaltenos, ceras e hidratos. El proceso de precipitación, siguiendo la curva de operación de un yacimiento que se muestra en la Figura 7 presentaría las siguientes fases:

1. Cuando el crudo abandona el yacimiento, su presión disminuye conforme avanza por la tubería. Debido a la disminución de presión, el volumen molar del crudo aumenta, desestabilizándose los asfaltenos por el enriquecimiento en parafinas ligeras, pudiendo comenzar, por tanto, la precipitación de los asfaltenos.
2. Ya en una zona superior de la tubería de extracción, con unas condiciones de presión y temperatura menores, comienza la precipitación de las ceras. Estas parafinas pesadas se ven sobre todo altamente influenciadas por el efecto de la temperatura, pudiendo llegar a taponar el conducto de extracción por un efecto de precipitación en forma de grandes sólidos que carecen de movilidad.
3. Por último, los hidratos de gas natural, son compuestos sólidos de gas y agua (clatratos) que se forman a elevadas presiones y bajas temperaturas. Su manifestación se da en forma de redes cristalinas que retienen el gas debido la formación de enlaces del gas con el agua. Adicionalmente, los hidratos de gas natural, requieren especial mención debido a que son un recurso energético muy abundante, ya que si sólo extrajese alrededor del 20% de sus reservas, serían suministro energético suficiente para 200 años [10]. Sin embargo, y como es evidente, la formación de hidratos en tuberías, como puedan ser las de extracción, lleva asociado elevados costes de parada y reparación, por lo que su estudio es necesario tanto desde el punto de vista de sus elevadas reservas, como por los problemas de flujo que genera. Todo lo

anterior, tanto las consideraciones de los hidratos de gas natural como fuente energética aún desaprovechada, así como los problemas de formación de “hielos” en las tuberías de extracción queda resumido en la Figura 8.

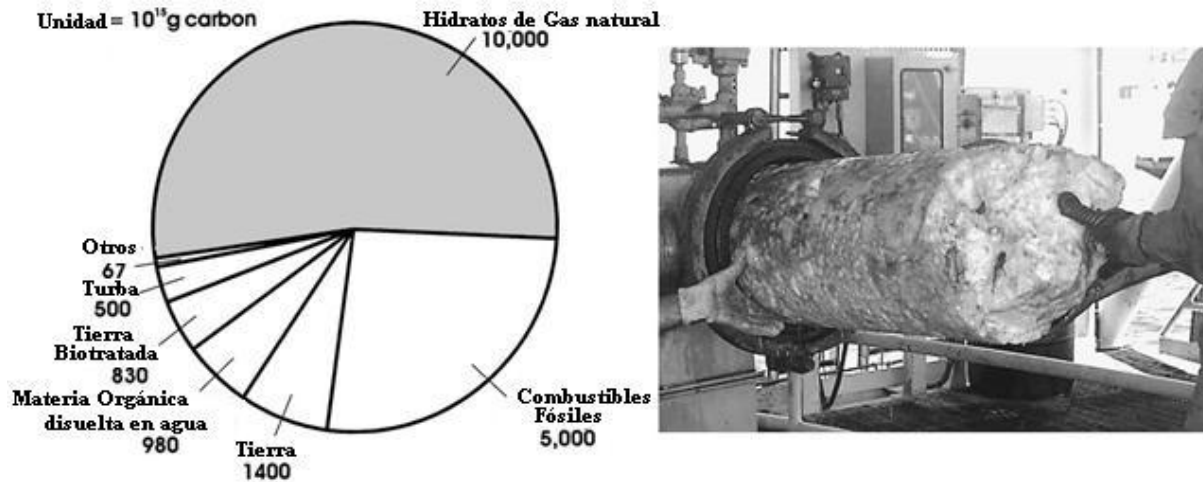


Figura 8. A la izquierda: Comparación de las reservas de diferentes fuentes energéticas [11]. A la derecha: Obstrucción de una conducción por un hidrato de gas natural [10].

Mención aparte de las deposiciones orgánicas merecen las inorgánicas. El agua que acompaña al crudo, bien sea porque esté en el yacimiento acompañando al crudo o bien porque es agua marina adicionada para mejorar su recuperación, lleva asociada la deposición de sales de calcio, bario y estroncio, consecuencia de la evaporación y cambio de estado del agua. Estas sales se depositan en tuberías y equipos mecánicos reduciendo los flujos de crudo y provocando problemas de corrosión.

Todos los problemas de aseguramiento de flujo comentados dejan un rastro peculiar dentro de las tuberías en función de cuál hubiera sido el causante del citado problema, desde las deposiciones orgánicas a las inorgánicas como se aprecia en la Figura 9, donde se recogen cortes de tuberías afectadas por los diferentes problemas ya mencionados.

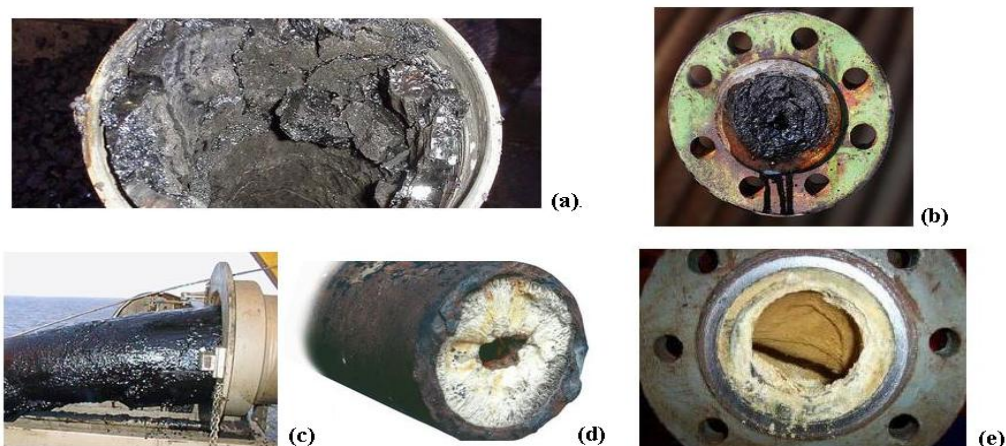


Figura 9. (a) Obstrucción de tubería por precipitación de asfaltenos. (b) y (c) Obstrucción por precipitación de parafinas. (d) y (e) Deposición de sales inorgánicas.

Para concluir con este apartado, el problema de la precipitación de diferentes compuestos, especialmente los asfaltenos en crudos de petróleo, que constituyen el denominado “colesterol del petróleo”, lleva asociado unos elevados costes. La eliminación o reducción de los depósitos de asfaltenos en yacimientos y tuberías tiene un coste alrededor de los 0,5 millones de dólares para yacimientos terrestres y de unos 3 millones para yacimientos marinos de baja profundidad, siendo mayor el coste cuanto mayor sea la profundidad. No obstante, cabe resaltar que estos costes son mayores en caso de tener que parar la producción, lo que rondaría 1,2 millones de dólares diarios (ejemplo para una producción media de 40 millones de barriles diarios con un precio de 30 \$ por barril) [12].

Es por ello que se vuelve vital el conocer las condiciones en las que se agregan y depositan los asfaltenos para desarrollar modelos de predicción de su deposición. Si éste no se puede evitar, se vuelve importante el conocer cómo actúan los diferentes aditivos anti-agregación para minimizar los problemas generados.

2.3. Asfaltenos.

2.3.1. Asfaltenos: Definición, formación y estructura.

Los asfaltenos se pueden describir como la fracción de crudo que alberga los compuestos más polares, así como la mayoría de los heteroátomos (N, O y S) y los metales (principalmente Fe, Ni y V). Por tanto, se puede decir que son una combinación de compuestos muy polares (los más polares del crudo de petróleo) con un elevado peso molecular, además de una alta aromaticidad (relación H/C de 1 a 1.2) [8].

Tal vez la definición anterior sea una de las más químicas que se puede realizar de un entramado tan complejo de hidrocarburos como son los asfaltenos. Sin embargo, en la industria predomina su definición operativa, en la que se consideran asfaltenos a aquellos compuestos del crudo insolubles en una parafina lineal (n-pentano o n-heptano), pero solubles en tolueno. Además, deberán poder ser filtrados a través de un filtro con una luz entre 1-1,5 μ m sin extrusión, y no deben contener resinas ni ceras [12].

La definición anterior es la evolución de la que propuso Boussingault en 1837, quién los estableció como aquella fracción insoluble en alcohol, pero soluble en turpentina obtenida del destilado del residuo de la resina de pino [13].

Una vez definidos, hay que tener en cuenta la forma en la que se encuentran en el crudo en función de la presión y la temperatura, pero sobre todo, en las condiciones de pozo. Cuando los asfaltenos son estables, se encuentran formando un sistema coloidal junto con las resinas, que son las responsables de mantenerlos sin que precipiten. Básicamente los asfaltenos son el centro de las micelas formadas por adsorción de parte de las resinas de manera superficial o interna de las partículas

de asfaltenos. La citada fracción de resinas consiste principalmente en hidrocarburos similares asfaltenos pero de menor polaridad y peso molecular [14]. Un esquema típico de la estructura que presentan los asfaltenos estables en el crudo es el que se presenta en la Figura 10.

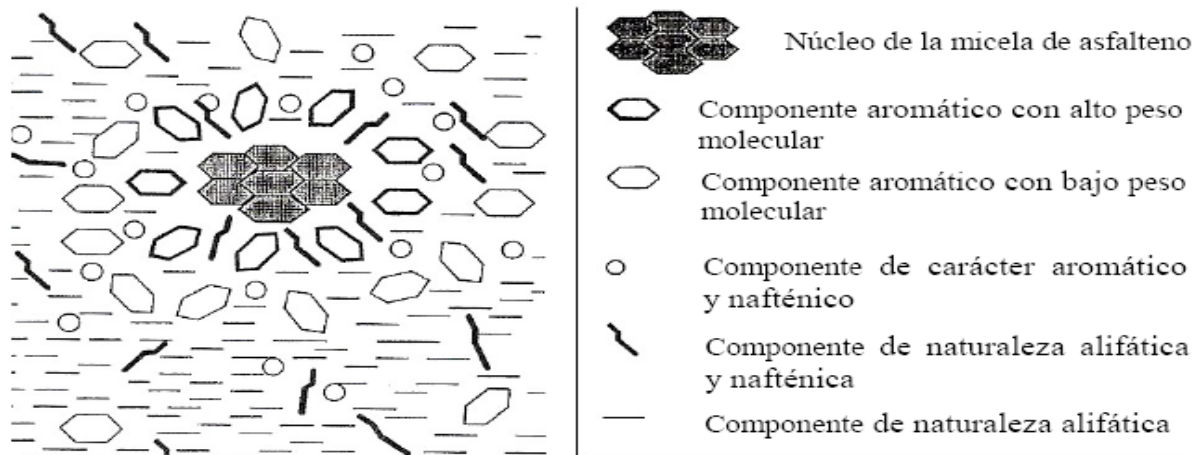


Figura 10. Esquema del estado de los asfaltenos en el crudo [14]

2.3.2. Agregación de asfaltenos: factores que afectan a la deposición.

Una vez conocida la estructura de los asfaltenos en el crudo, se puede entender más fácilmente el proceso de precipitación. La precipitación comienza antes de que se alcance el punto de burbuja del crudo, debido a un aumento de volumen molar por la disminución de la presión en la tubería de extracción del crudo en el yacimiento. El incremento de volumen molar conduce a un enriquecimiento en parafinas ligeras capaces de romper las micelas e inestabilizar los asfaltenos [15]. El punto de inicio de precipitación, conocido como umbral de precipitación, es uno de los parámetros más importantes en el estudio de aseguramiento de flujo, ya que su determinación permite conocer cuáles son las condiciones en las que el crudo se vuelve inestable desde el punto de vista de la precipitación. Una vez se sobrepasa el umbral, aumenta el porcentaje en peso de asfaltenos inestables agregados hasta que el crudo alcanza su punto de burbuja. A partir de este punto, las parafinas más volátiles, pasan a la fase vapor, empobreciéndose la fase líquida que contiene los asfaltenos en éstas y, por tanto, redisolviéndose de nuevo parte de los asfaltenos. La redisolución ocurre hasta que se alcanza un nuevo punto crítico en el volumen molar relacionado con lo que se denomina umbral inferior de precipitación de asfaltenos, punto a partir del cual ya no se redisolven más asfaltenos. La Figura 11 recoge toda esta información de forma gráfica analizando la variación de precipitados en peso de asfaltenos estables en función de la presión.

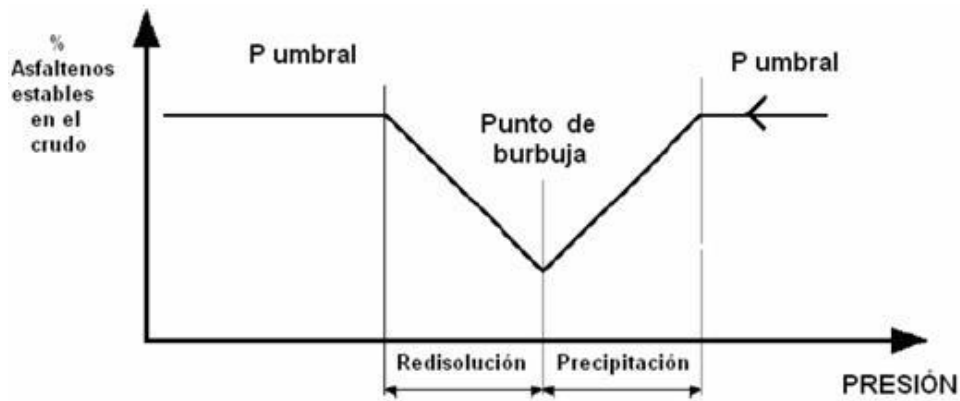


Figura 11. Porcentaje en peso de asfaltenos estables en función de la presión [15].

Además de la presión, que es el principal factor que afecta a la estabilidad de los asfaltenos, otro efecto físico que afecta a la precipitación es la temperatura. Es el efecto más complejo y en el que existe mayor controversia entre los diversos investigadores. No obstante, ya existen estudios que evidencian como un aumento en la temperatura conduce a menores porcentajes de agregados, y por extensión de precipitados, de asfaltenos [16].

Sin embargo el aumento de temperatura también conlleva una disminución de la viscosidad y, por ende, una mayor movilidad de los nanoagregados, aumentando la probabilidad de colisión entre éstos y, a su vez, de que esa colisión sea efectiva y se agreguen. En conclusión, el efecto de la temperatura conlleva a la variación de muchos parámetros dentro del crudo de petróleo, tanto a nivel químico como físico, por lo que habrá que tener en cuenta ambos efectos, físicos y químicos, debidos a la variación de temperatura en función del rango de trabajo.

Introducido el proceso de precipitación, el estado de los asfaltenos en el seno del crudo y los principales factores que afectan a la precipitación de asfaltenos (presión y temperatura) existen otros parámetros físicos de gran influencia en su estabilidad en un estudio de laboratorio, como son:

- La longitud de cadena del n-alcano introducido en el medio para simular la desestabilización de asfaltenos: cuanto más pesadas sean las parafinas del crudo, menor será la tendencia a la precipitación de los asfaltenos, debido a que la capacidad de estas para solubilizar las resinas, y a su vez los asfaltenos y desestabilizarlos. Si se añade al medio, una parafina ligera, la cantidad de asfaltenos desestabilizados disminuye conforme aumenta el número de átomos de carbono del compuesto introducido como se puede observar en la Figura 12.

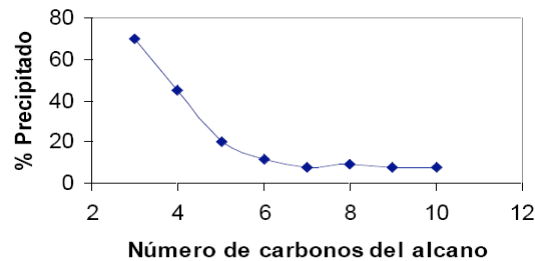


Figura 12. Asfaltenos precipitados en función del tipo de disolvente [2].

- Relación resinas/asfaltenos: cuanto mayor es la relación, mayor es la estabilidad de los asfaltenos en disolución y, como resultado, la precipitación es menor. Este hecho es una consecuencia directa del equilibrio o de la adsorción, en función de los diversos autores, que existe entre las resinas y los asfaltenos, por lo que relaciones en masa iguales o superiores a la unidad garantizan una mayor estabilidad. Si este parámetro es demasiado elevado aparecen problemas de precipitación de resinas.
- Aromaticidad del crudo, resinas y asfaltenos: de forma análoga al caso anterior, cuanto mayor sea la naturaleza aromática del crudo, mayor será la tendencia de los asfaltenos a permanecer nanoagregados sin precipitar. Este hecho es una consecuencia directa de la estructura de los asfaltenos, ya que los compuestos aromáticos constituyen su núcleo principal, y una mayor cantidad de compuestos aromáticos rodeándolos ayuda a su estabilidad. Si las moléculas de asfaltenos presentan una elevada aromaticidad, es decir, si son muy diferentes al medio que les rodea, su estabilidad suele disminuir.
- Concentración de grupos funcionales polares en los asfaltenos y las resinas: de forma análoga a lo que ocurría en el caso de la aromaticidad, sólo que englobando un mayor abanico de compuestos, cuanto mayor sea la polaridad de resinas y asfaltenos, más fuertes serán las interacciones entre los mismos, lo que produce una menor tendencia a la precipitación de los asfaltenos debido a un aumento en la fuerza de las interacciones que los unen y diferencian del medio [2]. De todas formas, si la cantidad de resinas no es suficiente para rodear completamente a los asfaltenos, cuanto más polares sean éstas, serán más inestables.

La influencia en la estabilidad y agregación de los asfaltenos de los distintos parámetros comentados hasta el momento se extraen de los distintos efectos que modifican la deposición, que son básicamente 4: efecto de polidispersidad, efecto esférico coloidal, efecto de agregación y efecto electrocinético [16]. A su vez, estos efectos también contribuyen a explicar, además de la precipitación de asfaltenos, el tamaño y distribución de partículas como se aprecia en la Figura 13, donde se observan las dos vías de agregación, la línea morada que es el efecto que se espera conseguir mediante la aditivación de compuestos anti-agregantes para asfaltenos, obteniendo agregados de menor tamaño y en mayor número, y la línea naranja, donde se forman agregados de tamaño considerable,

denominados coloides, capaces de precipitar y depositarse en las tuberías, causando los problemas de aseguramiento de flujo ya comentados y que se pretenden eliminar, o cuanto menos aliviar con la adición de aditivos.

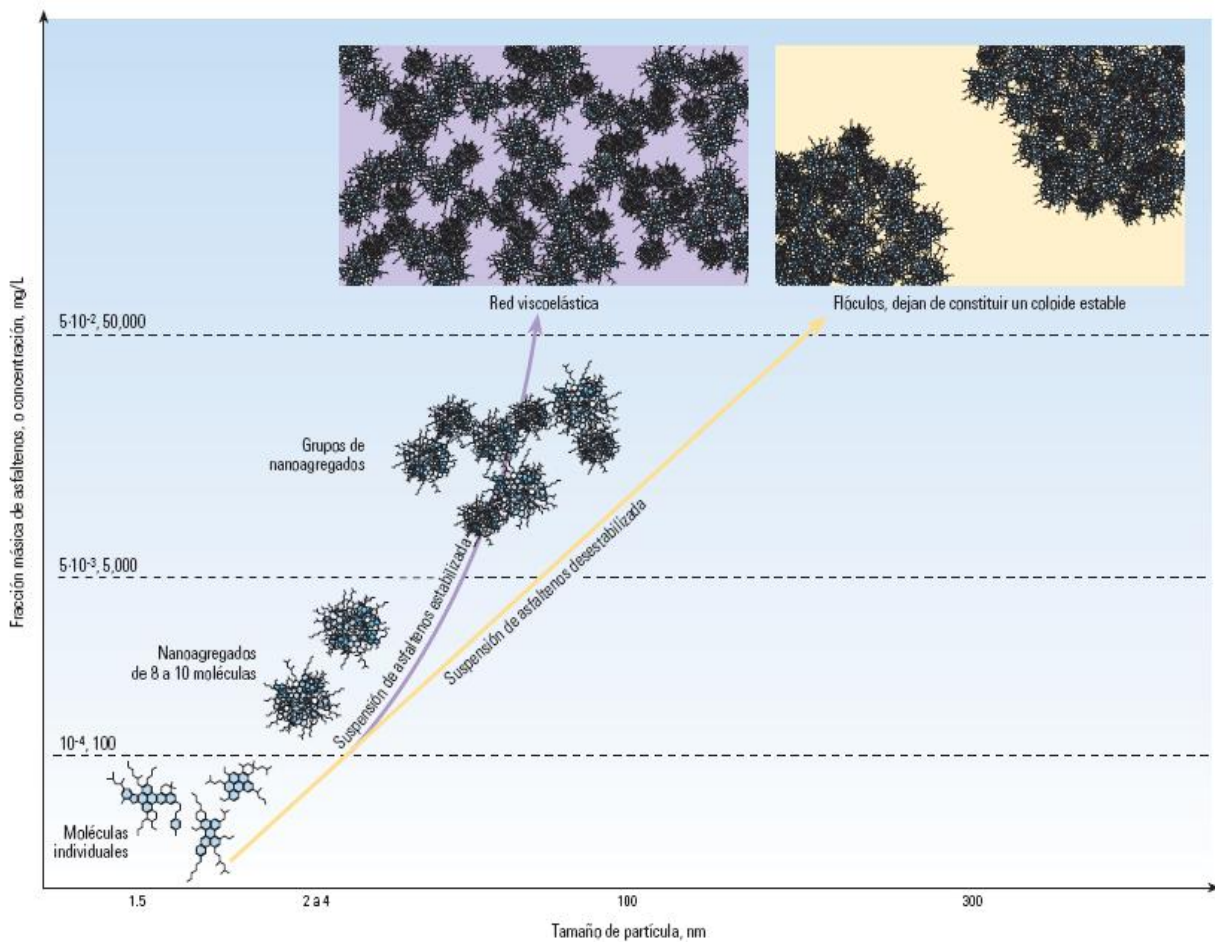


Figura 13. Concentración de asfaltenos precipitados y su tamaño de partícula en función del tipo de suspensión [5].

En la Figura 13 se observan, pues, dos fenómenos: asfaltenos en suspensión estable (línea morada) y asfaltenos en suspensión desestabilizados (línea naranja). En lo que respecta a la suspensión estable, se puede considerar el efecto de ***polidispersidad*** porque el crudo de petróleo será menos polar, por lo que tenderán a ser agregados algo menores, pero muy estables. El otro efecto, el ***estérico coloidal***, predice la formación de coloides asfalténicos que se separarán del crudo para formar agregados, de tal forma que al aumentar la concentración en asfaltenos, existirá un menor número de asfaltenos de mayor tamaño y poco estables. Una alteración que haga que la suspensión deje de ser estables (caída de presión, temperatura o variación de composición), lleva a que los nanoagregados de partida sufran ***efectos de agregación*** por la variación de la cantidad de agente peptizante (resinas) que los mantiene estables, generando agregados de mayor tamaño al chocar cada coloide inestable con otro también inestable. Pero no sólo se presenta este efecto, sino que, al circular por una conducción, el crudo sufre diferencias de potencial electroquímico, por lo que la suspensión inestable, o bien precipita o bien queda adherida a las paredes del conducto debido al efecto de ***deposición electrocinético***.

Por tanto, parece lógico que no todos los crudos vayan a presentar problemas de precipitación de asfaltenos, o cuanto menos, no serán todos igualmente conflictivos desde el punto de vista de aseguramiento de flujo, ya que se da sobre todo en crudos parafínicos de baja relación resina/asfalteno.

Es pues la composición química del crudo la que tiene una fuerte influencia en este fenómeno. La Figura 14 recoge una breve clasificación de los crudos en función de su contenido en saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos de acuerdo con un análisis SARA de forma que se observa como los crudos más parafínicos y menos asfálténicos son los más problemáticos. Esto se debe a que las parafinas ligeras son el principal responsable de la precipitación de asfaltenos. Si además la relación resinas/asfaltenos es baja, en algunos crudos aparecen los asfaltenos precipitados sin influencia de parámetros físicos o químicos que afecten negativamente a su estabilidad. En resumen, la presencia de asfaltenos en los crudos no es sinónimo de problemas de agregación y deposición de asfaltenos, sino que dependerá de la relación con el resto de compuestos que formen el crudo.

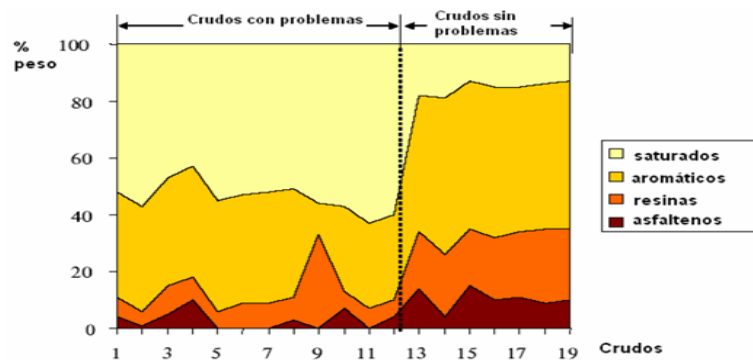


Figura 14. Estabilidad de los crudos en función de análisis SARA [17].

2.3.3. Modelos de precipitación.

Teniendo en cuenta todo lo anterior, a lo largo del tiempo se han ido desarrollando modelos de precipitación para intentar predecir y prevenir el comportamiento en la precipitación de los diferentes crudos. De manera global, los modelos se engloban en cuatro grandes grupos [2]:

- **Modelos de solubilidad.** Son aquellos basados en la teoría de Flory-Huggins y describen la estabilidad de los asfaltenos en función del equilibrio reversible en solución a partir de ecuaciones de estado del tipo Soave y/o apoyados en la termodinámica de los polímeros en solución.
- **Modelos de sólidos.** Requieren gran cantidad de parámetros experimentales y se basan en los asfaltenos precipitados como un componente simple en fase sólida, mientras que las fases crudo y gas se ajustan a ecuaciones de estado cúbicas.
- **Modelo termodinámico coloidal.** Son modelos muy complejos que requieren gran cantidad de información, ya que se basan en la termodinámica estadística y en la ciencia de los coloides,

intentando explicar la precipitación mediante la suposición de que los coloides asfaltenénicos en suspensión con estabilizados por la adsorción de resinas en su superficie.

- **Modelos termodinámicos de micelización.** Las moléculas de asfaltenos forman micelas rodeadas por resinas adsorbidas en la superficie de los agregados de tal forma que, el modelo se basa en la minimización de la energía libre de Gibbs, a través de la cual se puede determinar su estructura y concentración micelar.

2.3.4. Métodos para la determinación del umbral de precipitación.

Tal vez uno de los parámetros más importantes a conocer durante la etapa de exploración y explotación de un pozo de petróleo es la determinación del punto a partir del cual los asfaltenos dejan de ser estables en el crudo, punto que se conoce como umbral de precipitación. Existen varios métodos para la determinación experimental de este punto, pero su precisión y fiabilidad es muy diferente. Estos métodos experimentales cumplen y validan los métodos teóricos comentados en el punto 2.3.3.

Seguramente el método más rápido es el conocido como “spot test” o método de la mancha. Es bastante sencillo y rápido, además de permitir su realización a pie de campo. El método consiste, básicamente, en la adición de un n-alcano sobre una mezcla de crudo diluido con xileno. Se irá adicionando hasta que una gota de muestra sobre un papel de filtro, debido a la floculación, no disperse de forma uniforme como se aprecia en la Figura 15. Este método presenta una baja precisión pues depende del operador en muchas ocasiones.

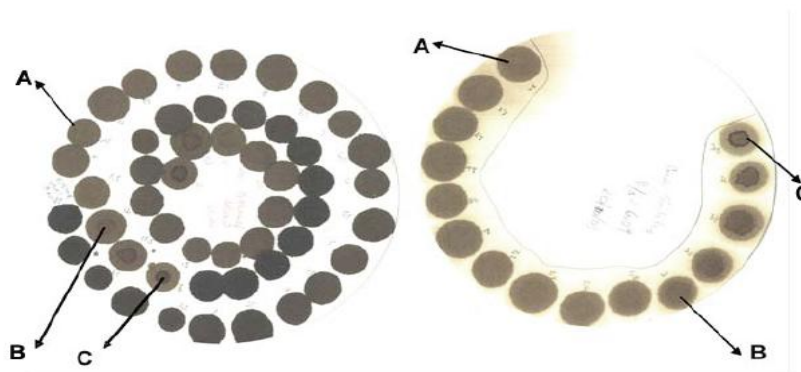


Figura 15. Método de la mancha para determinación de punto de floculación de asfaltenos. (A) Asfaltenos dispersos, (B) Asfaltenos comenzando a flocular y (C) Asfaltenos floculados [2].

Otros métodos más complejos para la detección del umbral son el de calorimetría diferencial de barrido (DSC), la detección mediante la reflectancia de un haz láser (FBRM), mediante un “flow loop” de precipitación de asfaltenos dotado de filtro, bien mediante microscopía o mediante técnicas de deposición capilar.

La calorimetría diferencial de barrido permite la detección del umbral mediante un cambio de conductividad calorífica de la muestra. Por lo general se preparan dos muestras como blanco, una con

el vial vacío y otra con la mezcla xileno/tolueno en la que se va a diluir el crudo. El principio de detección es simple, se hace pasar un flujo de calor a través de la muestra en dos tramos, uno de temperatura ascendente y otra descendente. Cuando se produce un cambio brusco de la temperatura de transición vítrea debido a la formación de agregados de asfaltenos, la muestra conduce mejor la temperatura, observándose un aumento de conductividad debido a la presencia de sólido.

Por otro lado, la detección del umbral de agregación mediante la reflectancia de un haz láser (FBRM) se basa en la adición de un n-alcano sobre una muestra de crudo en la que la sonda se encuentra sumergida. Conforme la relación n-alcano/crudo aumenta, los asfaltenos comienzan a agregarse, aumentando tanto en tamaño como en número. La determinación de una distribución de longitudes de cuerda de agregados asfálticos marca el umbral de agregación. La ventaja de esta técnica reside en su capacidad, ya que no sólo permite determinar el umbral, sino también la cantidad de sólidos agregados y algunos parámetros geométricos. Es en esta técnica en la que se basa el presente trabajo experimental.

En el caso del “flow loop”, la muestra se introduce a una temperatura y concentración determinada, y se le hace circular por un entramado de tuberías con la ayuda de una bomba. La pérdida de carga ocasionada por el paso de la mezcla a través de un filtro es la medida indirecta en la que se basa la determinación del umbral, que se determinara con un aumento en la diferencia de presión antes y después del filtro.

Igual que en el resto de métodos, la microscopía detecta el comienzo de la agregación al aumentar la relación n-alcano/crudo, ya que una vez se alcanza el umbral, se comienza a ver de forma directa los agregados. Esta técnica óptica es muy común y se puede combinar con la detección capilar para pasar de la detección estática a la dinámica. Es una de las pocas técnicas, junto con el láser, que permite ver la evolución de los agregados en función del tiempo. La Figura 16 recoge dos experimentos de distintas relaciones n-heptano/crudo, y su evolución temporal, ya que esta técnica refleja la gran influencia de la variable tiempo en la detección del umbral de asfaltenos.

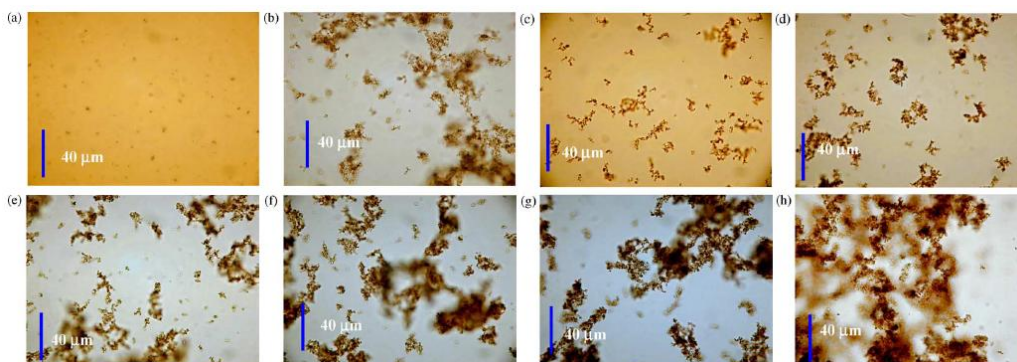


Figura 16. Determinación del umbral mediante microscopía. De (a)-(d) corresponden a las observaciones de una relación n-heptano/crudo de 1.81, y de (e)-(h) con una relación de 2.4. Los tiempos de medida son: 0, 1, 2, 24h.

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

2.4. Aditivos para la inhibición de la precipitación de asfaltenos.

Existen cinco posibles soluciones a la precipitación de asfaltenos, a saber: extracción mecánica, técnicas de ultrasonido, extracción de los asfaltenos con disolventes, empleo de aditivos para la inhibición de la precipitación o dispersantes, así como el empleo de instalaciones en paralelas, es decir, trabajar en la extracción con dos tuberías.

1. La **extracción mecánica** consiste en la eliminación directa de los asfaltenos ya precipitados y depositados en las tuberías, habiendo formado un “tapón” que impide la extracción del crudo de petróleo. Por lo general se utilizan pequeños taladros denominados “topillos” que son introducidos en la tubería, recorriéndola hasta el punto obstruido y desmenuzándolo para poder seguir con la extracción.
2. En cuanto a las **técnicas de ultrasonido**, todavía se encuentran en fase experimental, ya que a pesar de ser efectivas desde el punto de la reducción del tamaño de los agregados, sigue generando dudas en cuanto a cómo aplicarlos y su efectividad real, ya que no consigue redisolverlos en el medio de partida.
3. En cuanto a su **extracción con disolventes**, puede parecer el método más sencillo. Sin embargo, los disolventes utilizados son inflamables, cancerígenos, contaminantes para el medio ambiente y, además, empeorarían la calidad del crudo para sus posteriores tratamientos en refino, por lo que aún aumentando el ratio de extracción de crudo, supondrá unos peores productos extraídos del mismo [18].
4. El uso de **aditivos** para la inhibición de la precipitación de asfaltenos es, tal vez, el método más rápido y eficaz, así como el objeto de estudio de la presente memoria. Su mayor complejidad reside en la gran cantidad de compuestos que favorecen la inhibición de la precipitación de asfaltenos pero, el factor realmente limitante de este método, es que cada crudo requiere de un aditivo específico debido a la gran variedad de propiedades, tanto físicas como químicas, que existen entre los distintos crudos de petróleo.
5. Por último, el empleo de dos **tuberías en paralelo** no es más que una solución parcial al problema, ya que su finalidad consiste en la producción sin descanso. Esto se traduce en el empleo de una de las tuberías hasta que se comiencen a generar los problemas por cualquier tipo de deposición. Mientras se soluciona este problema por cualquiera de las vías anteriores, la producción no se detiene, ya que se utiliza la otra tubería.

Focalizando la obtención en los aditivos, son un método de fácil aplicación y económico. Su estudio se basa en la inhibición por sustitución de las resinas que forman la micela, ya definida por Pfeiffer en 1939 [14]. Estos aditivos son agentes anfifílicos (al igual que las resinas), por ello, la inhibición será mayor cuanto más afín sea la parte polar del compuesto de aditivación con los asfaltenos.

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

Por otro lado, una de las mayores barreras que presenta el estudio de aditivos para la inhibición de asfaltenos no reside sólo en la interacción inhibidor-asfaltenos, sino en la solubilidad del mismo en el crudo para aumentar su eficacia. Además, se ha determinado que los cambios de presión y temperatura pueden aumentar la estabilidad de las micelas reduciendo, por ende, el ratio inhibidor/asfalteno necesario para la prevención de la deposición.

Una de las formas más sencillas de solventar el problema de la solubilidad es el empleo de aceites naturales, como puedan ser el aceite de soja, de coco, esencia de limón, etc. ya que además de ser más económicos que cualquier otro aditivo comercial, no empeoran las cualidades y calidad del crudo y son de fácil uso.

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

a) **Inyección directa y continua del inhibidor en el yacimiento**, ya que es recomendable ir renovando el aditivo para que sea efectivo, puesto que según se va extrayendo crudo, la concentración del pozo se enriquece en pesados, siendo necesaria una mayor cantidad de aditivos. Además, hay que tener en cuenta que este método es viable para prevenir la deposición en la zona de flujo, es decir, en las tuberías de extracción.

b) **Inyección forzada**, que es el más adecuado para prevenir la deposición en la zona más compleja de tratar, las regiones próximas al pozo, donde los poros están obstruidos por asfaltenos depositados. Es un método estático que aumenta la permanencia del aditivo en el yacimiento. Consta de 4 etapas, como se puede ver en la Figura 17, que se describen a continuación:

1. Inyección del activador, para favorecer la adsorción del inhibidor sobre los agregados asfalténicos, junto con un espaciador para que el activador llegue a los espacios más recónditos donde la precipitación está más favorecida.
2. Inyección del inhibidor.

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

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

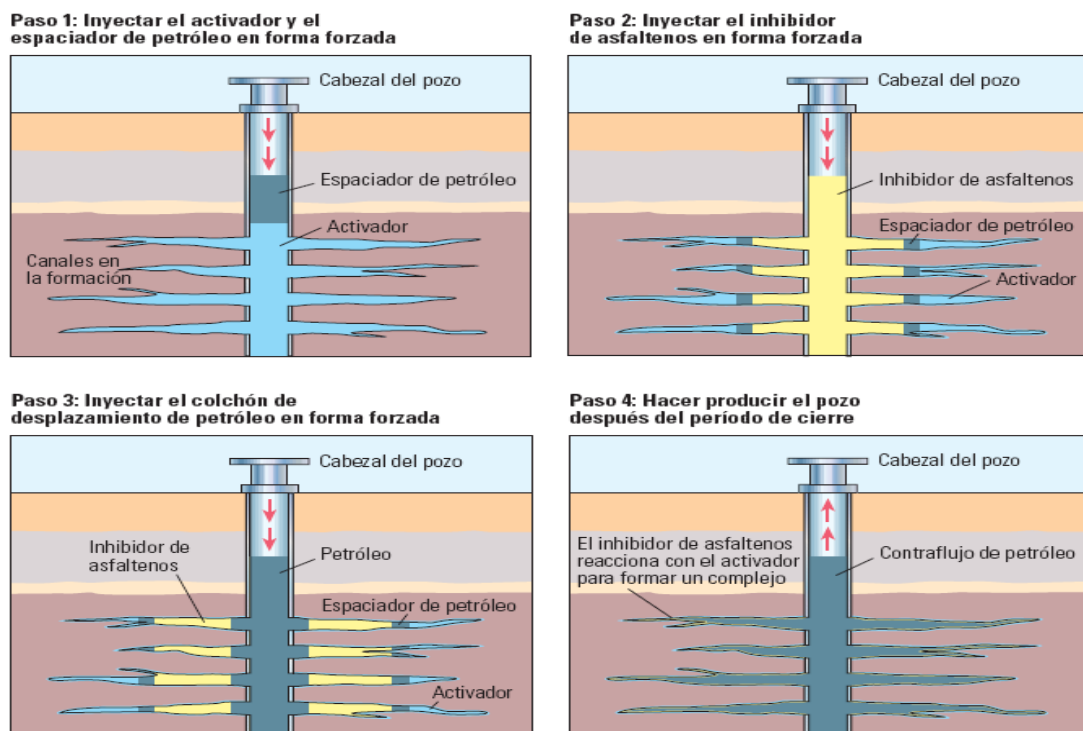


Figura 17. Proceso de activación de inhibidores para la precipitación de asfaltenos en yacimientos [5].

OBJETIVOS

3. Objetivos.

En base a lo expuesto en la sección anterior, el objetivo principal de este trabajo es la profundización en el estudio de la agregación de los asfaltenos contenidos en los crudos de petróleo con el fin de poder solucionar los problemas que surgen durante la extracción, transporte y refinado de los mismos. Para ello, se estudia la eficiencia del empleo de aditivos para la inhibición de la precipitación de asfaltenos.

Como segundo objetivo se fija la evaluación de dos modelos matemáticos para la predicción del número de asfaltenos agregados a una determinada relación, y a partir de los datos obtenidos con éste, se obtiene otro modelo cinético para la predicción del valor del umbral de agregación.

Con este propósito, se realiza el estudio de la precipitación de los asfaltenos mediante la técnica de reflexión láser, Focused Beam Reflectance Measurement (FBRM), con los siguientes objetivos específicos:

- Estudio de la cinética de agregación de los asfaltenos, con y sin aditivos anti-agregación.
- Estudio del efecto de la temperatura en la cinética agregación de los asfaltenos.
- Estudio del uso de diferentes aditivos.
- Determinación de los parámetros del modelo de agregación cinética.
- Determinación de la eficacia de los aditivos en base a estudios cinéticos de agregación y de la evolución de las distribuciones de tamaños de partículas.
- Caracterización para la determinar la variación estructural y estabilidad de los distintos sólidos obtenidos.

METODOLOGÍA

4. Metodología.

4.1. Materias primas.

4.1.1. Crudo.

Para la realización del presente Trabajo de Investigación se ha utilizado un crudo al que, debido al contrato de confidencialidad existente con la empresa suministradora del mismo, Repsol S.A., se le atribuye el código D-11-03. Se trata de un crudo de origen suramericano y cuyas características se muestran a continuación en la Tabla 3, obtenidas mediante normas estandarizadas u otro tipo de pruebas.

Tabla 3. Propiedades obtenidas del análisis del crudo D-11-03.

Propiedad	Norma/Técnica	Unidad	Valor
Densidad a 15 °C	ASTM D-1298	g/mL	0,9298
Densidad API	ASTM D-1298	°API	20,6
Viscosidad a 20 °C	ASTM D-445	cSt	91,29
Nitrógeno	Análisis elemental	ppm p/p	3065
Vanadio	Abs. Atómica	ppm p/p	18
Níquel	Abs. Atómica	ppm p/p	9,7

De acuerdo con estas propiedades del crudo, se puede clasificar el mismo como pesado y parafínico.

- Análisis SARA

El análisis SARA del crudo D-11-03 dio como resultado los valores expuestos en la Tabla 4.

Tabla 4. Resultado análisis SARA para el crudo D-11-03.

Fracción	m/m (%)
Saturados	36%
Aromáticos	40%
Resinas	7%
Asfaltenos	4,50%
Volátiles	12,50%

- Curva TBP.

En la Figura 18 se muestra el resultado de la curva TBP del crudo D-11-03.

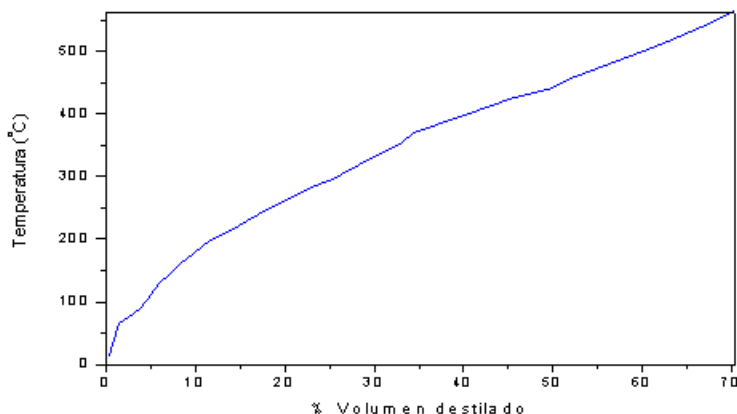


Figura 18. Curva TBP del crudo objeto de estudio.

Del análisis SARA y la curva TBP del crudo se puede concluir que no es un crudo muy asfáltico, ya que tiene un bajo contenido en asfaltenos, y además tiene una buena relación resinas/asfaltenos por lo que debería ser un crudo relativamente estable en la precipitación de asfaltenos.

4.1.2. Disolventes.

Como se puede observar, en la Tabla 5 se muestra un resumen de las propiedades más generales de los disolventes utilizados durante la realización de la parte experimental del proyecto.

Tabla 5. Resumen de propiedades y usos de los diferentes disolventes utilizados.

Reactivo	Marca	Densidad (g/cm ³)	M (g/mol)	Pureza (%)	Uso
Acetona grado sinteis	SCHARLAU	0,79	58,08	99,5	limpiar
Diclorometano	EUROISOTOP	1,33	84,9	99,9	disolvente rmn
Heptano grado reactivo	SCHARLAU	0,68	100,21	99,2	lavar filtro y precipitar
Tolueno grado sintesis	SCHARLAU	0,87	92,14	99,5	limpiar
Tolueno grado HPLC	SCHARLAU	0,87	92,14	99,9	lavar filtros

4.1.3. Aditivos.

Se emplean dos aditivos anti-agregación de distinta naturaleza, denominados A y B, por motivos de confidencialidad.

4.2. Instrumentación.

En el presente trabajo de investigación se usa un equipo de medida de reflexión de un haz láser (FBRM) para la determinación del tamaño, distribución y número de los agregados formados. El modelo empleado ha sido el FBRM S400A LASENTEC fabricado por Mettler Toledo (Columbus, OH, EE.UU.). La instalación experimental tiene el esquema que se muestra en la Figura 19.

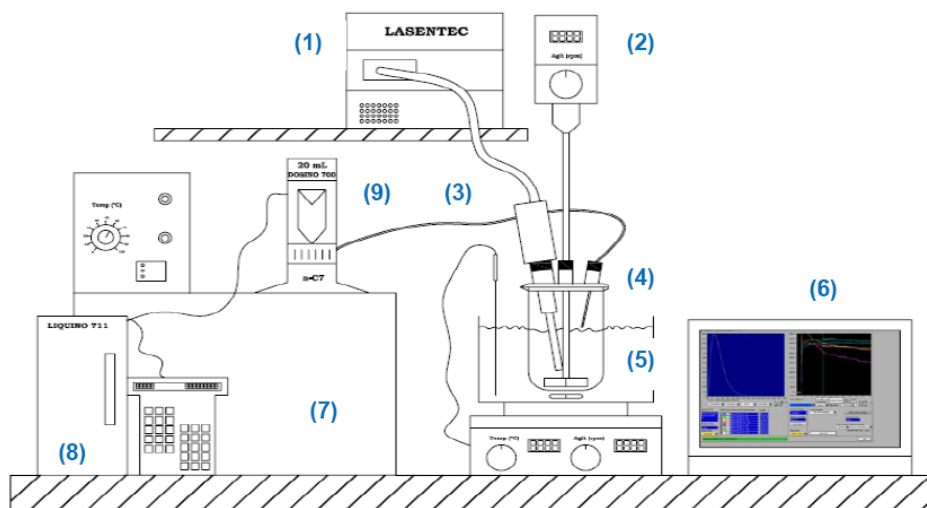


Figura 19. Esquema de la instalación experimental.

Donde:

- (1) Sistema de control.
- (2) Sistema de control de velocidad del agitador.
- (3) Sonda del láser.
- (4) Reactor donde se produce la agregación de los asfaltenos.
- (5) Baño de agua sobre placa calefactora.
- (6) Sistema de adquisición de datos con software en el que se muestran los datos obtenidos en cada medida relativos a tamaños y cinéticas de agregación.
- (7) Baño termostatzado para disolventes.
- (8) Sistema de dosificación programada.
- (9) Dosificador automático para n-heptano.

Dentro de este esquema de la instalación, la parte más importante es la sonda del equipo FBRM que es un acrónimo del inglés “Focused-Beam Reflectance Measurement”, y su sistema de tratamiento de datos (1).

La tecnología del equipo FBRM se basa en el escaneo continuo mediante el giro del haz láser a una velocidad de 2 m/s. Durante los escaneos se detectan las partículas que atraviesan la zona frontal de la ventana de zafiro del láser, debido a que las partículas reflejan la luz del láser cuando incide sobre éstas. Todo este proceso es el que se recoge en la Figura 20. Esta reflexión es la que causa perturbaciones en la luz recibida por el receptor. Relacionando esta perturbación con la velocidad de giro del láser y el tiempo que dura la respuesta se puede determinar una longitud de cuerda del sólido, tal y como se aprecia en la Figura 21. Todas estas longitudes de cuerda, medida característica de la geometría de la partícula [19], son medidas por el equipo y registradas como cuentas en un determinado tiempo lo que permite determinar una distribución de longitudes de cuerda (DLCs). De acuerdo con estudios anteriores el tiempo de medida se ha fijado en 10 segundos.

En la Figura 21 se puede ver como recopila la información el equipo para un conjunto de partículas poliméricas, ya que este equipo también se emplea en el estudio de formación de polímeros, pero la forma de operar es igual para los asfaltenos.

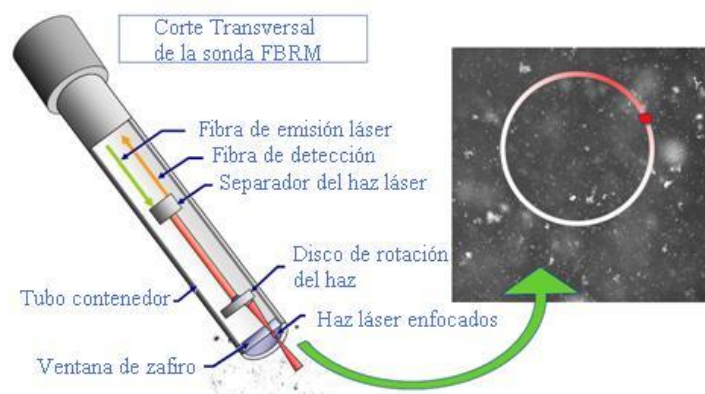


Figura 20. Esquema de la sonda y el sistema de detección de luz del FBRM [20].

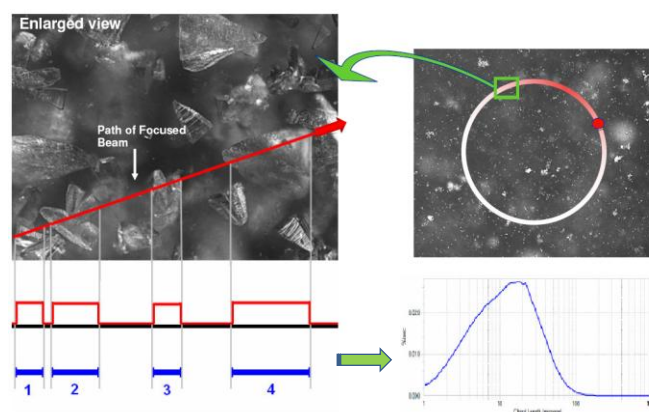


Figura 21. Esquema de la captación de datos por el FBRM [20].

El equipo no interpreta la geometría real de las partículas que atraviesan su haz, por lo que se debe realizar una aproximación que supone que los agregados tienen forma esférica para poder transformarlos en partículas. Esta transformación se realizará como se muestra en el punto 4.4.

4.2.1. Otro material.

Además del equipo de reflexión láser, se emplea:

- Balanza de precisión de $\pm 0,01\text{g}$ para realizar las pesadas de crudo, así como otra balanza de precisión de $\pm 0,1\text{mg}$ para la determinación de los porcentajes en peso de asfaltenos precipitados, y la preparación de las diferentes muestras para su posterior caracterización.
- Dos jeringas de cromatografía de gases para líquidos con una capacidad de 5 y 10 μL para la inyección de los aditivos en las muestras de crudo de petróleo.
- Un embudo de adición para añadir el n-heptano de forma reproducible y controlada en todos los experimentos.

4.3. Procedimiento experimental.

4.3.1. Ensayos cinéticos de precipitación de asfaltenos.

Se realizan dos tipos de ensayos, unos con la finalidad de la detección del umbral de precipitación, y otros para examinar la cinética de agregación por encima del umbral, es decir, a relaciones n-heptano/crudo (R , $\text{mL de n-heptano} \cdot \text{g crudo}^{-1}$) superiores.

Previamente a la realización de los experimentos, el reactor de vidrio debe estar completamente limpio de posibles residuos y seco. Para ello, se limpia de manera concienzuda con tolueno y posteriormente se seca con acetona; se lleva a una estufa a $40\text{ }^\circ\text{C}$ y 80 mbar de vacío, dejándolo reposar 30 minutos para asegurar una correcta eliminación de agua y residuos orgánicos. Por último, se deja enfriar en un desecador para eliminar la posible humedad residual durante otros 30 minutos. Una vez comprobado el correcto estado del reactor, se tara y se realizan los ensayos cinéticos como se describe a continuación.

En lo que respecta a los de **detección del umbral**, se introducen en el reactor 30 gramos de crudo junto con 25, 50 o 100 ppm de aditivo, que se adicionan con la ayuda de una microjeringa. Una vez lista la mezcla, se introduce el reactor en un baño a 30, 45 o $60\text{ }^\circ\text{C}$, y se agita durante 20 minutos para que la temperatura y composición sean homogéneas. La agitación se realiza a una velocidad de 400 rpm, que es la óptima obtenida en experimentos previos [19]. Tras los 20 minutos, se comienza la adición, con la ayuda de un dosificador, de 0,1 mL de n-heptano por gramo de crudo cada 20 minutos. El umbral de agregación se determina cuando se comiencen a registrar distribuciones de longitudes de cuerda pequeñas pero definidas, y el número de cuentas comience a incrementarse, todo ello de manera estable y continua. Llegado este punto, se esperan 20 minutos y se adiciona un 10 % de exceso de n-heptano en función de la relación de umbral, se para el dosificador y se espera a que la mezcla se estabilice, que será cuando no varíen ni número de partículas agregadas, ni el tamaño de las mismas. El exceso del 10 % sobre el umbral se añade para mejorar la estabilidad del equipo en esta región y poder determinar de forma precisa la cinética de agregación. Para finalizar, una vez estabilizada la

muestra y acabado el ensayo, se extraerán los asfaltenos con la ayuda de un filtro tipo Whatman nº42 preparado tal y como marca la norma estándar IP-143/04 de determinación de la cantidad de asfaltenos presentes en un crudo [21].

De forma análoga al caso de la detección de umbral, en los **ensayos cinéticos de relación superior**, se introducirá en el reactor una cantidad tal de crudo, junto con la correspondiente de aditivo, de forma que se cumpla la relación n-heptano/crudo (10, 30 ó 50 mL·g⁻¹) para 150 mL de n-heptano. El resto del procedimiento es igual, sólo que al ser una relación fija no se empleará el dosificador, sino que pasados los 20 minutos de homogeneización, se adicionarán los 150 mL de n-heptano y se esperará a su estabilización para la posterior recuperación de sólidos.

4.3.2. Purificación y extracción de los asfaltenos precipitados.

Como se ha dicho, la purificación y extracción de los asfaltenos precipitados se realizará conforme a la norma IP-143/04 [21]. Una vez se ha filtrado la disolución del reactor, el filtro con los sólidos se introduce en un sistema de lavado a reflujo con disolvente en un extractor Soxhlet, para la extracción completa de los posibles residuos de parafinas y resinas. Para ello, se añaden en un matraz erlenmeyer 150 mL de n-heptano de alta pureza, que se llevan a ebullición con la ayuda de una placa calefactora. El vapor de n-heptano generado condensará en el reflujo, cayendo sobre el filtro, pasando por el filtro y extrayendo los compuestos orgánicos diferentes a la fracción de asfaltenos. La limpieza de los sólidos finaliza cuando el líquido que abandona el filtro es completamente transparente. La Figura 22 recoge el aspecto de dos muestras de asfaltenos purificados.



Figura 22. Asfaltenos purificados con n-heptano según el procedimiento IP-143/04.

Una vez se ha purificado la muestra, se sustituye el matraz de n-heptano por otro de tolueno, de forma que cuando se lleva a ebullición, se separan los asfaltenos de las posibles impurezas inorgánicas presentes entre los sólidos. La extracción finalizará, igual que antes, cuando el líquido que abandonó el filtro sea transparente, y la mezcla que queda en el erlenmeyer inferior sea la que contiene la mezcla tolueno-asfaltenos. Esta mezcla se depositará en un vaso de precipitados previamente limpiado, secado y tarado. El vaso se deposita en una estufa a 40 °C y 80 mbar para extraer todo el tolueno y obtener así los asfaltenos completamente purificados y listos para cualquier análisis posterior, así como para poder determinar el porcentaje de precipitados por diferencia de pesada del vaso y posterior comparación con la masa de referencia empleada en cada ensayo en el sistema láser.

4.4. Tratamiento matemático de los resultados.

Como ya se ha comentado anteriormente, los valores obtenidos mediante el equipo FBRM son las distribuciones de longitudes de cuerda (DLCs). Sin embargo, los datos que se precisan son las distribuciones de tamaño de partícula (DTPs). Para poder realizar dicha conversión se ha empleado el modelo de partículas esféricas de Hukkanen y Braatz [21].

Este modelo parte de la hipótesis de que las partículas agregadas son esféricas. Además asume que las partículas se distribuyen en torno a un diámetro medio para cada rango de longitudes de cuerda, de forma uniforme y lineal. Partiendo de esta base, además supone que la DLC se relaciona con la DTP mediante una función de probabilidad, “P”, que relaciona el vector de longitudes de cuerda, “c”, con el vector de la distribución de tamaños de partículas, “f”, de la siguiente forma:

$$c = P \cdot f \quad \text{[Ecuación 3]}$$

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

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

La columna j de esta matriz representa la distribución de longitudes cuerdas en el intervalo j-ésimo, D_j . Obviamente, la probabilidad de producir cadenas más largas que su tamaño es nula, y esta es la razón por la que $M_{ij}=0$ para $i>j$. La matriz inversa P^{-1} permite la estimación de DTP asociados a cada experimento. Con fines comparativos, las distribuciones han sido normalizadas con la masa de crudo, ya que varía de unas pruebas a otras [8]. La P^{-1} recoge la variación en la distribución al comparar longitudes de cuerda (DLC) con las distribuciones que se obtienen por este método de tamaños de partículas (DTP), obteniendo como resultado la Figura 23.

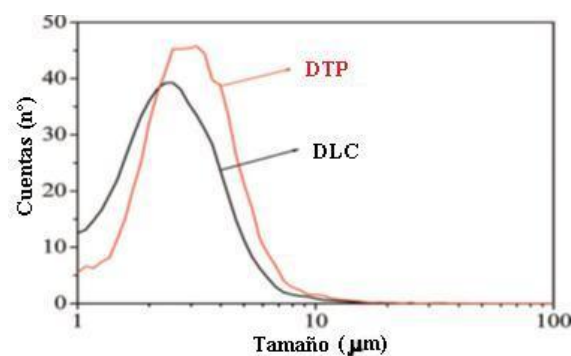


Figura 23. Ejemplo de conversión de DLC a DTP [8].

4.5. Técnicas de caracterización.

4.5.1. Termogravimetría (TGA).

El equipo en el que se han llevado a cabo los análisis de termogravimetría es una microbalanza TG/DSC-1100 (Mettler-Toledo AutoChem Inc.).

Mediante esta técnica se somete a las muestras de asfaltenos a un gradiente de temperatura controlada bajo atmósfera de nitrógeno, produciéndose su pirólisis. El equipo registra la pérdida de masa de la muestra con el aumento de la temperatura frente a un crisol de referencia. Haciendo la derivada de la pérdida de peso frente a la temperatura se obtienen unos máximos que permiten conocer las diferentes transformaciones que se producen a lo largo de la descomposición térmica, y en función de las mismas, se puede realizar una aproximación a la estabilidad de la muestra.

Para la preparación de las muestras, en primer lugar, se debe tarar la cápsula de teflón y a continuación se pesa una cantidad 3 mg. Para su análisis se deben seguir varias etapas:

1. La primera parte del análisis se realiza con un flujo de 100 mL/min de nitrógeno para inertizar. La muestra se estabiliza a 50 °C y seguidamente se aumenta la temperatura hasta 150 °C a razón de 10 °C/min. Llegados a esta temperatura, la muestra se mantiene así durante 5 min para eliminar el disolvente ocluido y la humedad ambiental. A continuación se calienta con una nueva rampa a 10° C/min de temperatura con la misma pendiente hasta los 750 °C, temperatura a la cual se ha producido la descomposición térmica completa de los compuestos deseados.
2. La segunda parte del análisis se realiza en una atmósfera de aire con el mismo caudal que el análisis anterior, 100 mL/min. En ese caso y para finalizar el análisis, se aplica sobre la muestra una nueva rampa de temperatura de 10 °C/min hasta los 950 °C, donde se produce la combustión total de la materia orgánica de la muestra quedando únicamente la materia inorgánica como residuo.

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

El equipo empleado fue un espectrofotómetro de infrarrojo por transformada de Fourier (*Mattson Infinity Series FT-IR*), dotado de 2 fuentes y 2 detectores. El interferómetro de alta resolución está constituido por 2 divisores de luz con KBr para medidas en el infrarrojo mediano (MIR) y CaF₂ para las que se realizarían en el infrarrojo próximo (NIR), con un intervalo de trabajo de 4000 a 400 cm⁻¹. Ofrece una resolución espectral de hasta 0,125 cm⁻¹.

El objetivo principal de la espectroscopía infrarroja es la determinación de los grupos funcionales presentes en una muestra, mediante la detección de la intensidad y número de onda a la que se produce la absorción de radiación infrarroja. La absorción de radiación infrarroja se produce cuando tienen lugar transiciones entre niveles de energía vibracionales que producen un cambio neto

en su momento dipolar. El funcionamiento básico de un equipo de este tipo es hacer pasar un haz de luz infrarroja a través de la muestra y medir la atenuación de la intensidad de la señal.

La preparación de la muestra para el análisis de asfaltenos consiste en su dilución en KBr hasta al 2% en peso aproximadamente, y la homogeneización de la mezcla mediante su molienda. Posteriormente, se empastilla la muestra y se comprime hasta 8 bar, previa realización de vacío en el sistema para evitar la oxidación superficial de la muestra, consiguiéndose una pastilla semitransparente con la que ya se puede realizar la medida.

La representación de la atenuación de la intensidad (absorbancia o transmitancia) frente al número de onda puede utilizarse para la identificación de la “huella dactilar” de una muestra desconocida. También es posible utilizar esta técnica de análisis para cuantificar compuestos en muestras conocidas, a través de la ley de Lambert-Beer. Esta ley propone que la absorbancia de una especie en solución homogénea es directamente proporcional a su actividad óptica, longitud del paso óptico y su concentración. Es una relación empírica que relaciona la absorción de luz con las propiedades del material atravesado.

$$A = \alpha \cdot l \cdot c \quad \text{[Ecuación 5]}$$

$$\frac{I_1}{I_0} = 10^{-\alpha \cdot l \cdot c} = 10^{-A} \quad \text{[Ecuación 6]}$$

$$\alpha = \frac{4 \cdot \pi \cdot K}{\lambda} \quad \text{[Ecuación 7]}$$

donde:

- I_1 , I_0 son las intensidades saliente y entrante respectivamente.
- A es la absorbancia.
- l es la longitud atravesada por la luz en el medio, es decir, el camino óptico.
- c es la concentración del absorbente en el medio.
- α es el coeficiente de absorción.
- λ es la longitud de onda de la luz absorbida.
- k es el coeficiente de extinción.

4.5.3. Análisis elemental (HCNS).

Para la realización del análisis elemental de los asfaltenos, principalmente con el objetivo de obtener la relación H/C, se ha empleado el equipo *Vario El trace III analysenssysteme GmbH*.

El objetivo principal de esta técnica es la determinación de la composición porcentual de la muestra en hidrógeno, carbono, nitrógeno y azufre.

La muestra se prepara con 3 mg de asfaltenos junto con 3 mg de óxido de wolframio para poder asegurar su completa combustión. La muestra se encapsula en una cápsula de zinc.

Una vez preparada la muestra, se introduce en el equipo, pasando primero un agente oxidante para calcinar la muestra a 1150 °C con un flujo de 65 mL·min⁻¹, ya que la determinación elemental que se realiza se basa en los gases producidos por la tostación de la muestra. Estos gases pasan a través de distintas columnas donde se irán reteniendo los distintos gases, a saber: SO₂, CO₂ y H₂O. Una vez separados los gases, se hacen pasar uno por uno por un detector de conductividad térmica (TCD), para posteriormente comparar la conductividad con la muestra de referencia. Como gas portador y conductividad de referencia se ha empleado helio. El esquema del equipo se muestra en la Figura 24.

Esquema del equipo de análisis elemental

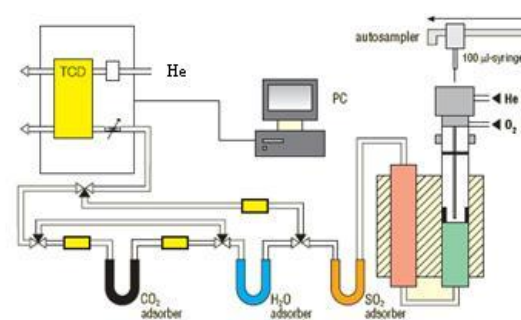


Figura 24. Esquema del equipo de análisis elemental.

4.5.4. Resonancia magnética nuclear de protón (RMN ¹H).

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

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear es una técnica instrumental utilizada para medir la absorción de radiación de radiofrecuencia por parte de una muestra al introducirla dentro de un campo magnético fuerte. La radiación que se utiliza varía entre 100 MHz y 1 GHz. Esta técnica analítica se puede utilizar de forma cualitativa o cuantitativa, puesto que la fracción de potencia absorbida es proporcional a la concentración de las especies absorbentes. La energía de transmisión se determina a partir de propiedades atómicas y moleculares, aunque en la resonancia magnética nuclear la energía también depende de la magnitud del campo magnético.

Para la preparación de la muestra se pesaron 20 mg de la misma y se disolvieron en 700 µL de diclorometano deuterado en un tubo de 10 mm.

Mediante la espectroscopía de resonancia magnética nuclear se determina la proporción de hidrógenos presentes en diferentes posiciones en la estructura de los asfaltenos, con el fin de evaluar variaciones en ella que indiquen la influencia de los diferentes variables objeto de estudio en los asfaltenos agregados.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5. Resultados.

5.1. Modelo cinético de agregación de asfaltenos.

El uso de un modelo para el estudio de la agregación de asfaltenos es una herramienta fundamental para la predicción de su comportamiento, principalmente, durante la extracción de crudos de petróleo de los yacimientos. Existen muchos tipos, desde los más complejos, los termodinámicos, que requieren un alto número de parámetros difíciles de obtener, a los más sencillos, basados en parámetros macroscópicos como es el modelo utilizado en el presente trabajo de investigación. El interés en este tipo de modelos se debe a que son más útiles, y pueden ser aplicados directamente en el proceso de extracción del crudo del yacimiento. Básicamente toma como referencia el número máximo de agregados que se obtienen a una relación fija, y el tiempo que tardan en estabilizarse.

Los resultados obtenidos del primer modelo son la base para el modelo de predicción de umbrales de agregación. A partir de este último modelo, se puede determinar el umbral de agregación de un crudo a unas determinadas condiciones de temperatura y concentración de aditivo, punto crítico durante la formación.

5.1.1. Determinación del umbral de precipitación.

Los resultados obtenidos en la determinación de los umbrales de precipitación en función de la concentración de aditivo adicionada en partes por millón, tipo de aditivo y temperatura son los que se muestran en la Tabla 6. Los valores que se muestran son el valor del umbral con un exceso del 10 % con el fin de poder asegurar la estabilidad de la señal de umbral.

Tabla 6. Relación de umbral experimental en función de la temperatura, tipo y concentración de aditivo.

T (°C)	Concentración de aditivo (ppm)	R (mL n-C7 / g crudo) \pm 0,11	
		Aditivo A	Aditivo B
30	0		4,18
	25	4,18	4,07
	50	4,29	3,96
	100	3,96	4,07
45	0		5,06
	25	4,84	4,95
	50	4,84	4,95
	100	4,29	4,73
60	0		4,95
	25	4,84	4,73
	50	4,73	4,84
	100	4,95	4,84

De acuerdo con la Tabla 6, se pueden extraer conclusiones en dos sentidos: en lo que se refiere al efecto de la temperatura y a la concentración de aditivo. Por un lado, cuanto mayor es la temperatura se observa cómo es necesaria una mayor cantidad de n-parafina para que comiencen a flocular y agregarse los asfaltenos, es decir, son más estables los asfaltenos del crudo. Esto se debe a que cuanto mayor es la temperatura, menor es la concentración de parafinas en el medio, ya que parte de las mismas, las más ligeras, pasan a fase gas, por lo que aumenta la estabilidad de los asfaltenos como ya se ha comentado en el apartado teórico. Además de este efecto, se produce un aumento de solubilidad debido al aumento de la temperatura, aumentando la tendencia a permanecer disueltos en el medio y, por tanto, haciendo que los asfaltenos sean más estables.

Respecto de la cantidad de aditivo, se aprecia una disminución del punto de umbral respecto al no usar aditivo. Sin embargo, dentro de estos valores no se aprecia una tendencia clara, ya que el error de la técnica es de $\pm 0,1$ mL n-C₇ / g crudo a la hora de determinar el umbral. No obstante, esta caída de umbral de precipitación se debe a la adsorción del aditivo sobre los asfaltenos, bien en las zonas de los agregados en los que no estuviesen recubiertos por resinas, o bien, por la sustitución de estas últimas. En definitiva, a una variación del equilibrio químico entre asfaltenos y crudo. Por tanto, si se tiene en cuenta la anterior, y la más que probable pérdida de intensidad de los enlaces resinas/asfaltenos junto con los huecos que queden libres en los agregados, la actuación de las parafinas para la desestabilización de los mismos requerirá una menor concentración de estas mismas.

5.1.2. Cinéticas de agregación.

Una vez se han determinado los valores de relación de umbral, con el fin de que los resultados sean reproducibles y homogéneos en lo que se refiere a su procedimiento experimental, se han realizado todos los siguientes ensayos con la técnica de adición directa, tanto para los valores de relación de umbral más 10 %, como para las relaciones 10, 30 y 50. Adicionalmente, se ha seleccionado al aditivo A para realizar 3 experimentos adicionales a 30 °C y con una concentración de 50 ppm con el fin de determinar mejor la tendencia; las nuevas relaciones escogidas han sido umbral, 5 y 20, relaciones bajas y cercanas al umbral para la mejor definición de la curva en esta zona.

En la Figura 25 se representan las cinéticas de agregación en el umbral + 10 % para el aditivo A y a 30 °C. En esta figura se observa que, al aumentar la concentración de aditivo, el porcentaje precipitado es menor puesto que el aditivo aumenta la estabilidad de las partículas de asfaltenos. Hay que tener en cuenta que no se han realizado todas las medidas a la misma relación, ya que en función de la cantidad de aditivo, la relación de umbral es variable.

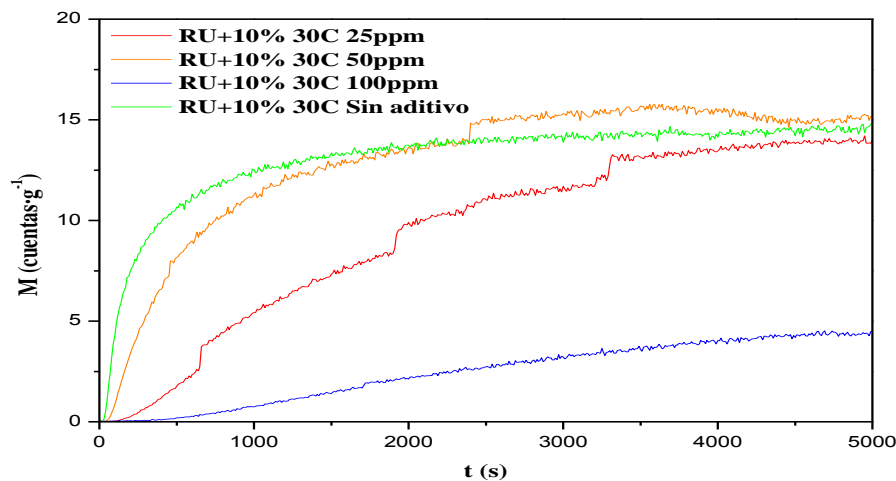


Figura 25. Efecto de la concentración de aditivo A para R (mL n-C₇/g crudo) = Umbral + 10 % y 30 °C.

Teniendo en cuenta lo anterior, y que la relación más baja es para 100 ppm, se ve como al aumentar la concentración de aditivo cae el número de agregados. Esto se observa en la variación de las cinéticas entre las concentraciones más bajas y 100 ppm. Las diferencias en el punto final de la cinética entre las concentraciones de aditivo de 25, 50, y sin aditivo son muy pequeñas y está prácticamente dentro del error de la técnica ($\approx 10\%$). Sin embargo, se observa como al aumentar la concentración de aditivo, el tiempo que se tarda en lograr el máximo de asfaltenos precipitados aumenta considerablemente.

En la Figura 26 se observa cómo, a medida que aumenta la concentración de aditivo, además de disminuir el número de asfaltenos precipitados, la distribución de tamaños de partículas se hace más estrecha, pronunciada y estable en un valor, lo que conduce a reafirmar la conclusión de que una mayor cantidad de aditivo aumenta la estabilidad de los asfaltenos en el crudo ya que éstas son menores y más pequeñas.

En las condiciones ensayadas se determina que la concentración crítica para inhibir la agregación de asfaltenos está entre 50 y 100 ppm, aunque el proceso se ve previamente ralentizado.

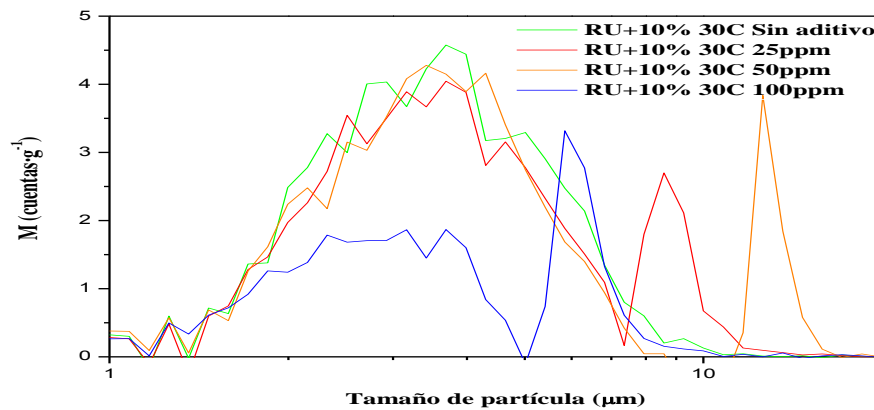


Figura 26. Efecto de la concentración de aditivo A sobre la distribución de tamaños de partículas para R (mL n-C₇/g crudo) = Umbral + 10 % y 30 °C, cuando se alcanzó la estabilidad

Una vez se han presentado los resultados obtenidos para los ensayos cinéticos de umbral, se presentan en la Figura 27 los resultados experimentales obtenidos con el aditivo A, con una concentración de 50 ppm y a 30 °C para la evaluación del efecto de la relación n-heptano/crudo.

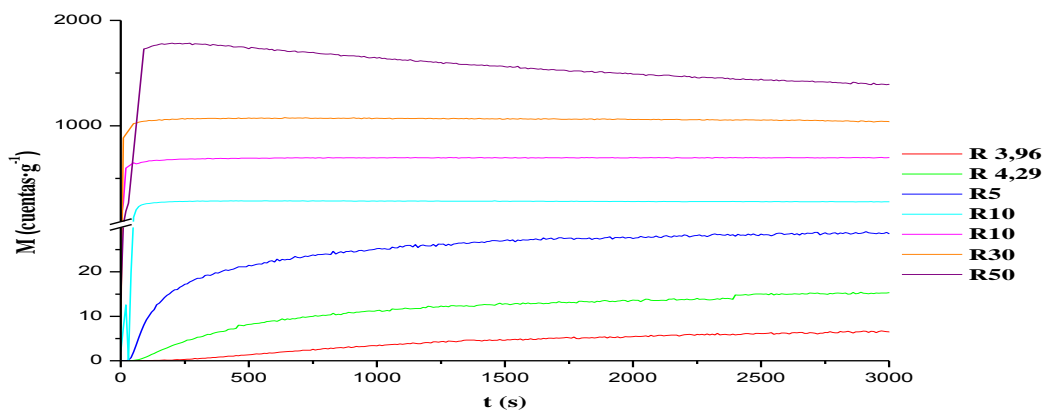


Figura 27. Efecto de la relación n-C₇ / crudo a 30 °C para 50 ppm del aditivo A.

En lo que se refiere al efecto de la relación n-C₇/crudo, al aumentar la relación, aumenta tanto el número máximo de partículas agregadas, así como un aumento de la velocidad de agregación. Evidentemente, cuanto mayor sea el porcentaje de n-alcenos añadidos a la mezcla, mayor será la rotura de enlaces tanto en los agregados resina-asfalteno como aditivo-asfalteno, por lo que el número de partículas agregadas tiende a aumentar. Además, al aumentar la relación, lo que se produce es una disminución de la viscosidad de la mezcla, ofreciendo una menor resistencia al movimiento de las partículas en el medio y facilitando su puesta en contacto y, por tanto, la agregación. La tendencia es la misma para la relación 50, sólo que es la que presenta mayores, pues se trabaja sólo con 3 g de crudo, hay un efecto de sobresaturación de n-heptano muy acusado que reduce muy bruscamente la viscosidad y, por último, al ser el que transcurre en un menor intervalo de tiempo y presentar

problemas de concentración local, el tiempo utilizado no es suficiente para mostrar una señal representativa del medio.

Una vez evaluada la cinética, y con el fin de completar la información de la misma, la Figura 28 recoge la evolución de las distribuciones de tamaños de partícula para la determinación del efecto de la relación n-heptano/crudo para el aditivo A, con una concentración de 50 ppm y a 30 °C.

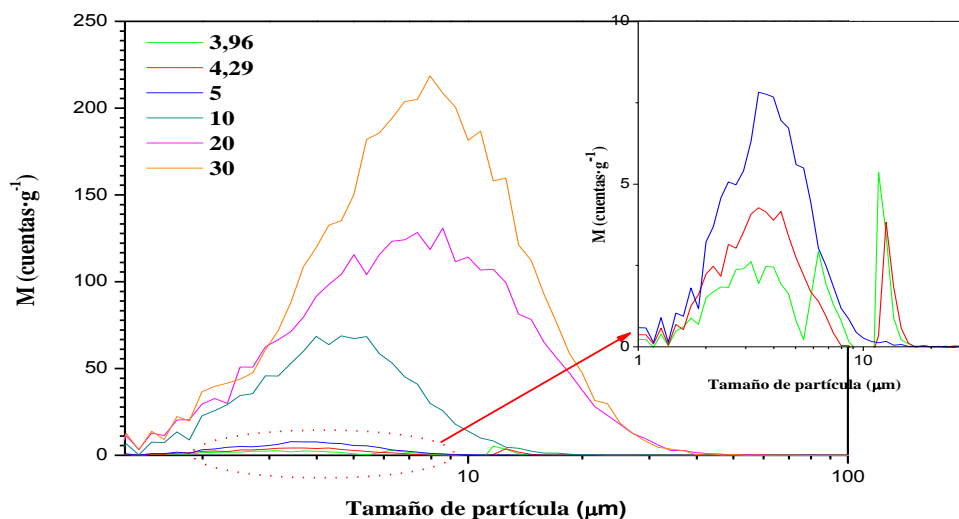


Figura 28. Distribución de tamaño de partículas para el aditivo A a 30 °C con una concentración de 50 ppm, cuando se alcanzó la estabilidad.

Si atendemos a esta figura, se observa cómo, al aumentar la relación, la distribución cada vez es más definida y predominan cada vez más los agregados de mayor tamaño. Esta conclusión lleva de nuevo a poder concluir que la zona más importante de estudio es el umbral de precipitación, donde aparecen los primeros sólidos, siendo estos los precursores de la formación de nuevos agregados mayores que pueden llegar a obstruir la tubería. La señal a tamaño de partícula superior a 10 μm en las 3 relaciones más bajas puede deberse a la presencia de ceras en el crudo o algún agregado de mayor tamaño.

Una vez analizados los efectos de la relación n-heptano/crudo y de la concentración aditivo, queda comentar el efecto de la temperatura en lo referido a la cinética de agregación y a la distribución de tamaños de partícula.

En primer lugar hay que tener en cuenta que el efecto de la temperatura varía dos parámetros fundamentales en el crudo, a saber, la viscosidad y la cantidad de parafinas ligeras en la fase líquida. También hay que tener en cuenta que los aditivos empleados, a presión atmosférica, se descomponen con relativa facilidad (45 °C). Visto esto, un aumento de la temperatura produce una caída de la viscosidad y, como se mencionó anteriormente, cuanto menor es la viscosidad, más fácil es que las

partículas asfálticas se pongan en contacto para formar agregados puesto que tiene mayor libertad de movimiento.

Sin embargo, un aumento de la temperatura también puede producir el efecto contrario, es decir, una disminución de las partículas agregadas. Esto se debe a que el empobrecimiento de la mezcla en las parafinas ligeras, hace a la mezcla más estable, ya que las parafinas lineales superiores al dodecano no aumentan la precipitación de asfaltenos [2].

Por último, se ha de tener en cuenta que la agregación se ve más favorecida a bajas temperaturas, ya que al igual que ocurre en los procesos de cristalización, la tendencia a formar agregados es mayor cuanto menor sea la temperatura, incluso si la temperatura aumentase lo suficiente, los agregados tenderían a disociarse en agregados más pequeños y estables.

Visto lo anterior, si se observan las Figura 29 y la Figura 30, se observa que la velocidad de agregación aumenta con la temperatura dado que el tiempo que tarda en alcanzarse la cantidad máxima de agregados es menor a 45 y 60 °C que a 30 °C. En contraposición, la cantidad de asfaltenos precipitados disminuye con la temperatura, ya que se vuelven más estables. Si además se tienen en cuenta las distribuciones de la Figura 30, se observa cómo al aumentar la temperatura no sólo se reducen en cuantía, sino también en tamaño, siendo notable la desaparición del pico de partículas grandes a 30 °C. Este hecho seguramente se deba a la aparición de ceras pesadas a 30 °C y a un valor de umbral + 10 %, donde la cantidad de n-heptano no es lo suficiente como para conseguir disolverlas.

Por tanto, el aumento de temperatura resulta en condiciones más favorables para evitar los problemas causados por el proceso de agregación de asfaltenos, ya que se generan menos partículas y más pequeñas.

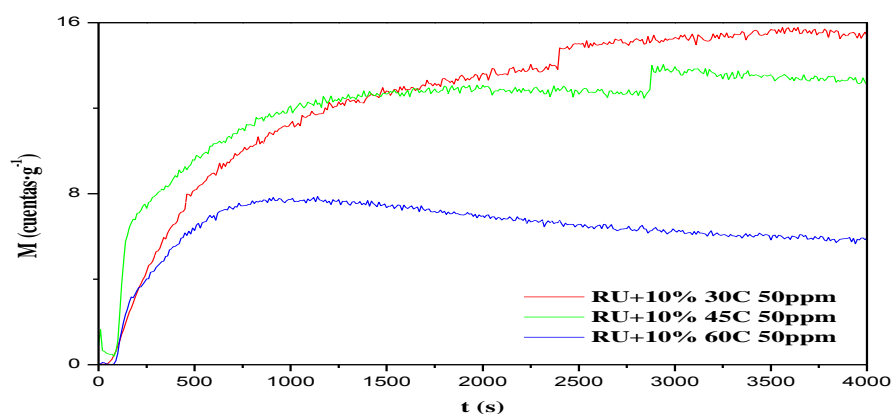


Figura 29. Efecto de la temperatura para R (mL n-C7/g crudo) = Umbral + 10 % y 50 ppm de aditivo A.

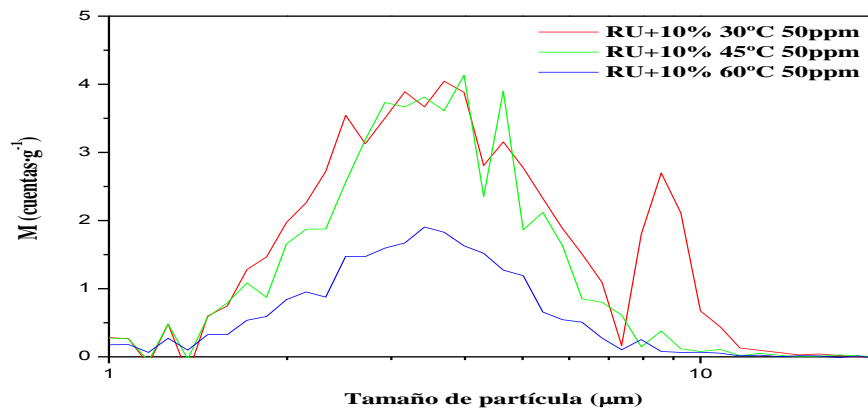


Figura 30. Efecto de la temperatura sobre la distribución de tamaños de partículas para R (mL n-C7/g crudo) = Umbral + 10 % y 50 ppm de aditivo A, cuando se alcanzó la estabilidad.

5.1.3. Modelo cinético: ajuste de las cinéticas de agregación.

La ecuación sobre la que se ajustaran las distintas cinéticas es de tipo sigmoideal, proponiéndose la siguiente expresión:

$$M(\text{cuentas} \cdot \text{g}^{-1}) = M_{0,\text{max}}(\text{cuentas} \cdot \text{g}^{-1}) \cdot \frac{t(\text{s})}{t_{1/2}(\text{s}) + t(\text{s})} \quad \text{[Ecuación 8]}$$

Donde:

- M: número de cuentas por unidad de masa de crudo detectadas en un instante “t”.
- $M_{0,\text{max}}$: número máximo de partículas por unidad de masa.
- t: tiempo en segundos.
- $t_{1/2}$: tiempo necesario para alcanzar la mitad de partículas respecto del máximo posible.

Con la ayuda de la Ecuación 8, los resultados de todos experimentos se recogen en la Tabla A1 para el aditivo A y en la Tabla A2 para el aditivo B, que se encuentran recogidas en el Apéndice I.

En estas tablas se presentan, por un lado los valores obtenidos para $M_{0,\text{max}}$ tanto para el último valor experimental, como el correspondiente al parámetro del modelo. A su vez, para el caso del modelo se adjunta su desviación, $\sigma_{M_{0,\text{max}}}$. También relacionado con los parámetro del modelo se incluye el valor temporal, expresado en segundos, que tarda en alcanzarse la mitad de la concentración final de agregado, $t_{1/2}$, con su desviación, $\sigma_{t_{1/2}}$. Por último, los parámetros R^2 y %asf hacen referencia al coeficiente de correlación y el porcentaje en peso de asfaltenos precipitados extraídos por el método IP-143/04 respectivamente.

Para poder evaluar de mejor manera la precisión del modelo cinético de agregación, aun pudiéndose observar en las Tablas A1 y A2 mediante su índice de correlación, se muestran a continuación los datos experimentales del apartado anterior ajustados mediante el modelo.

En primer lugar, la Figura 31 recoge tanto los valores experimentales como los resultantes del ajuste del modelo, relativos a los experimentos de umbral más 10 % realizados a 30 °C y con 50 ppm del aditivo A.

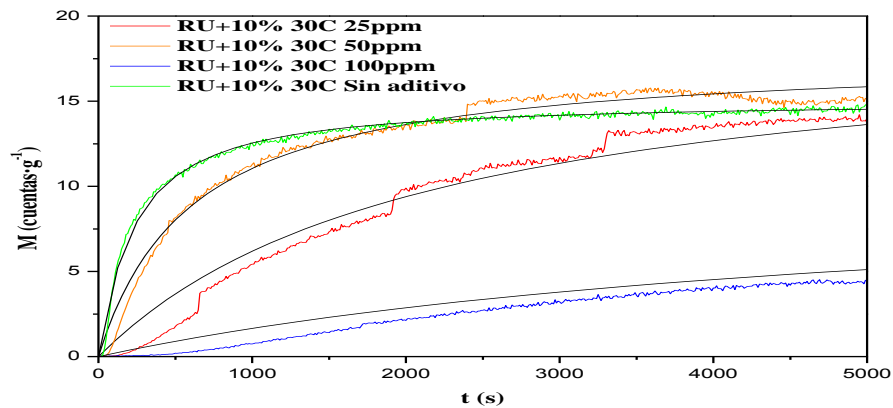


Figura 31. Efecto de la concentración de aditivo A para R (mL n-C₇/g crudo) = Umbral + 10 % y 30 °C, datos experimentales y del modelo.

Analizando la gráfica anterior, a la primera conclusión a la que se llega es que el modelo cinético de agregación es capaz de predecir con bastante exactitud el comportamiento del proceso de agregación de asfaltenos en valores del umbral + 10 %. Además, el número de agregados totales que el modelo predice son bastante próximos y, en algunos casos, idénticos a los experimentales. De igual forma el otro parámetro cinético del modelo, el tiempo que tarda en alcanzarse la concentración media de agregados por parte del modelo, sigue prediciendo lo que sucede experimentalmente, es decir, que ante un aumento de la cantidad de aditivo, la velocidad de agregación es menor, o lo que es lo mismo, el parámetro $t_{1/2}$ es mayor.

Por último, de forma análoga al apartado anterior, el efecto del aditivo alcanza un límite entre 50 y 100 ppm, ya que tanto el aumento temporal, $t_{1/2}$, como la disminución del número máximo de agregados, $M_{o,max}$, no son lo suficientemente pronunciados como para justificar el empleo de mayores cantidades de aditivo, tanto por razones físicas de adsorción del aditivo sobre los agregados asfálticos, como económicas, ya que siempre se buscará emplear la cantidad óptima de aditivos.

Comprobado que el modelo es capaz de predecir el proceso cinético de agregación en valores próximos al umbral, así como a distintas concentraciones de aditivo, la Figura 32 recoge el resultado de aplicar el modelo a distintas relaciones, tanto superiores como inferiores, al umbral.

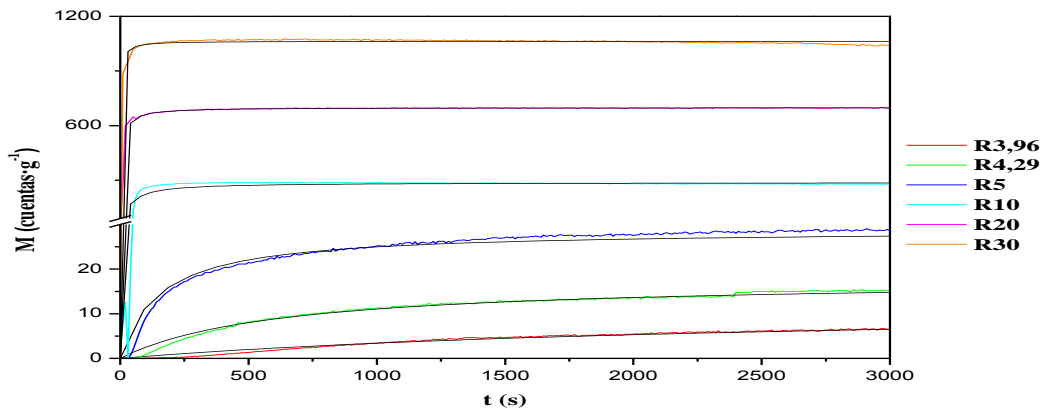


Figura 32. Efecto de la relación n-C₇ / crudo a 30 °C para 50 ppm del aditivo A, datos experimentales y del modelo.

En este caso, al igual que sucedía con el efecto de la concentración de aditivo, se observa como los valores obtenidos por el modelo y los valores experimentales prácticamente se solapan, por lo que también queda demostrada la eficiencia del modelo en lo que se refiere a la determinación de diferentes cinéticas a distintas relaciones para una misma temperatura. A su vez, se sigue manteniendo las mismas tendencias, es decir, la cantidad de agregados máxima para una relación dada, $M_{o,max}$, aumenta con la relación n-heptano/crudo, y lo mismo ocurre para la velocidad de agregación, ya que la pendiente cada vez es más pronunciada, es decir, el parámetro $t_{1/2}$, es cada vez menor.

Por último, la Figura 33 recoge los valores tanto del modelo como experimentales para la predicción de las cinéticas en función de la temperatura.

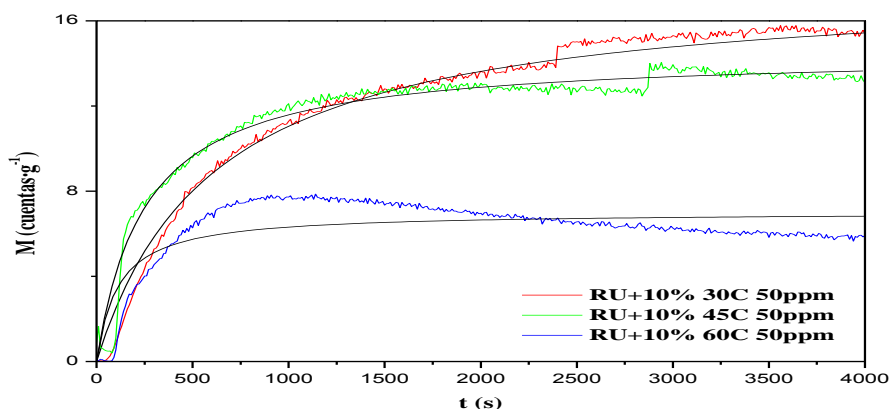


Figura 33. Efecto de la temperatura para R (mL n-C₇/g crudo) = Umbral + 10% y 50 ppm de aditivo A, datos experimentales y del modelo.

En la Figura 33 se observa como el modelo sigue siendo capaz de predecir el comportamiento cinético del proceso de agregación a 30, 45 y 60 °C. No obstante, cuanto mayor es la temperatura, la capacidad de predicción disminuye, consecuencia de la disminución de la viscosidad de la mezcla,

siendo éste un parámetro muy importante que el modelo no contempla. Además, hay que tener en cuenta que los experimentos que se comparan se han realizado en el punto del umbral + 10 % a 3 temperaturas diferentes, lo que no quiere decir que la relación sea la misma como se mostró en el apartado 5.1.1. Sin embargo, el modelo sigue corroborando los resultados tanto experimentales como teóricos, es decir, mayores velocidades de agregación al aumentar la temperatura, pero menor cantidad de agregados.

No obstante, existen más formas de confirmar esta tendencia como puede ser mediante la evaluación del porcentaje de asfaltenos precipitados. Estos valores se recogen en la última columna de la Tabla A1 para el aditivo A y de la Tabla A2 para el aditivo B, y teniendo en cuenta que se han obtenido mediante el procedimiento IP-143/04 con un error de la técnica del 10 % del porcentaje final, aumentando para valores fuera del rango de 0,5 % (p/p) a 30 % (p/p), se observa como a medida que aumenta la relación n-heptano/crudo, la cantidad porcentual de asfaltenos precipitados aumenta para cada relación y disminuye con la cantidad de aditivo. Pero además de todo lo anterior, la cantidad de precipitado no aumenta indefinidamente, sino que sigue una tendencia también de tipo sigmoïdal como se puede ver en la Figura 34, donde se ha representado el porcentaje precipitado frente al número de partículas agregadas por unidad de masa, tanto las obtenidas experimentalmente como las obtenidas del modelo cinético, que es el equivalente a la relación parafina/crudo.

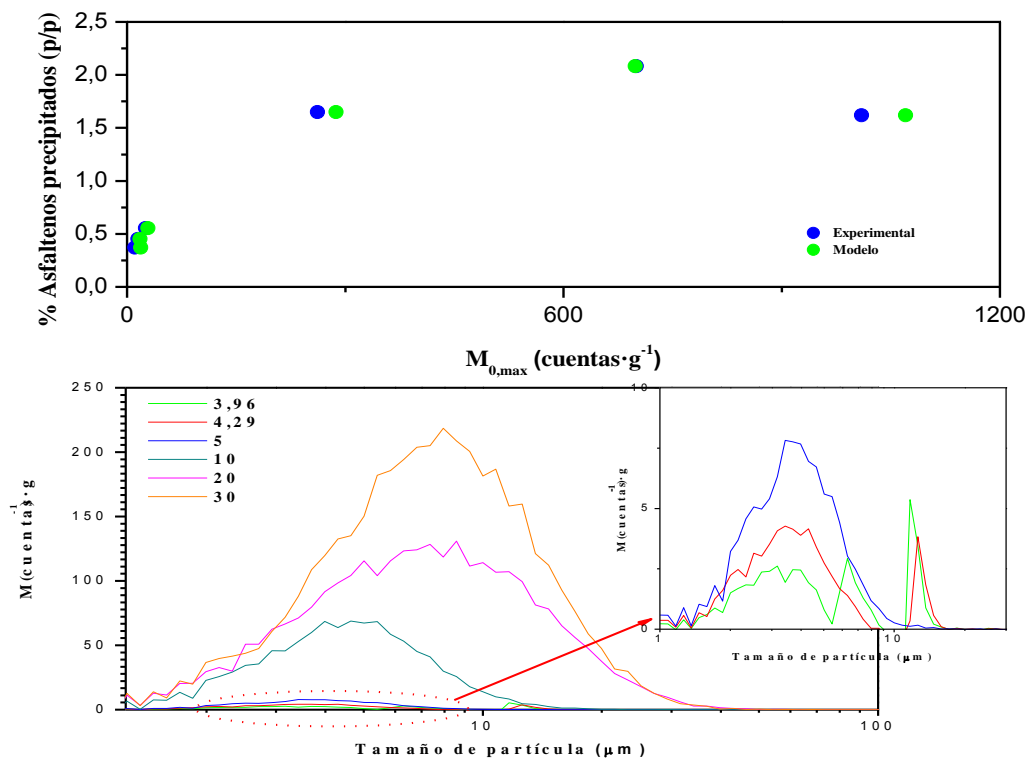


Figura 34. Arriba: Relación porcentaje de asfaltenos precipitados frente a número de cuentas por unidad da masa para el aditivo A a 30 °C con una concentración de 50 ppm. Abajo: Distribución de tamaño de partículas para 50 ppm del aditivo A a 30 °C.

De la Figura 34 se puede concluir que el porcentaje en masa de agregados de asfaltenos no aumenta indefinidamente, sino que la forma de agregación está muy influenciada por la relación n-heptano/crudo. Un posible efecto que se produce al aumentar la relación n-parafina/crudo es la variación en la forma de agregación, de tal forma que aun siendo mayores en número y con distribuciones de tamaños de partículas más grandes, los agregados se vuelvan menos densos. En otras palabras, para una misma masa de agregado, ante un aumento de la relación n-heptano/crudo, el volumen de los agregados es considerablemente mayor, debido a los impedimentos estéricos que presentan las moléculas de gran tamaño y laminares como son éstas.

5.1.4. Modelo Cinético: predicción de umbrales.

Una vez determinados todos los parámetros para cada temperatura, relación y concentración de aditivo, se intenta predecir la relación a la que un crudo alcanza su umbral de precipitación de asfaltenos, así como la cantidad de partículas precipitadas en función también de la relación n-heptano/crudo.

Para ello se plantea que la relación entre la cantidad máxima de asfaltenos que pueden agregarse en un crudo y la relación n-heptano/crudo sigue una ecuación del tipo:

$$M_{0,\max}(\text{cuentas} \cdot g^{-1}) = M_{\text{tot}}(\text{cuentas} \cdot g^{-1}) \cdot \frac{R(\text{mL} \cdot g^{-1}) - R_0(\text{mL} \cdot g^{-1})}{R_{1/2}(\text{mL} \cdot g^{-1}) + (R - R_0)(\text{mL} \cdot g^{-1})} \quad \text{[Ecuación 9]}$$

Donde:

- M_{tot} : número máximo de cuentas por unidad de masa de crudo a una relación “R”.
- $M_{0,\max}$: número máximo de cuentas por unidad de masa de crudo a una temperatura, concentración de aditivo y relación.
- R: relación mL de n-heptano/g crudo.
- R_0 : relación de umbral teórica obtenida por el modelo.
- $R_{1/2}$: Relación a la cual se han agregado la mitad de partículas de asfaltenos respecto del máximo, M_{tot} .

Tomando los valores obtenidos en el apartado anterior, así como los obtenidos experimentalmente cuando la mezcla n-heptano/crudo era estable, se obtuvieron los valores que recogen la Tabla A3 para los valores directamente tomados del equipo, y la Tabla A4 para los valores obtenidos del modelo cinético de agregación. Además de los valores de los parámetros, se muestra el error asociado a los mismos en forma de desviación estándar y el coeficiente de regresión de la ecuación del modelo (R^2). Ambas Tablas se encuentran en el Apéndice I.

Los valores que se muestran en rojo no muestran una tendencia lógica, por lo que se rechazan y sólo se muestran con el fin de poder decir que el modelo del que se parte en el presente proyecto no

es capaz de predecir el umbral a 60 °C, ya que a esta temperatura los resultados siguen una tendencia lineal en contra de lo que predice el modelo.

Los valores obtenidos tanto en la Tabla A3 para los datos experimentales, como en la Tabla A4 para los datos obtenidos del modelo cinético de agregación llevan asociado un alto error por la acumulación de los mismos en todo el desarrollo matemático. Esto no se debe a que el modelo sea erróneo, sino a la falta de puntos para la realización de la curva, ya que intentar predecir el comportamiento de una curva con cuatro puntos puede no ser suficiente. No obstante, si se observan los coeficientes de regresión de los ajustes, estos son, generalmente, muy elevados.

Una vez analizado el grueso de los valores, y con el fin de poder comentar de manera más exacta todas las tendencias que se puedan extraer de estos resultados, se muestran en las Figura 35 y Figura 36 las tendencias más importantes observadas, representando tanto los puntos de la curva, como la recta de regresión en el mismo color. Igual que sucedía en apartados anteriores, no se representarán todas las figuras relativas a cada experimento, sino que se ha realizado una selección de las curvas anteriores más representativas, puesto que las tendencias son las mismas en todos los casos.

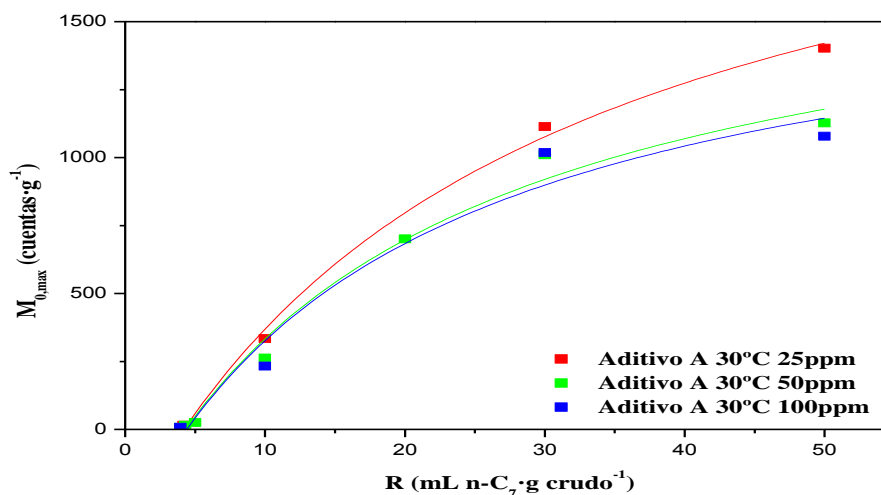


Figura 35. Modelos cinéticos para la determinación del umbral a 30 °C para el aditivo A con los datos experimentales.

En primer lugar, la Figura 35 ilustra el efecto de la concentración de aditivo sobre el número de partículas agregadas. La tendencia predice que a mayores concentraciones, menor cantidad de agregados se forman. Sin embargo, esta tendencia tiene un límite, el máximo de adsorción del aditivo sobre los asfaltenos, ya que, como se ilustra, las diferencias entre usar 50 o 100 ppm apenas son significativas, puesto que teniendo en cuenta el error del equipo se pueden considerar iguales. En cuanto al efecto sobre el umbral de precipitación, apenas se aprecian diferencias, tanto de forma gráfica, como en las tablas. No obstante, como ya se demostró en el apartado anterior, no es tanto el efecto que sufre el umbral, sino el efecto que produce sobre las distribuciones de tamaños de partículas.

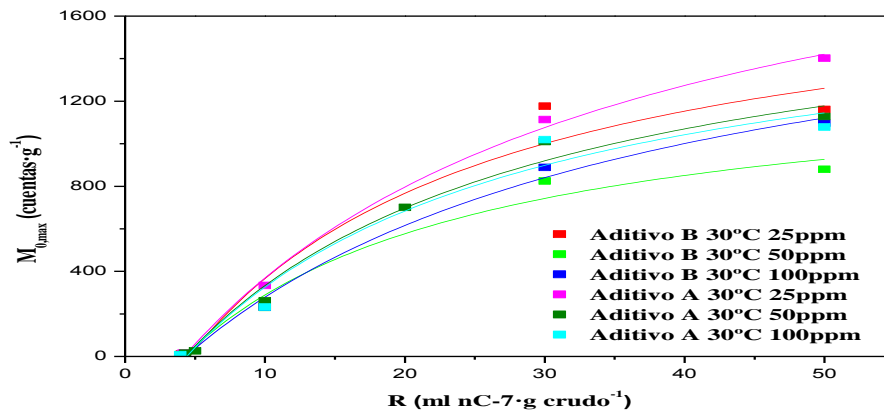


Figura 36. Modelo cinético para la determinación de umbral a 30 °C para los aditivos A y B con los datos experimentales.

Visto el efecto de la concentración de aditivo, se hace necesaria la comparación entre aditivos, ya no tanto en los valores de umbral, sino sobre todo en la forma de agregación. Para ello, se han tenido en cuenta la Figura 36 para evaluar la cantidad de agregados formados, y la Figura 37 para evaluar la distribución de tamaños de partículas en el umbral en función del tipo de aditivo a una temperatura determinada, que en este caso es de 30 °C, ya que es a la temperatura a la que se comportan ambos aditivos de forma más estable. Dicho lo cual, la primera conclusión que se obtiene es que con el aditivo B se obtienen menores valores de cantidad de agregado y relaciones de umbral superiores en las mismas condiciones de análisis, lo que supone una mayor estabilidad.

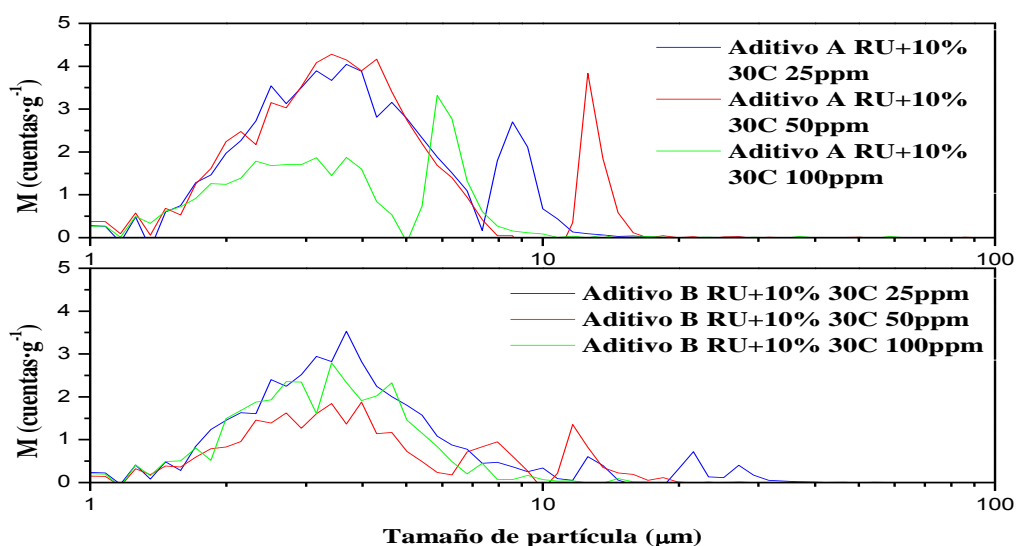


Figura 37. Distribución de tamaños de partículas en el umbral + 10 % para los aditivos A y B.

Este hecho supondría, en una primera aproximación, poder afirmar que el aditivo B es más efectivo que el A, pero evidentemente como ya se ha comentado no sólo es necesario tener menor

cantidad de agregados, sino que es igual de importante, o tal vez más, las distribuciones de tamaños de partículas. Gracias a la técnica empleada para el presente proyecto, FBRM, se pueden observar las grandes diferencias de agregación entre ambos aditivos. El aditivo B genera menos partículas, y de menor tamaño. Sin embargo, el aditivo A, aún generando una ligera porción adicional de agregados, conforme aumenta la concentración de aditivo, los agregados se vuelven propensos a tener un mayor tamaño.

Por tanto, aun siendo más efectivo desde el punto de inhibición el aditivo B, no lo es tanto en el tamaño de partícula, y es por ello que el aditivo A ha sido el más ampliamente utilizado en el actual escrito.

Para concluir con este apartado, queda pendiente el análisis del efecto de la temperatura. Como ya se ha comentado al principio de este apartado, los datos a 60 °C conducen a predicciones erróneas, por lo que en la Figura 38 solo se recogen los valores del modelo de predicción del umbral obtenidos con el aditivo A para 30 y 45 °C.

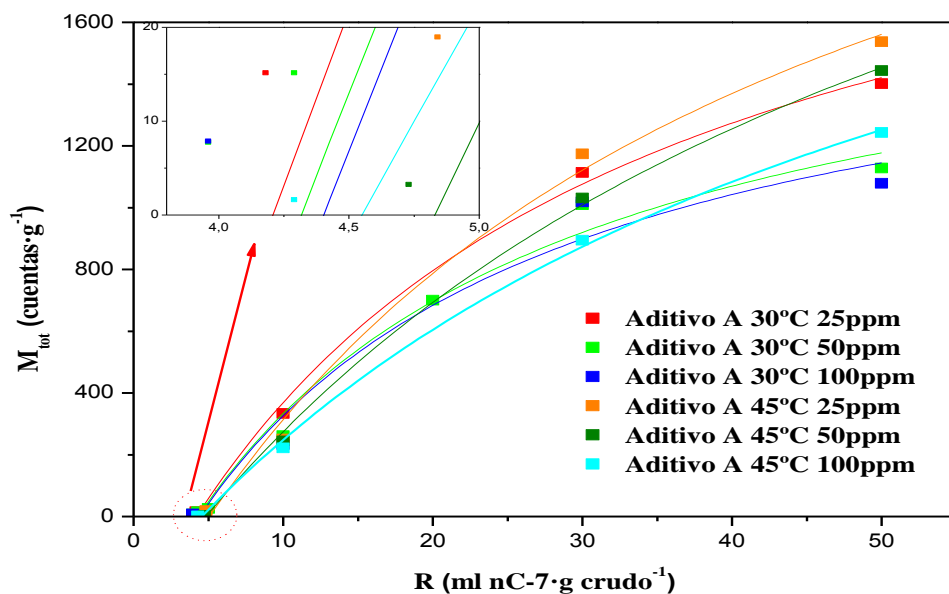


Figura 38. Modelo para la predicción del umbral de precipitación para el aditivo A a 30 y 45 °C con los datos experimentales.

Se observa una mayor cantidad de partículas agregadas al aumentar la temperatura a una concentración de aditivo determinada. Sin embargo, como se ha explicado anteriormente, cuanto mayor es la temperatura menor es la propensión hacia la agregación, como se puede observar en los valores predichos para el umbral, ya que cuanto mayor es la temperatura, se requiere una mayor cantidad de disolvente para que comience la floculación. No obstante, este hecho parece algo contradictorio puesto que al aumentar la temperatura, la viscosidad del medio disminuye y en

consecuencia la probabilidad de que dos partículas se encuentren en el medio es mayor. Sin embargo, estudios preliminares determinaron que el porcentaje de asfaltenos precipitados disminuye con la temperatura, mientras que la cantidad necesaria para que comience el proceso de agregación aumenta con la temperatura porque el efecto predominante no es la reducción de la viscosidad [16].

Para poder comprobar este efecto, la Figura 39 recoge las distribuciones de tamaños de partículas para los experimentos de umbral a 30 y 45 °C. Se observa que, cuanto mayor es la temperatura, los agregados tienden a ser más pequeños y, como se puede ver en las Tablas A1 y A2, los porcentajes en peso de agregados asfálticos son menores.

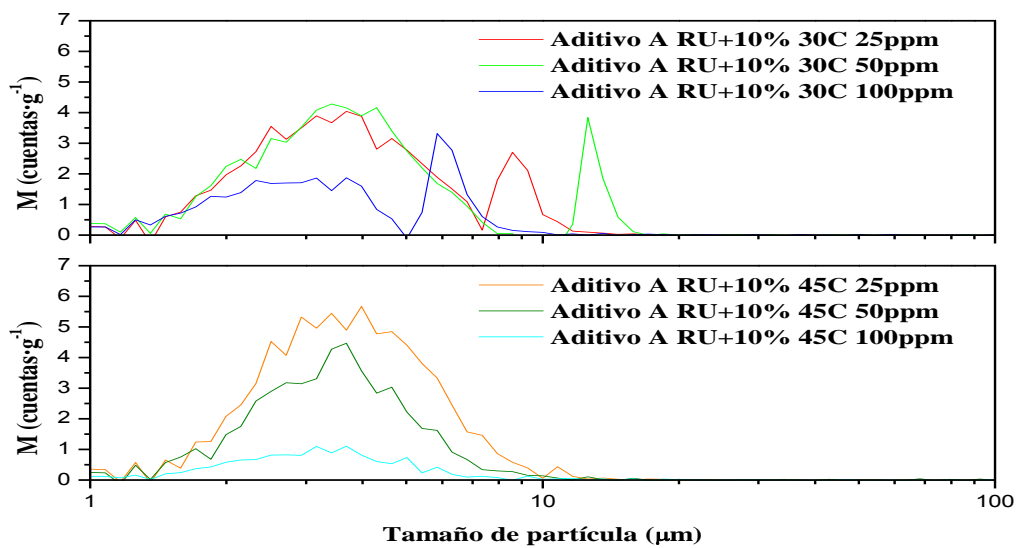


Figura 39. Distribución de tamaño de partículas para el aditivo A a 30 y 45 °C.

Además, hay que resaltar la diferente forma de actuar de los aditivos en función de la temperatura. A 30 °C el aditivo A es capaz de generar dos grupos de distribuciones de tamaño de partículas, claramente diferenciadas en pequeñas y grandes. Sin embargo, a 45 °C sólo se observa una única distribución con elevada concentración en partículas pequeñas. Por lo tanto, se puede decir que la forma de interactuar del aditivo depende de la temperatura, seguramente consecuencia de la pérdida de parte de los compuestos que lo formen al aumentar la temperatura.

5.2. Técnicas de caracterización.

Todas las técnicas de caracterización se han realizado para el aditivo A con el fin de evaluar el efecto de la relación n-heptano/crudo, efecto de la temperatura y, por último, el efecto de la concentración de aditivo.

Para el caso de la relación n-heptano/crudo se ha elegido la serie de experimentos a 30 °C y con una concentración de 50 ppm del aditivo A. En cuanto a la temperatura se han comparado las relaciones de umbral más 10 % de heptano para 50 ppm del aditivo A, así como sobre el crudo sin

aditivo. Por último, se evaluó el efecto de la concentración de aditivo a 30 °C en los experimentos de umbral del aditivo A.

5.2.1. Termogravimetría (TGA).

Con esta técnica lo que se pretende evaluar principalmente es la estabilidad de los asfaltenos a partir de su descomposición térmica, bien mediante el porcentaje de muestra restante a 750 °C en atmósfera de N₂, previa a la entrada de O₂ para su combustión total, o bien evaluando la temperatura a la que se produce la mayor pérdida de masa, que se han obtenido mediante la realización de la derivada de la temperatura en función del tiempo en cada punto para cada muestra.

Teniendo en cuenta lo anterior, una muestra de asfaltenos será más inestable, bien cuanto mayor sea la temperatura a la que pierde la mayor cantidad de masa, o bien cuanto mayor sea la cantidad de materia a 750 °C en atmósfera de N₂. El principio de este razonamiento se basa simplemente en que dentro de los posibles constituyentes de una molécula de asfaltenos, la cantidad aromática que forma el núcleo de la misma va a ser la más resistente desde el punto de vista térmico.

Por último, antes de pasar a la discusión de los resultados obtenidos es preciso que se tenga en cuenta que el error de esta técnica está entre un 2 y un 5 %.

5.2.1.1. Efecto de la relación n-parafina/crudo.

Los resultados obtenidos para esta serie mediante la caracterización por TGA están recogidos en la Tabla 7. Teniendo en cuenta el error de la medida, se puede decir que para este caso concreto la estabilidad de la muestra se ve muy levemente afectada por la relación de disolvente/crudo empleada. Sólo en el caso del valor del umbral se observa una mayor inestabilidad respecto del resto, ya que la muestra restante a 750 °C es mayor respecto de las demás teniendo en cuenta el error asociado. A su vez, la temperatura de máxima pérdida no se considera, debido a que los errores son superiores a las diferencias.

Tabla 7. Resultados TGA para el aditivo A a 30 °C y con una concentración de 50 ppm.

R (mL·g ⁻¹)	T pérdida máxima (°C)	Masa restante de la muestra a 750 °C (%)
3,96	460	52,81
4,29	464	48,51
5	465	50,59
10	456	49,48
20	462	49,31
30	462	51,07
50	464	50,33

5.2.1.2. Efecto de la temperatura.

Al igual que ha venido siendo una constante a lo largo del presente proyecto, la temperatura es tal vez el efecto más complejo de explicar. En este caso, y atendiendo a los resultados obtenidos, recopilados en la Tabla 8, se puede concluir que el aditivo deja de ser térmicamente estable a 45 °C, ya que la pérdida de masa con 50 ppm es la misma a 45 y a 60 °C, difiriendo de forma muy significativa con la muestra a 30 °C; una tendencia similar se observa en la temperatura de máxima velocidad de pérdida de masa. Los efectos sin aditivo no presentan una tendencia clara.

Tabla 8. Resultados de la TGA en el umbral tanto sin aditivo, como con el aditivo A a 50 ppm.

R (mL·g ⁻¹)	T (°C)	Concentración de aditivo (ppm)	T pérdida máxima (°C)	Masa restante de la muestra a 750 °C (%)
4,18	30	0	461	51,83
4,29		50	464	48,51
5,06	45	0	462	49,81
4,84		50	461	52,46
4,95	60	0	460	50,91
4,73		50	460	52,88

5.2.1.3. Efecto de la concentración de aditivo.

Como se aprecia en la Figura 40, no tanto en los valores de máxima pérdida, sino sobre todo en la muestra restante a 750 °C, queda claramente demostrado cómo el aditivo es capaz de aumentar la estabilidad de la muestra y, como ya se ha visto, las moléculas agregadas son de mayor tamaño cuanto mayor era la cantidad de aditivo. Teniendo en cuenta todo lo anterior, los agregados contienen una menor cantidad de aromáticos al aumentar la concentración de aditivo.

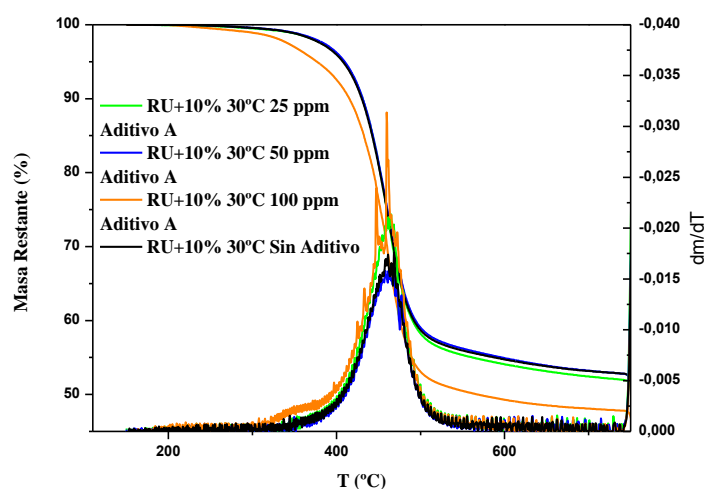


Figura 40. Resultados de la TGA en el umbral + 10 % a 30 °C con distintas concentraciones de aditivo A.

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

La espectroscopía infrarroja va a permitir realizar una determinación de la cantidad de grupos funcionales y con ellos la estructura aromática y alifática de la molécula de asfaltenos.

Como característica fundamental, se ha de hacer mención a la región comprendida entre los números de onda 1.000 y 400 relativa a la “huella dactilar” que toda muestra de asfaltenos debe tener. Esta información, así como el resto de los diferentes grupos funcionales en ella incluidos se encuentran recogidos en el Apéndice II en la Tabla B1. A modo de ejemplo, y para poder ver de forma gráfica la situación de los distintos grupos funcionales, se muestra en la Figura 41 un espectro típico de una muestra de asfaltenos.

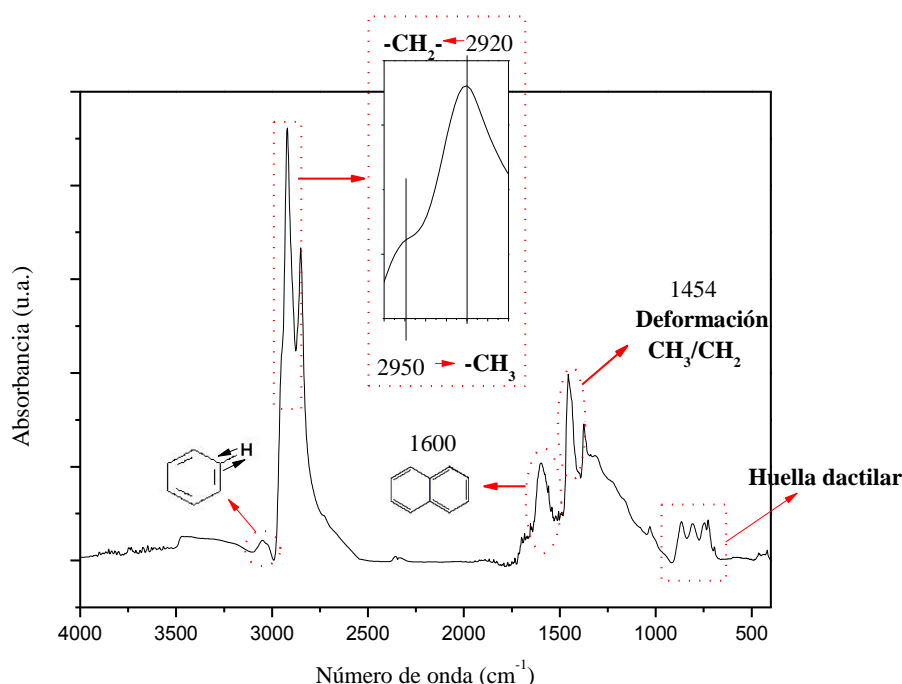


Figura 41. Representación gráfica de un espectro de infrarrojo para una muestra de asfaltenos.

Con el fin de poder realizar comparaciones entre un experimento y otro se han utilizado cuatro índices, calculados a partir del área de cada pico mediante la realización de la deconvolución de cada uno de ellos. El primer índice proporciona información acerca de lo ramificado que se encuentran las cadenas alifáticas de los agregados asfálticos, siendo que cuanto mayor sea su valor, mayor será la ramificación.

$$I_{\text{CH}_3/\text{CH}_2} = \frac{\text{Área Vibración Asimétrica } \text{CH}_3}{\text{Área Vibración Asimétrica } \text{CH}_2} \quad [\text{Ecuación 10}]$$

Los dos siguientes tratan de evaluar el aumento de la aromaticidad respecto de las cadenas alifáticas, bien mediante las vibraciones asimétricas de deformación de los protones unidos a un carbono en posición aromática, bien mediante la deformación de estos, y siempre respecto de las

vibraciones asimétricas de los protones unidos a carbonos en las cadenas alifáticas laterales. Cuanto mayor sea el valor de éstos, la estructura es más aromática que ramificada.

$$I_{V.As.Ar./CH_3+CH_2} = \frac{\text{Área Vibración Asimétrica Aromática}}{\text{Área Vibración Asimétrica } CH_3 + \text{Área Vibración Asimétrica } CH_2} \quad \text{[Ecuación 11]}$$

$$I_{V.Def.Ar./CH_3+CH_2} = \frac{\text{Área Vibración Deformación Aromática}}{\text{Área Vibración Asimétrica } CH_3 + \text{Área Vibración Asimétrica } CH_2} \quad \text{[Ecuación 12]}$$

De forma análoga a los dos anteriores, este último índice relaciona también la relación entre la aromaticidad y las cadenas laterales, pero sólo teniendo en cuenta las vibraciones de deformación de los protones en posición aromática o en las posiciones de las cadenas laterales.

$$I_{V.Def.Ar./Def.CH_3/CH_2} = \frac{\text{Área Vibración Deformación Aromática}}{\text{Área Vibración Deformación } CH_3/CH_2} \quad \text{[Ecuación 13]}$$

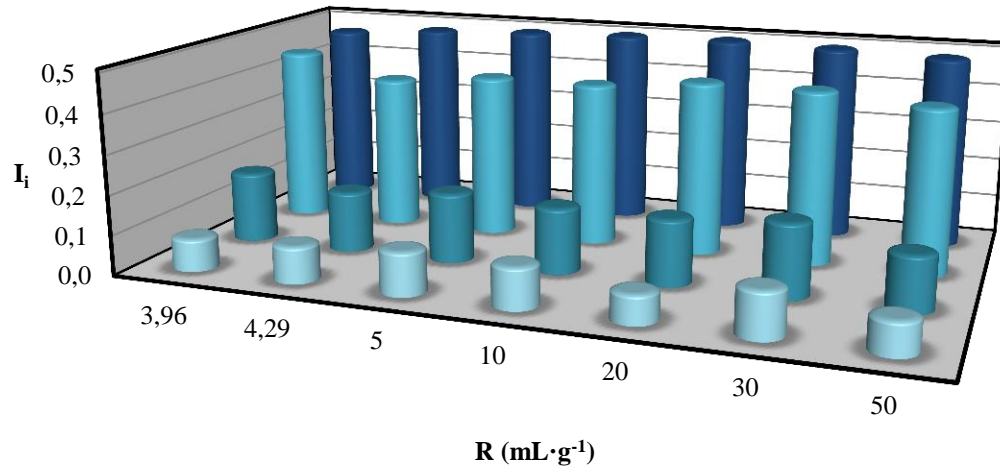
5.2.2.1. Efecto de la relación n-parafina/crudo.

Mediante la caracterización por FT-IR, con la ayuda de los índices ya mencionados anteriormente, la única tendencia que se puede explicar es la evolución de la longitud de cadena de las ramificaciones, ya que cómo se puede apreciar tanto en la Tabla 9 como en la Figura 42, el resto de parámetros no sigue una tendencia con la relación n-heptano/crudo. Por tanto, principalmente se observa que cuanto mayor es la relación, las cadenas tienden a ser más ramificadas (valores de índice I_{CH_3/CH_2} mayores).

Este hecho se debe a que cuanto más diluido se encuentran los asfaltenos en n-heptano, las cadenas más largas tienden a volverse insolubles en el medio, mientras que las cortas, al tener mayor afinidad con el disolvente, tienden a agregarse en mayor proporción, a raíz de lo cual los agregados tienden a ser menos aromáticos, pero más ramificados.

Tabla 9. Resultados FT-IR para las muestras de asfaltenos a 30 °C con 50 ppm del aditivo A.

R (mL·g ⁻¹)	I_{CH_3/CH_2}	$I_{V.As.Ar./CH_3+CH_2}$	$I_{V.Def.Ar./CH_3+CH_2}$	$I_{V.Def.Ar./Def.CH_3/CH_2}$
3,96	0,471	0,083	0,180	0,452
4,29	0,487	0,093	0,155	0,395
5	0,496	0,110	0,177	0,418
10	0,502	0,105	0,167	0,418
20	0,504	0,073	0,167	0,441
30	0,498	0,115	0,187	0,440
50	0,489	0,083	0,140	0,418



■ V.As.Ar./V.As.CH₃+CH₂
■ V.Def.Ar./V.As.CH₃+CH₂
■ V.Def.Ar./Vib.Def.CH₃,CH₂
■ I CH₃/CH₂

Figura 42. Efecto de la relación n-heptano/crudo en la ramificación y aromaticidad de los asfaltenos a 30 °C y 50 ppm de aditivo A.

5.2.2.2. Efecto de la temperatura.

De forma análoga al caso anterior, se va a evaluar el crecimiento de la longitud de cadena de los agregados en función de la temperatura, tanto para una concentración de 50 ppm del aditivo A, como sin aditivo.

En primer lugar hay que tener en cuenta que en la Tabla 10 se pueden apreciar dos efectos, por un lado la diferencia de longitud de cadena en función de la temperatura tanto si se ha aditivado el crudo como si no, y además el efecto de la concentración de aditivo para cada temperatura. No obstante, este último efecto se analizará en el siguiente apartado, por lo que no se muestra con fines comparativos, sino para ver que la evolución de las cadenas es la misma tanto si se usa aditivo como si no.

Tabla 10. Resultados FT-IR de las muestras con aditivo A para el estudio del efecto de la temperatura.

R (mL·g ⁻¹)	T (°C)	Concentración de aditivo (ppm)	I _{CH₃/CH₂}	I _{V.As.Ar./CH₃+CH₂}	I _{V.Def.Ar./CH₃+CH₂}	I _{V.Def.Ar./Def.CH₃/CH₂}
4,18	30	0	0,504	0,063	0,176	0,469
4,29		50	0,487	0,093	0,155	0,395
5,06	45	0	0,512	0,026	0,143	0,436
4,84		50	0,493	0,094	0,163	0,423
4,95	60	0	0,504	0,059	0,159	0,468
4,73		50	0,769	0,102	0,263	0,469

Dicho lo cual, esta técnica confirma que la ramificación de cadena es mayor al aumentar la temperatura. Para poder explicar este efecto se han de tener en cuenta que, como ya se ha comentado, cuanto mayor es la temperatura más inestables son los asfaltenos si el crudo ha sido aditivado con un agente anti-agregante, es decir, son más aromáticos. Por lo tanto, si a este efecto se le junta el aumento de la velocidad del proceso al aumentar la temperatura y el aumento de polaridad del núcleo, la probabilidad de que las cadenas alifáticas queden configuradas con una mayor ramificación, en vez de más lineales y apolares, es mayor.

5.2.2.3. Efecto de la concentración de aditivo.

Como ya se dejaba intuir con la caracterización por termogravimetría, cuanto mayor es la cantidad de aditivo utilizada, los agregados tienden a ser menos ramificados, hecho que se puede apreciar fácilmente observando la evolución del índice I_{CH_3/CH_2} , que disminuye conforme aumenta la cantidad de aditivo.

Este hecho también seguiría apoyando la tesis del empleo de aditivos como solución a los problemas de aseguramiento de flujo, puesto que cuanto menos ramificados sean los cúmulos de asfaltenos, menor tendencia tendrán a quedar adheridos a las paredes y rugosidades de las tuberías, ocasionando menores problemas desde el punto de vista de deposición. No obstante, como se puede ver en la Tabla 11, el descenso de la ramificación tiene un límite, ya que como se explicó anteriormente, el efecto del aditivo tiene un límite puesto que la adsorción del mismo sobre los nanoagregados no es infinita.

Tabla 11. Resultados de FT-IR para las muestras de estudio con el aditivo A para la relación de umbral + 10 % a 30 °C.

R (mL·g ⁻¹)	Concentración de aditivo (ppm)	I_{CH_3/CH_2}	$I_{V.As.Ar./CH_3+CH_2}$	$I_{V.Def.Ar./CH_3+CH_2}$	$I_{V.Def.Ar./Def.CH_3/CH_2}$
4,18	0	0,504	0,063	0,176	0,469
4,18	25	0,496	0,051	0,119	0,447
4,29	50	0,487	0,093	0,155	0,395
3,96	100	0,491	0,064	0,168	0,465

Sin embargo, no se aprecia ninguna tendencia clara en lo que respecta a la evolución de la aromaticidad en función de la ramificación de cadena, debido a lo poco definidos que son los picos, por lo que el área resultante de cada pico no se ajusta a un patrón lo suficientemente definido como para poder predecir estos comportamientos. Todo esto queda plasmado en la Tabla 11.

5.2.3. Análisis elemental (HCNS).

Mediante esta técnica se va a intentar cuantificar el efecto de la relación n-heptano/crudo, temperatura y concentración de aditivo sobre la composición en carbono, hidrógeno, azufre y nitrógeno de los asfaltenos precipitados.

5.2.3.1. Efecto de la relación n-parafina/crudo.

Uno de los principales objetivos de análisis elemental es la determinación de la aromaticidad de la muestra. El ratio H/C se puede cuantificar de forma directa y su cercanía a un valor de 1 indica mayor aromaticidad de la muestra.

Dentro de todos los resultados obtenidos, sólo se puede asegurar que existe una tendencia dentro de la variación de la composición y, en este caso, de la estructura de los agregados. Esta tendencia es la referida a la relación H/C, que sufre un aumento conforme crece la relación n-parafina/crudo, como se puede ver en la Tabla 12 o en su defecto en la Figura 43, donde se aprecia mejor esta tendencia.

Tabla 12. Resultados del análisis elemental para los experimentos realizados sobre el aditivo A con una concentración de 50 ppm y a 30 °C.

R (mL·g ⁻¹)	H/C	$\sigma_{H/C}$	S/C	$\sigma_{S/C}$	N/C	$\sigma_{N/C}$
3,96	1,392	0,019	6,04E-03	1,09E-04	1,91E-02	1,36E-04
4,29	1,435	0,025	6,76E-03	6,59E-04	1,83E-02	6,81E-04
5	1,389	0,034	6,09E-03	8,92E-05	1,86E-02	3,14E-04
10	1,439	0,017	6,57E-03	7,37E-04	1,88E-02	2,60E-05
20	1,435	0,040	5,89E-03	1,20E-04	1,83E-02	4,84E-04

Se ha desechado la muestra de relación 5, ya que es la que mayor desviación tiene. A su vez, los datos obtenidos tanto para el azufre como para el nitrógeno, no generan resultados concluyentes puesto que ambas tendencias son prácticamente lineales, así como la respuesta del equipo para ese rango de valores está muy limitada, debido a que son prácticamente el umbral de detección del equipo.

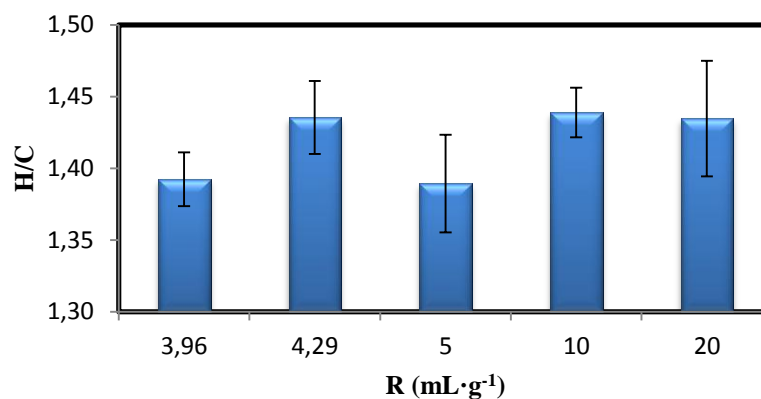


Figura 43. Evolución de la relación H/C a 30 °C y con 50 ppm de aditivo A.

5.2.3.2. Efecto de la temperatura.

De forma análoga al caso anterior, no se han encontrado efectos de la temperatura sobre la composición de azufre y nitrógeno en las muestras, ya que estos elementos se encuentran de forma mayoritaria, independientemente del tipo de crudo, concentrados en la fracción de asfaltenos. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 13.

Tabla 13. Resultados del análisis elemental para los experimentos de umbral con 50 ppm del aditivo A y sin aditivo.

T (°C)	Concentración de aditivo (ppm)	H/C (mol/mol)	$\sigma_{H/C}$ (mol/mol)	S/C (mol/mol)	$\sigma_{S/C}$ (mol/mol)	N/C (mol/mol)	$\sigma_{N/C}$ (mol/mol)
30	0	1,378	0,038	6,57E-03	8,93E-04	1,93E-02	1,80E-04
	50	1,435	0,025	6,76E-03	6,59E-04	1,83E-02	6,81E-04
45	0	1,452	0,020	6,15E-03	1,78E-04	1,86E-02	3,54E-04
	50	1,401	0,015	5,91E-03	7,44E-05	1,93E-02	3,73E-04
60	0	1,432	0,036	6,31E-03	1,26E-04	1,91E-02	6,49E-05
	50	1,360	0,028	6,81E-03	8,07E-04	1,93E-02	2,56E-04

No obstante, sí que se puede apreciar un efecto bastante peculiar, al igual que ya señalaban los resultados de termogravimetría. A medida que aumenta la temperatura, si el crudo está aditivado para la inhibición de asfaltenos, la aromaticidad de la muestra crece conforme aumenta la temperatura. Sin embargo, si el crudo carece de aditivo, la tendencia es opuesta, es decir, los agregados se vuelven menos aromáticos, como se puede ver en la Figura 44.

Evidentemente, al igual que sucedía en el caso anterior, la explicación es compleja y se han de tener en cuenta otros factores como es la ramificación del agregado, forma de agregación, etc. Teniendo todo lo anterior en cuenta, se puede concluir que cuando el crudo está aditivado, al ser más ramificadas las cadenas laterales de los asfaltenos, su tendencia hacia la solubilización en el medio es

menor puesto que las parafinas que quedan en el medio son más apolares. Por otro lado, al ser más ramificados y el medio menos polar, la tendencia de agregación de los grupos aromáticos es menor, ya que se encuentran con mayores impedimentos estéricos para agregarse con otras moléculas de asfaltenos. Ambas conclusiones concuerdan con los resultados obtenidos para la distribución de tamaños de partículas, ya que los agregados tienden a ser más pequeños conforme aumenta la temperatura.

Todo lo anterior debe ser posible por los compuestos activos del aditivo que se encuentren adheridos a los agregados, aun aumentando la temperatura, propiciando una menor afinidad a la agregación a través de las ramificaciones y aumentando su polaridad. Sin embargo, esta suposición no se ha podido comprobar, ya que por motivos de confidencialidad no se ha podido conocer la composición de los aditivos usados, y por ende su forma de actuación.

Sin embargo, cuando el crudo no se encuentra aditivado, la ramificación de los asfaltenos permanece constante con la temperatura mientras que su aromaticidad disminuye, debido a que la afinidad entre moléculas por agregarse disminuye con la temperatura, como ya se ha comentado anteriormente.

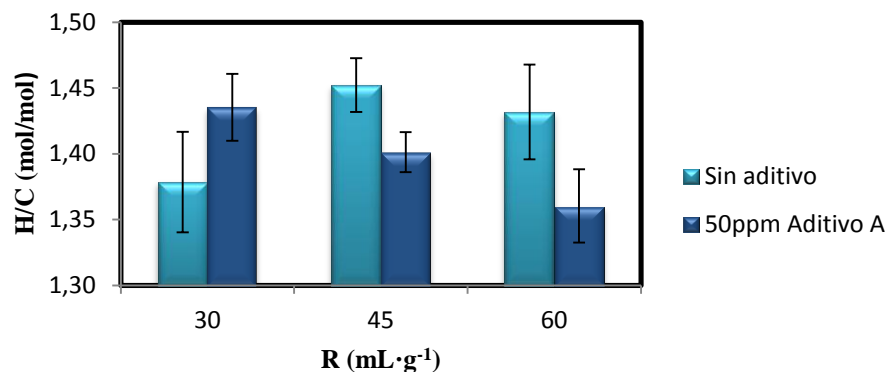


Figura 44. Evolución de la relación H/C para los experimentos de umbral con 50ppm del aditivo A y sin aditivo.

5.2.3.3. Efecto de la concentración de aditivo.

Por último, para concluir con el estudio mediante la técnica de caracterización de análisis elemental, se va a estudiar la variación de la composición en función de la cantidad de aditivo A adicionada.

A la vista de los resultados obtenidos y recogidos en la Tabla 14 o en la Figura 45, cuanto mayor es la concentración de aditivo sólo se observa una tendencia hacia una menor aromaticidad de los asfaltenos precipitados, mientras que su composición en azufre y nitrógeno permanecen prácticamente inalteradas.

Tabla 14. Resultados del análisis elemental para el estudio de la concentración de aditivo A con una temperatura de 30 °C en los experimentos de umbral + 10 % de exceso.

Concentración de aditivo (ppm)	H/C (mol/mol)	$\sigma_{H/C}$ (mol/mol)	S/C (mol/mol)	$\sigma_{S/C}$ (mol/mol)	N/C (mol/mol)	$\sigma_{N/C}$ (mol/mol)
0	1,378	0,038	6,57E-03	8,93E-04	1,93E-02	1,80E-04
25	1,399	0,033	6,49E-03	5,84E-04	1,91E-02	2,57E-04
50	1,435	0,025	6,76E-03	6,59E-04	1,83E-02	6,81E-04
100	1,445	0,017	5,99E-03	4,28E-05	1,86E-02	8,64E-05

Este resultado concuerda con todos los anteriores, ya que los agregados además de ser menos aromáticos, son menos ramificados y a su vez de mayor tamaño. Todas estas propiedades hacen que su tendencia hacia la deposición y adhesión en tuberías, yacimientos, o en definitiva, en cualquier zona de similares características disminuye, además de conferirles una naturaleza más apolar y por ende más estable dentro del medio complejo que representa el crudo.

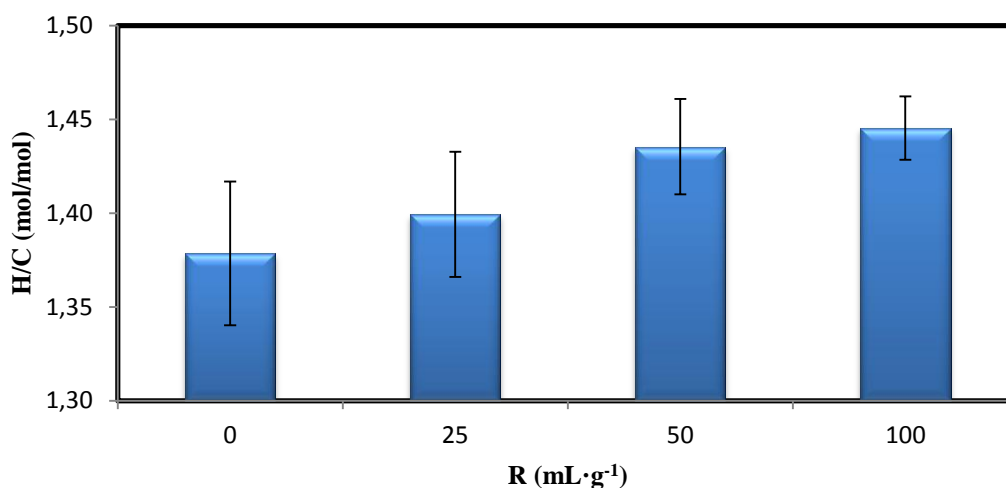


Figura 45. Evolución de la relación H/C para el estudio de la concentración de aditivo A con una temperatura de 30 °C en los experimentos de umbral + 10 % de exceso.

5.2.4. Resonancia magnética nuclear de protón (RMN ¹H).

Con el empleo de esta técnica se va a estudiar la evolución de las principales características estructurales a nivel microscópico, para su posterior aplicación a nivel macroscópico con el fin de poder predecir su comportamiento durante la agregación.

Los resultados estudiados son para RMN de protón, ya que a pesar de que también cabe la posibilidad de realizarlos para carbono, siendo éste más interesante para determinar su estructura, debido a la gran cantidad de carbonos la señal que se obtendría no podría ser lo suficientemente nítida como para poder extraer conclusiones de las mismas.

Se estudia la relación que existe de protones unidos a carbonos en posición aromática, protones unidos a carbonos en posición alfa, beta y gamma de las ramificaciones laterales, en función de los diversos efectos objeto de estudio.

La nomenclatura que se ha empleado se recoge a continuación:

- CA: porcentaje de átomos de carbono en posición aromática.
- C α : porcentaje de átomos de carbono en posición α respecto de los anillos aromáticos, es decir, el número de ramificaciones presentes en la estructura.
- C β : porcentaje de átomos de carbono en posición β y posteriores respecto de los anillos aromáticos, en otras palabras, determina la longitud de las cadenas alifáticas.
- C γ : porcentaje de átomos de carbono en posición γ respecto de los anillos aromáticos, así como grupos $-\text{CH}_3$ terminales.

El aspecto de un espectro de resonancia, una vez realizada la transformada de Fourier, y ajustada la línea base, tendría el aspecto que se muestra en la Figura 46 para una muestra de asfaltenos diluida en diclorometano.

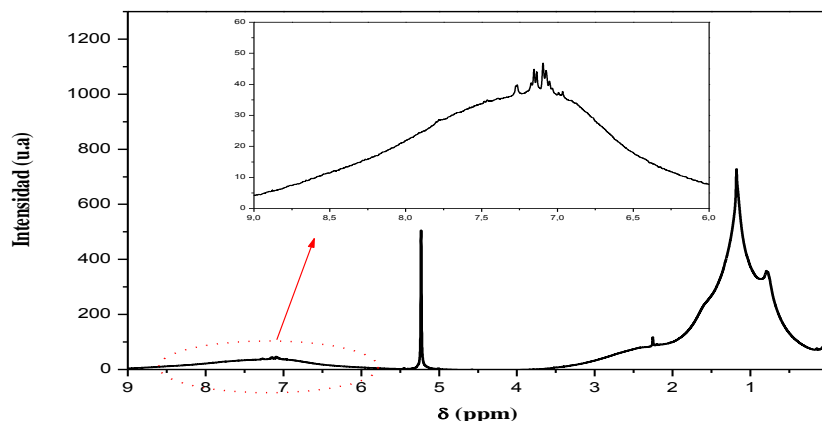


Figura 46. Ejemplo de resonancia magnética nuclear para una muestra de asfaltenos diluida en diclorometano.

A partir del espectro, se realiza la deconvolución de las zonas recogidas en la Tabla 15, para poder integrar el área de esos picos deconvolucionados y poder obtener los porcentajes de átomos de carbono en función de las vibraciones de los protones asociados.

Tabla 15. Rangos de deconvolución para el espectro de RMN.

Protón asociada a carbono en posición	δ (ppm)
Aromática	9-6,5
α	4-1,8
β	1,8-1,06
γ	1,06-0,5

Por último, el pico obtenido entre 6,5 y 4 ppm pertenece a la señal del dicloro utilizado para diluir la muestra, mientras que el pico inicial a 0 ppm, se corresponde con el TMS (TetraMetilSilano) con el que se fija el inicio del espectro para poder realizar la transformada de Fourier.

5.2.4.1. Efecto de la relación n-parafina/crudo.

La caracterización de RMN ^1H para la determinación de la evolución de la estructura carbonosa en función de la relación n-heptano/crudo, sólo muestra la tendencia que ya se había determinado con las técnicas anteriores en cuanto a la evolución de la aromaticidad. Cuanto mayor es la relación n-heptano/crudo, los agregados tienden a ser más aromáticos como demuestra la evolución de los porcentajes de carbonos en posición aromática, CA, que puede ser apreciada en la Tabla 16. Sin embargo, con los resultados obtenidos no se puede decir que exista ninguna tendencia que relacione el número de átomos de carbono en posiciones α , β y γ con variaciones en la relación n-heptano/crudo.

Tabla 16. Resultados RMN para el efecto de la relación n-heptano/crudo a 30 °C y con un 50 ppm del aditivo A.

R (mL·g ⁻¹)	CA (%)	C α (%)	C β (%)	C γ (%)
3,96	31,00	8,89	39,34	20,77
4,29	32,02	13,04	39,71	15,23
5	32,84	13,19	38,74	15,23
10	30,11	8,17	39,04	22,68
20	29,18	7,78	39,79	23,24

5.2.4.2. Efecto de la temperatura.

Al igual que sucedía con el análisis elemental, los resultados sobre la variación de la aromaticidad se siguen confirmando, aumenta con la temperatura en crudos aditivados, y decrece si el crudo carece de aditivos para la inhibición de la precipitación.

Además de esta tendencia, se aprecia como la longitud de las ramificaciones también sufre un efecto contrario en función de si existe aditivo o no. Si se ha adicionado el inhibidor, la longitud de las cadenas laterales disminuye, mientras que para crudos no aditivados aumenta con la temperatura.

En lo que respecta al número de ramificaciones así como carbonos en posición, no se observa ninguna tendencia clara. Todos estos datos se muestran en la Figura 47 para el caso sin aditivo, o en la Figura 48 para el caso con 50 ppm de aditivo A.

Efecto de la temperatura sin aditivo

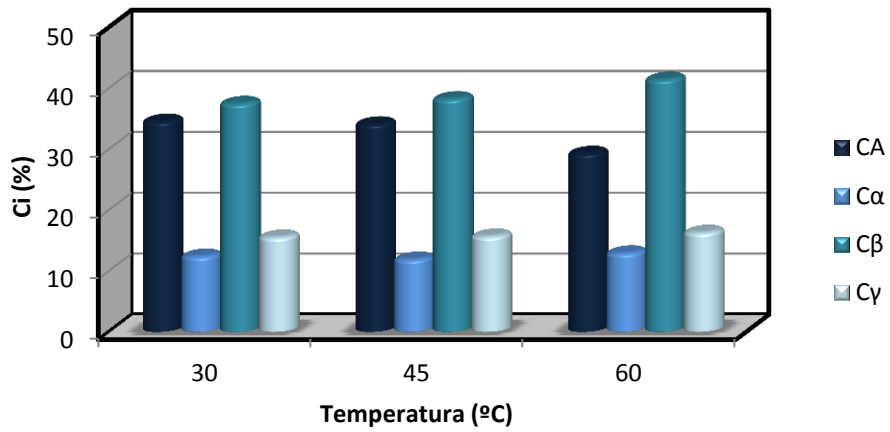


Figura 47. Evolución del esqueleto carbonoso se los asfaltenos en función de la temperatura en crudos sin aditivo.

Efecto de la temperatura con aditivo

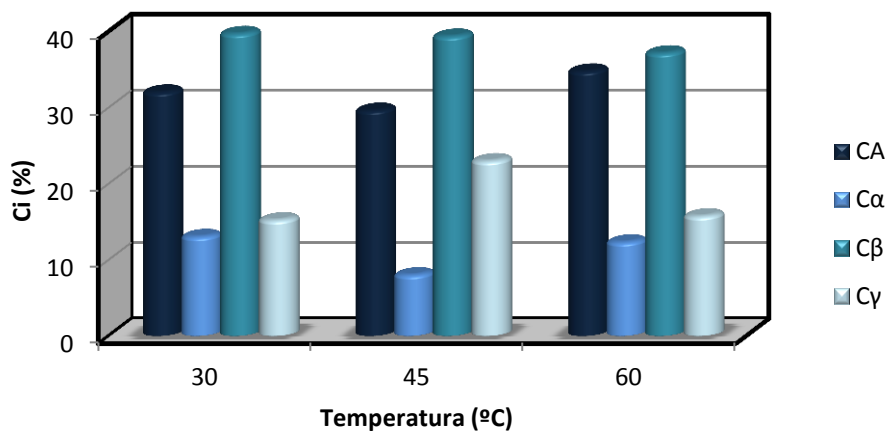


Figura 48. Evolución del esqueleto carbonoso se los asfaltenos en función de la temperatura en crudos con aditivo.

5.2.4.3. Efecto de la concentración de aditivo.

De forma análoga a los resultados obtenidos con otras caracterizaciones, la aromaticidad decrece con la concentración de aditivo. A su vez, se produce un aumento de la longitud de las cadenas ramificadas con el empleo de una mayor concentración de aditivo. Sin embargo, no se aprecia ninguna tendencia en lo referido al número de ramificaciones y de carbonos terminales.

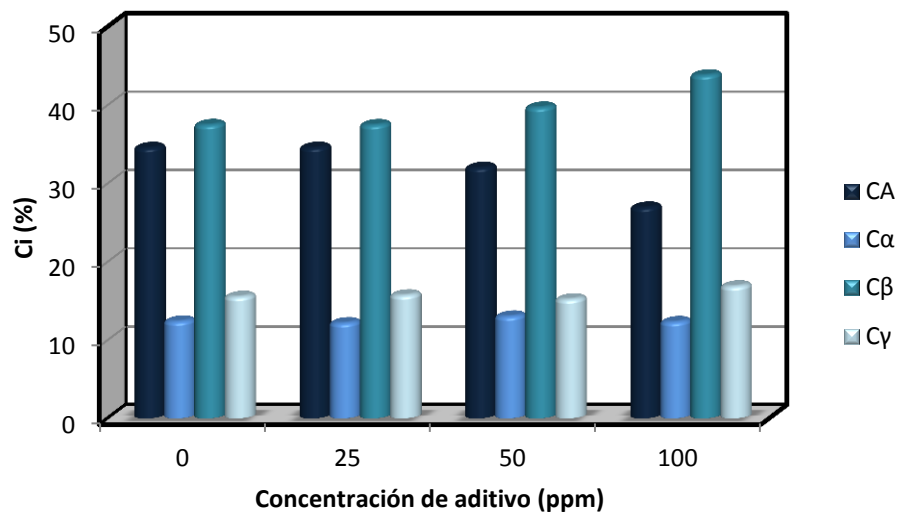


Figura 49. Evolución del esqueleto carbonoso de los asfaltenos en función de la concentración de aditivo A.

CONCLUSIONES

6. Conclusiones.

La técnica de reflexión laser, *Focused Beam Reflectance Measurement* (FBRM), aplicada al estudio del fenómeno de la agregación de las partículas de asfaltenos, es una gran herramienta para el estudio de su comportamiento en el seno de crudos de petróleo durante la extracción del mismo del yacimiento. Permite conocer el proceso cinético de agregación con elevada exactitud, por lo que puede considerarse una herramienta clave para la prevención de problemas de aseguramiento de flujo debidos a la precipitación de asfaltenos.

Del estudio de los datos experimentales se extrae la siguiente información:

- El aumento de la relación n-heptano/crudo conduce a cinéticas más rápidas, con agregados de mayor tamaño.
- Un aumento de temperatura en la mezcla crudo no aditivado-disolvente hace que los asfaltenos agregados sean de menor tamaño y menor en número, consecuencia de una disminución en la solubilidad de éstos en el medio que se empobrece en parafinas ligeras, siendo éstas las principales causantes del fenómeno de agregación desde el punto de vista químico.
- El número de agregados disminuye con la concentración de aditivo, además con las expectativas deseadas, ya que modifican el fenómeno de agregación favoreciendo la agregación de las partículas de asfaltenos en coloides del suficiente tamaño como para que no puedan ser embebidos por las pequeñas rugosidades de las tuberías de pozo de extracción, ni lo suficientemente grandes como para generar grandes problemas de pérdida de carga.

A raíz de los tres apartados anteriores, se concluye que todos los datos obtenidos experimentalmente confirman la teoría existente referente a los mismos. En lo que respecta a los modelos cinéticos, las conclusiones obtenidas han sido:

- El modelo cinético de agregación es capaz de reproducir con gran exactitud el proceso de agregación independientemente de la relación y de la cantidad de aditivo existente en el medio. Sin embargo, valores de temperatura iguales o superiores a 60 °C generan mayores dificultades de predicción debido a la disminución de viscosidad en el medio.
- El modelo cinético de predicción de umbrales refleja con una elevada precisión los valores de umbral y cantidad máxima de agregados con cualquier concentración y tipo de aditivo. En cuanto a los efectos de la temperatura, es capaz de predecir el comportamiento a 30 y 45 °C, mientras que a 60 °C el modelo no es adecuado debido a que los datos siguen una tendencia lineal en vez de sigmoideal.

Por ello, se puede concluir que ambos modelos están bien definidos, a falta de tal vez un parámetro físico que sea capaz de relacionar el efecto de la temperatura como pueda ser la viscosidad. Una vez analizado los resultados experimentales y los relativos a los modelos, la información extraída de las caracterizaciones de las diferentes muestras es, de forma resumida, la siguiente:

- Las modificaciones estructurales de los agregados debido a la presencia de aditivos es tal, que cuanto mayor es la concentración, menor es su aromaticidad, tienen cadenas laterales más largas y ramificadas.

Por último, de forma general se concluye con que todos los resultados obtenidos por las diversas vías son satisfactorios, y de forma más concreta hay que decir que el mejor aditivo para el crudo con el que se ha trabajado es el A con una concentración de 50 ppm a 30 °C. Esto se debe, por un lado a que es la concentración óptima de este aditivo para el crudo en cuestión, generando el número de agregados y distribución de tamaño de partículas y, por otro, que los experimentos realizados a 30 °C son los que mejor se ajustan a ambos modelos. Siguiendo con lo anterior, ambos modelos son bastante precisos y de aplicación directa sobre el yacimiento, con lo que se puede decir que se ha desarrollado una herramienta útil para la predicción del comportamiento de los asfaltenos durante la extracción del crudo de su yacimiento de petróleo. Y para concluir, decir que de todas las técnicas de caracterización utilizadas, sería suficiente con la realización del análisis elemental para la determinación de la aromaticidad de los agregados, y de una resonancia magnética nuclear de protón, para determinar de forma aproximada la estructura de los asfaltenos.

RECOMENDACIONES

7. Recomendaciones.

- Uso de otro tipo de aditivos, bien comerciales, o bien de elaboración propia mediante el uso, por ejemplo, de aceites, resinas extraídas del propio crudo, residuo desasfaltado, etc. con el fin de intentar predecir el efecto del aditivo en función de su composición.
- Determinar la concentración óptima de aditivo.
- Aumentar el número de experimentos para una mejor determinación del modelo cinético de predicción del umbral.
- Estudiar las propiedades físicas de los diferentes crudos, principalmente viscosidad y densidad, para intentar introducirlas en ambos modelos para intentar que sean extrapolables a más de un crudo, y mejorar la predicción en función de la temperatura.
- Realizar experimentos con aditivos en sistemas a presión, ya que es la única variable que no se ha podido estudiar y, en este caso, es la principal causante del problema de agregación.
- Por último, realizar ensayos a diferentes velocidades de agitación y con diferentes tipos de agitadores para optimizar el proceso, obteniendo mejores condiciones de flujo en el reactor y disminuyendo el *efecto de cizalla* que el agitador provoca sobre los agregados, generando agregados de menor tamaño y limitando el máximo tamaño que estos pueden alcanzar.

BIBLIOGRAFÍA

8. Bibliografía

- [1] Speight, J.G. *The chemistry and technology of petroleum*. 4^a ed. Wyoming: CRC Press, 2006. p. 1024. ISBN: 08-493-9067-8.
- [2] Delgado, J.G. “*Asfaltenos: composición, agregación y precipitación*”. 2006. Mérida (Venezuela): Universidad de los Andes. Disponible en Internet: <<http://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/S369A.pdf>>.
- [3] Rühl, C. *BP Statistical review of world energy*. Junio 2010. Disponible en Internet: <www.bp.com/statisticalreview>.
- [4] René-Beauquis, P. “*What energy future after the word oil production peak?*”. En: *European tour of EAGE*, (Barcelona 22 de Febrero 2010).
- [5] Mullins, O.C., et al. *Los asfaltenos: problemáticos pero ricos en potencial*. Oilfield Review. Otoño 2007, vol. 19, no. 3, pp. 24-47. Disponible en Internet: <http://www.slb.com/resources/publications/oilfield_review/sp/2007/or2007_sp_aut.aspx>.
- [6] Wauquier, J-P. *El refinado de petróleo: petróleo crudo, productos petrolíferos, esquemas de fabricación*. 1^a ed. Madrid: S.A. Ed. Díaz De Santos, 2004. p. 488. ISBN: 84-797-8623-6.
- [7] Trick, M. “*Flow assurance in wellbores and pipelines: what you need to know*”. En: *Society of petroleum engineers*, (Calgary Septiembre de 2005).
- [8] Calles, J.A., et al. “*Properties of asphaltenes precipitated with different n-alkanes. a study to assess the most representative species for modeling*”. Energy & Fuels. 2008, vol. 22, no. 2, p. 763-769.
- [9] Whittaker, S. *Flow assurance: fluid sampling and analysis service*: Septiembre de 2006. Houston: Departamento de marketing y comunicación. Disponible en Internet: <www.slb.com/welltesting>.
- [10] F. Makogon, Y. “*Natural gas hydrates – A promising source of energy*”. Journal of Natural Gas Science and Engineering. 2010, vol. 2, no. 1, p. 49-59.
- [11] Beauchamp, B. “*Natural gas hydrates: myths, facts and issues*”. Geoscience. 2004, vol. 336, no. 9, p. 751-765.
- [12] Creek, J.L. “*Freedom of action in the state of asphaltenes: escape from conventional wisdom.*” Energy and Fuels. 2005, vol. 19, no. 1, p. 1212-1224.

- [13] Mansoori, G. A. *Nanoscale structures of asphaltene molecule, asphaltene steric-colloid and asphaltene micelles & vesicles*. 1ª ed. Singapur: World Scientific Publishing Company, 2005. p. 360. ISBN: 981-256-154-4.
- [14] Pfeifer, J.P-H., Saal, R.N.J. “*Asphaltic bitumen as colloid system*”. Journal of. Physical. Chemistry. 1949, vol. 44, no. 2, p. 139-149.
- [15] Almehaideb, R.A.. “*Asphaltene precipitation and deposition in the near wellbore region: a modeling approach*”. Journal of Petroleum Science and Engineering. 2004, vol. 42, no. 2-4, p. 157–170.
- [16] Hu, Y.F.; Guo, T.M. “*Effect of temperature and molecular weight of n-alkane precipitants on asphaltene precipitation*”. Fluid Phase Equilibria. 2001, vol. 192, no. 2, p. 13–25.
- [17] Merino-García, D.; Corraera, S. “*Production chemistry and flow assurance*”. Milán: ENI E&P Division Report, 2006. p. 60.
- [18] Rocha Junior, L.C.; Silva Ferreira, M.; da Silva Ramos, A.C. “*Inhibition of asphaltene precipitation in Brazilian crude oils using new oil soluble amphiphiles*”. Journal of Petroleum Science & Engineering. 2006, vol. 51, no. 1-2, p. 26-36.
- [19] Marugán, J., et al. “*Characterization of the asphaltene onset region by focused-beam laser reflectance: a tool for additives screening*”. Energy & Fuels. 2009, vol. 23, no. 2, p. 1155-1161.
- [20] Halley, I. “*In-situ particle characterisation seminar*”: En: *Seminario de nuevas tecnologías en química automatizada*,(Madrid 7 de Abril de 2011).
- [21] Petroleum Institute. *Determination of asphaltenes (heptane insoluble) in crude petroleum and petroleum products*. IP-143/04. Washington D.C.: Petroleum Institute, 2004.

APÉNDICE I

Tabla A1. Resultados cinéticos para el aditivo A.

Condiciones	R (mL n-C ₇ / g crudo)	M _{o,max} (cuentas·g ⁻¹)		σ _{M_{o,max}} (cuentas·g ⁻¹)	t _{1/2} (s)	σ _{t1/2} (s)	R ²	%asf. (p/p)
		Experimental	Modelo					
30 °C 25 ppm	4,18	15,13	19,50	0,08	2152,62	29,93	0,9736	0,39%
	10	333,81	337,81	0,58	7,13	0,48	0,6174	1,44%
	30	1113,55	1171,99	3,76	21,13	1,83	0,5898	2,17%
	50	1401,79	1658,38	7,29	11,32	1,63	0,3847	2,11%
30 °C 50 ppm	3,96	7,74	11,94	0,14	2505,96	62,81	0,9818	0,37%
	4,29	15,14	17,78	0,06	609,71	9,85	0,9797	0,45%
	5	25,68	28,75	0,07	151,21	4,90	0,8137	0,55%
	10	261,95	287,65	0,98	28,37	1,95	0,6843	1,65%
	20	700,37	698,98	0,57	5,64	0,24	0,8296	2,08%
	30	1009,79	1070,29	0,37	2,03	0,06	0,8943	1,62%
	50	1127,67	1522,42	9,34	8,81	2,33	-	1,85%
30 °C 100 ppm	3,96	7,88	10,69	0,07	5453,38	102,06	0,9266	0,33%
	10	232,49	238,32	0,53	10,30	0,83	0,5207	1,49%
	30	1018,87	1246,24	3,85	1,48	0,62	-	2,03%
	50	1078,77	1363,36	9,20	3,84	1,78	-	2,03%
45 °C 25 ppm	4,84	18,97	19,55	0,08	346,05	10,40	0,8271	0,48%
	10	250,81	256,72	0,35	10,35	0,65	0,5221	1,15%
	30	1173,59	1226,12	3,00	18,57	1,37	0,6449	1,85%
	50	1536,95	1712,16	4,28	19,69	1,41	0,6508	2,06%
45 °C 50 ppm	4,84	3,26	13,35	0,04	173,05	5,37	0,8501	0,41%
	10	244,25	249,64	0,32	5,44	0,30	0,6995	1,35%
	30	1031,12	1050,50	0,62	8,59	0,40	0,5245	1,83%
	50	1443,68	1552,60	7,08	3,22	1,15	-	2,31%
45 °C 100 ppm	4,29	1,62	2,65	0,03	63,37	10,59	0,3216	0,31%
	10	222,04	239,46	0,53	3,40	0,51	0,1874	1,41%
	30	894,12	925,73	1,09	11,24	0,78	0,4224	1,84%
	50	1243,23	1360,80	5,34	0,12	0,92	-	1,75%
60 °C 25 ppm	4,84	9,55	10,98	0,05	78,59	5,21	0,6174	0,49%
	10	225,19	228,14	0,24	14,66	0,52	0,8170	1,10%
	30	932,47	925,10	0,65	10,12	0,41	0,6768	2,15%
	50	1721,33	1784,82	2,21	9,86	0,69	0,5330	1,99%

Tabla A1. Resultados cinéticos para el aditivo A. [cont.]

Condiciones	R (mL n-C ₇ / g crudo)	M _{0,max} (cuentas·g ⁻¹)		σ _{M_{0,max}} (cuentas·g ⁻¹)	t _{1/2} (s)	σ _{t_{1/2}} (s)	R ²	%asf. (p/p)
		Experimental	Modelo					
60 °C 50 ppm	4,73	5,71	7,02	0,07	111,35	11,11	0,5630	0,30%
	10	218,06	222,24	0,29	13,40	0,46	0,8825	1,40%
	30	919,28	922,07	1,43	11,36	0,64	0,7542	2,22%
	50	1844,99	1882,61	2,73	22,62	0,99	0,7962	2,02%
60 °C 100 ppm	4,95	9,86	11,44	0,05	31,03	4,06	0,2220	0,41%
	10	240,34	242,91	0,11	11,64	0,25	0,8636	1,43%
	30	716,16	755,45	1,06	14,14	0,66	0,7987	1,90%
	50	1768,04	1830,08	3,37	4,07	0,52	0,2908	1,71%

Tabla A2. Resultados cinéticos para el aditivo B.

Condiciones	R (mL n-C ₇ / g crudo)	M _{0,max} (cuentas·g ⁻¹)		σ _{M_{0,max}} (cuentas·g ⁻¹)	t _{1/2} (s)	σ _{t_{1/2}} (s)	R ²	%asf. (p/p)
		Experimental	Modelo					
30 °C 25 ppm	4,07	10,54	12,50	0,06	1363,10	32,68	0,9087	0,31%
	10	235,89	254,54	0,87	12,32	1,22	0,4988	1,55%
	30	1176,64	1226,25	3,47	16,39	1,28	0,6406	2,11%
	50	1160,79	1440,43	7,51	5,55	1,61	-	2,29%
30 °C 50 ppm	3,96	6,81	14,05	0,23	15495,59	439,89	0,9416	0,26%
	10	230,42	219,53	0,16	10,35	0,29	0,8618	1,63%
	30	825,13	863,12	2,26	19,82	1,30	0,6896	-
	50	879,71	1005,74	3,24	0,00	1,33	-	-
30 °C 100 ppm	4,07	8,18	10,11	0,04	1675,01	24,50	0,9699	0,34%
	10	231,58	231,53	0,16	25,57	0,73	0,7498	-
	30	888,98	929,43	1,73	11,70	0,80	0,6335	2,11%
	50	1096,71	1225,52	4,56	2,19	1,28	-	-
45 °C 25 ppm	4,95	21,61	22,05	0,03	143,12	2,50	0,9328	0,60%
	10	247,61	252,09	0,44	11,88	0,54	0,8324	1,03%
	30	1038,44	1225,27	4,54	2,79	1,40	-	1,58%
	50	1371,19	1513,74	3,51	1,95	0,95	-	2,07%

Tabla A2. Resultados cinéticos para el aditivo B. [cont.]

Condiciones	R (mL n-C ₇ / g crudo)	M _{0,max} (cuentas·g ⁻¹)		σ _{M_{0,max}} (cuentas·g ⁻¹)	t _{1/2} (s)	σ _{t_{1/2}} (s)	R ²	%asf. (p/p)	
		Experimental							Modelo
		Experimental	Modelo						Modelo
45 °C 50 ppm	4,95	11,52	13,46	0,03	144,63	3,29	0,9440	-	
	10	272,56	270,94	0,20	14,99	0,35	0,9047	1,52%	
	30	954,56	957,49	0,53	5,84	0,22	0,7481	2,02%	
	50	1231,07	1345,84	4,88	0,00	0,78	-	1,98%	
45 °C 100 ppm	4,73	13,37	14,36	0,05	189,57	4,43	0,9656	0,35%	
	10	162,41	159,78	0,12	13,81	0,42	0,7819	1,38%	
	30	1113,07	1176,22	1,33	6,66	0,41	0,6294	1,70%	
	50	1266,02	1416,88	4,39	0,20	0,93	-	2,00%	
60 °C 25 ppm	4,73	14,69	15,84	0,04	22,90	1,49	0,6567	0,37%	
	10	266,56	266,31	0,20	15,72	0,35	0,9237	1,19%	
	30	921,39	912,84	1,20	18,57	0,83	0,7337	1,96%	
	50	1629,73	1759,22	1,29	4,34	0,16	0,8717	1,70%	
60 °C 50 ppm	4,84	5,72	7,09	0,08	133,28	12,14	0,6845	-	
	10	221,23	219,39	0,27	15,65	0,49	0,8951	1,45%	
	30	854,00	850,78	0,79	8,78	0,37	0,8047	1,86%	
	50	1567,69	1657,97	4,50	10,23	0,87	0,7028	2,06%	
60 °C 100 ppm	4,84	14,44	16,07	0,06	131,36	3,85	0,9443	0,25%	
	10	237,85	239,54	0,33	13,22	0,53	0,8352	1,44%	
	30	891,44	898,51	1,31	17,18	0,75	0,8194	1,78%	
	50	1836,58	1952,21	8,11	16,60	1,54	0,7179	1,99%	

Tabla A3. Resultados regresión modelo cinético de precipitación con datos experimentales.

T (°C)	Aditivo	Concentración Aditivo (ppm)	M_{tot} (cuentas·g ⁻¹)		R_o (mL n-C ₇ ·gcrudo ⁻¹)		$R_{1/2}$ (mL n-C ₇ ·gcrudo ⁻¹)		R^2
			Valor	Error	Valor	Error	Valor	Error	
30	B	25	1883,72	1076,98	4,58	2,55	22,44	31,28	0,8363
		50	1359,85	472,13	4,22	1,64	21,39	18,69	0,9312
		100	1962,16	568,35	4,33	1,20	34,27	20,41	0,9789
	A	25	2418,32	403,19	4,21	0,72	32,16	11,40	0,9922
		50	1840,72	293,03	4,32	0,53	25,71	8,73	0,9814
		100	1764,62	834,60	4,40	2,11	24,66	27,40	0,9012
45	B	25	2654,90	620,10	4,98	0,86	41,14	18,34	0,9910
		50	2103,63	226,12	4,94	0,44	31,32	7,22	0,9969
		100	2286,63	1381,72	5,41	2,27	32,16	40,32	0,9079
	A	25	3055,60	992,46	5,07	1,16	43,00	26,07	0,9837
		50	3263,25	667,64	4,83	0,66	56,25	19,49	0,9959
		100	2790,08	559,16	4,55	0,66	55,82	18,99	0,9958
60	B	25	1,07E+11	5,27E+17	4,05	1,67	2,83E+09	1,41E+16	0,9887
		50	4,17E+09	1,48E+15	4,28	1,01	1,22E+08	4,37E+13	0,9970
		100	9,17E+14	-	4,85	2,23	2,32E+13	-	0,9781
	A	25	6,65E+10	8,81E+16	4,47	0,68	1,77E+09	2,36E+15	0,9981
		50	2,91E+14	1,25E+21	5,05	1,72	7,27E+12	3,12E+19	0,9867
		100	6,57E+08	1,81E+14	5,42	5,14	1,76E+07	4,87E+12	0,9066

Tabla A4. Resultados regresión modelo cinético de precipitación con datos del modelo cinético.

T (°C)	Aditivo	Concentración Aditivo (ppm)	M_{tot} (cuentas·g ⁻¹)		R_o (mL n-C ₇ ·gcrudo ⁻¹)		$R_{1/2}$ (mL n-C ₇ ·gcrudo ⁻¹)		R^2
			Valor	Error	Valor	Error	Valor	Error	
30	B	25	2620,11	1252,43	4,56	1,91	34,19	33,39	0,9430
		50	1723,46	631,39	4,19	1,60	30,06	23,96	0,9571
		100	2506,90	717,72	4,30	1,05	46,50	24,24	0,9879
	A	25	3787,10	307,68	3,99	0,28	58,78	8,04	0,9994
		50	3905,10	372,24	4,10	0,24	71,12	10,26	0,9983
		100	2386,57	1351,64	4,56	2,35	29,83	36,41	0,8985
45	B	25	2740,25	1006,49	5,23	1,40	34,30	25,74	0,9697
		50	2785,88	42,59	4,74	0,05	48,37	1,33	0,9999
		100	2764,73	1746,46	5,48	2,20	39,17	47,28	0,9281
	A	25	3999,35	1260,34	5,02	0,97	59,10	30,91	0,9912
		50	4246,50	681,85	4,71	0,44	78,19	19,10	0,9986
		100	3618,95	377,36	4,38	0,30	75,42	12,11	0,9993
60	B	25	5,16E+04	2,43E+05	3,62	1,23	1,43E+03	6,98E+03	0,9957
		50	1,14E+12	-	4,68	1,22	3,17E+10	5,83E+11	0,9906
		100	3,50E+17	2,23E+24	5,17	2,87	8,35E+15	5,35E+22	0,9631
	A	25	1,17E+13	-	4,69	1,26	3,03E+11	-	0,9930
		50	3,18E+09	1,65E+15	5,10	2,23	7,80E+07	4,06E+13	0,9827
		100	6,48E+08	1,60E+14	5,42	4,85	1,67E+07	4,14E+12	0,9167

APÉNDICE II

Tabla B1. Grupos funcionales identificados en las muestras de asfaltos.

Nº de Onda (cm ⁻¹)	Tipo de vibración/Grupo Funcional
3468	Tensión O-H
	Tensión C-H
3053	- Aromáticos: Bencenos monosustituidos, disustituidos (orto, meta, para), trisustitución vecinal, α y β naftalenos.
	Tensión C-H
2949	- Alcanos: metilo, metileno, etilo, propilo, butilo. - Alquenos: cis, trans, vinilo, etc.
	Tensión C-H
2922	- Alcanos: metilo, metileno, etilo, propilo, butilo. - Alquenos: vinilo.
	Tensión C-H
2850	- Alcanos: metilo, metileno, etilo, propilo, butilo. - Aldehídos, aromáticos y alifáticos.
	Tensión C-H
2729	- Aldehídos, aromáticos y alifáticos.
	Flexión C \equiv X
2364	- CO ₂ - Nitrilo.
	Flexión C=C
1652	- Metilciclopentano. - Aldehídos aromáticos.
	Flexión C=C
1597	- Aromáticos: anillos asimétricos con sustituyentes asimétricos. - Amidas.
	Flexión C=C
1558	- Aromáticos trisustituidos - Amidas.
	Flexión C-H
1456	- Aromáticos: trisustitución vecinal. - Alcanos: etilo, propilo, etc

Tabla B1. Grupos funcionales identificados en las muestras de asfaltos [cont.]

Nº de Onda (cm ⁻¹)	Tipo de vibración/Grupo Funcional
1374	Flexión C-H, C=S, N-O alifáticos
	- Alcanos.
	- Naftalenos.
1317	- Aldehídos.
	Flexión C-H
	- Alcano.
	- Alqueno.
	- Aldehídos aromáticos.
- Ésteres.	
1029	- Cetonas aromáticas.
	Tensión C-N, C-O, S=O
	- Aromáticos.
	- Éteres aromáticos.
860	- Aldehídos alifáticos.
	Tensión C-C, C-N, C-H fuera del plano en polinucleares
	- Aromáticos trisustituidos.
	- Alcanos.
810	- Aldehídos, aromáticos y alifáticos.
	Tensión C-C, C-H fuera del plano en polinucleares
	- Aromáticos trisustituidos y naftalenos.
	- Alcanos (n-propilo).
745	- Alquenos.
	C-H rock, vibración simétrica fuera del plano de H aromáticos
	- Aromáticos.
	- Alcanos.
727	- Alquenos.
	C-H rock, vibración simétrica fuera del plano de H aromáticos
	- Aromáticos.
	- Alcanos.
	- Alquenos.

