

Estudio del efecto de varios dispersantes sobre la estabilidad de asfaltenos y el comportamiento viscoso de un crudo pesado colombiano

Andrés Ernesto Mina Carvajal, Andrés Felipe Abello Rojas

Trabajo de Grado para Optar el Título de Ingenieros Químicos

Director

PhD. Ronald Alfonso Mercado Ojeda

Doctor en Ingeniería de Productos y Procesos

Codirector

Msc. María Daniela Contreras Mateus

Magister en Ingeniería Química

Universidad Industrial de Santander
Facultad de Ingenierías Físico-Químicas
Escuela de Ingeniería Química
Bucaramanga

2021

Agradecimientos

Agradezco a Dios por haberme acompañado y guiado a lo largo de mi carrera, por ser mi fortaleza en los momentos difíciles y por brindarme una vida llena de aprendizajes.

Le doy gracias a mi madre Aceneth Rojas, por su apoyo incondicional, sus palabras de aliento, los valores inculcados, por darme la oportunidad de tener una excelente educación durante mi vida y, sobre todo, por ser un excelente ejemplo a seguir.

Le agradezco a la Universidad Industrial de Santander, a la escuela de Ingeniería Química, al grupo de docentes, a mi director y codirectora de tesis. Por la confianza, apoyo y formación en mi proceso como ingeniero químico.

Andrés Felipe Abello Rojas.

A mi familia por su amor incondicional desde el inicio, mi madre por su ternura, mi padre y su sacrificio. A todos los que han hecho posible que yo siga aquí, David y Melyssa, gracias por su apoyo en esta etapa, amigos incondicionales siempre los llevaré siempre presentes.

A Daniela por apoyarme y aconsejarme de la mejor manera con su inteligencia y amor racional.

Andrés Ernesto Mina Carvajal.

Tabla de Contenido

	Pág.
Introducción	10
1. Objetivos.....	12
1.1 Objetivo General.....	12
1.2 Objetivos Específicos	12
2. Marco teórico y Estado del Arte	12
2.1 Asfaltenos.....	12
2.1.1 Efecto de Polidispersidad.....	14
2.1.2 Efecto estérico Coloidal	15
2.1.3 Efecto de agregación.....	15
2.1.4 Efecto Electrocinético	15
2.2 Dispersión	16
2.3 Transporte de crudos pesados.....	17
3. Metodología	22
3.1 Reactivos.....	22
3.2 Punto de floculación de asfaltenos.....	22
3.2.1 Prueba de equivalencia de tolueno	23
3.2.2 Prueba de titulación con heptano.....	24
3.3 Índice de estabilización del crudo	25
3.4 Dispersante de asfaltenos.....	26
3.5 Efecto del dispersante sobre la viscosidad relativa del crudo.....	27
3.5.1 Extracción de asfaltenos.....	28

3.5.2 Estudio de la viscosidad del crudo reconstituido.....	30
4. Resultados.....	30
4.1 Determinación del punto de floculación	30
4.2 Evaluación de la estabilidad del crudo.....	32
4.3 Efecto de la concentración y tipo de dispersante en la estabilidad de los asfaltenos	33
4.4 Evaluación del efecto del dispersante sobre la viscosidad relativa del crudo.....	36
5. Conclusiones.....	39
6. Recomendaciones.....	40
Referencias Bibliográficas	41
Apéndices.....	45

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1. Comparación de los métodos de transporte de crudo pesado más utilizados en la industria petrolera.....	18
Tabla 2. Valores para la preparación de soluciones CDK a diversas concentraciones de dispersante	26
Tabla 3. Cantidad de asfaltenos extraídos por lote	29
Tabla 4. Pruebas de floculación para asfaltenos.	31
Tabla 5. Resultados del estudio de estabilidad de los crudos.	33
Tabla 6. Eficiencia de los dispersantes de asfaltenos en función del porcentaje de sólidos precipitados respecto al blanco.	36

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1. Estructura química de dos moléculas de asfaltenos de diferentes crudos.	13
Figura 2. Etapas del proceso de agregación y deposición de asfaltenos.	14
Figura 3. Volumen de asfaltenos precipitados en muestras de CDK a distintas concentraciones de dispersante en exceso de n-heptano	27
Figura 4. Prueba de equivalencia de tolueno para una muestra de crudo con keroseno en relación 50:50, con un punto de floculación de 5,7 mL de tolueno en la mezcla heptol.....	32
Figura 5. Prueba de dilución con heptano de grado HPLC para una muestra de crudo con keroseno en relación 50:50, con punto de floculación de 5 mL	32
Figura 6. Efecto de la concentración de dispersantes sobre la estabilidad del crudo 5 (24 horas de reposo).	34
Figura 7. Variación de las viscosidades dinámicas en función del tiempo.	37
Figura 8. Variación de las viscosidades relativas de las muestras de crudo, en función del tiempo.	38

Lista de Apéndices

	Pág.
Apéndice A. Preparación de las soluciones madre de dispersante	46
Apéndice B. Preparación del blanco	46

Resumen

Título: Estudio del efecto de varios dispersantes sobre la estabilidad de asfaltenos y el comportamiento viscoso de un crudo pesado colombiano*

Autor: Andrés Ernesto Mina Carvajal, Andrés Felipe Abello Rojas**

Palabras Clave: Asfaleno, estabilidad, viscosidad, crudo

Descripción: El crudo pesado se compone de cuatro grupos funcionales definidos como SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos), siendo este último de interés en nuestra investigación. Los asfaltenos, rodeados de resinas que los peptizan, son altamente inestables ante una perturbación fisicoquímica del sistema. Como resultado de su inestabilidad, los asfaltenos tienden a interactuar, formando agregados de gran tamaño que luego precipitan y ocasionan obstrucción de las tuberías de transporte.

Se plantea el uso de tres tipos de dispersantes iónicos de uso industrial que, al interactuar con los asfaltenos, mantengan su estabilidad y disminuya el desarrollo de las altas viscosidades del crudo. Se realizaron estudios sobre un crudo pesado colombiano, al cual se le determinó el punto de floculación a partir de métodos comunes en la industria, los resultados demuestran que los asfaltenos del crudo de estudio son estables. Simultáneamente se evaluó la efectividad de los dispersantes verificando la cantidad de sólidos precipitados; se observó que el mejor rendimiento se obtuvo con el Cloruro Hexadecil Piridinium a una concentración de 100 ppm, disminuyendo la cantidad de sólidos precipitados en un 34,8%, respecto a la muestra sin dispersante.

Para la evaluación de la viscosidad, se extrajeron los asfaltenos mediante un proceso de reflujo con exceso de heptano, siguiendo la norma ASTM D6560, posteriormente se reconstituyó el crudo y se prepararon los sistemas dispersos: asfaltenos-maltenos- keroseno y dispersante, asfaltenos-maltenos y keroseno. Este procedimiento se realizó con el fin de comparar la evaluación de la viscosidad a través del tiempo. Los resultados permiten concluir que el crudo desasfaltado muestra una disminución de la viscosidad; por otro lado, el Tergitol NP-10 mostró el mejor comportamiento en la evaluación de la viscosidad durante el tiempo de estudio.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería química. Director: Ronald Alfonso Mercado Ojeda. PhD. Ingeniería de Productos y Procesos. Codirector: María Daniela Contreras Mateus. Msc. Ingeniería Química

Abstract

Title: Study of the effect of various dispersants on the stability of asphaltenes and the viscous behavior of a Colombian heavy crude *

Author: Andrés Ernesto Mina Carvajal, Andrés Felipe Abello Rojas **

Key Words: Asphaltene, stability, viscosity, crude

Description: Heavy crude oil consists of four functional groups defined as SARA (Saturated, Aromatic, Resins and Asphaltenes), the latter being of interest in our research. The asphaltenes, surrounded by resins that peptize them, are highly unstable in the face of a physicochemical disturbance of the system. As a result of their instability, asphaltenes tend to interact, forming large aggregates that then precipitate and cause obstruction of transport pipes.

The use of three types of industrial ion dispersants is proposed that, when interacting with asphaltenes, maintain their stability and decrease the development of the high viscosities of crude oil.

Studies were conducted on a Colombian heavy crude oil, which was determined to be the point of flocculation from common methods in the industry, the results show that the asphaltenes of the study crude are stable. Simultaneously, the effectiveness of dispersants was assessed by verifying the quantity of precipitated solids; it was observed that the best yield was obtained with Hexadecyl Pyridinium Chloride at a concentration of 100 ppm, decreasing the quantity of precipitated solids by 34.8%, compared to the sample without dispersant.

For viscosity assessment, asphaltene was extracted through a reflux process with excess heptane, following ASTM D6560, the crude oil was subsequently reconstituted and dispersed systems were prepared: asphaltenes-maltenes-kerosene and dispersant, asphaltenes-maltenes and kerosene. This procedure was performed to compare viscosity assessment over time. The results allow to conclude that the crude without asphaltenes shows a decrease in viscosity; on the other hand, Tergitol NP-10 showed the best performance in viscosity assessment during study time.

* Degree Work

** Faculty of Physical - Chemical Engineering. School of Chemical Engineering. Director: Ronald Alfonso Mercado Ojeda. PhD. Product and Process Engineering. Co-director: María Daniela Contreras Mateus. Msc. Chemical engineering

Introducción

El agotamiento de las reservas convencionales y el incremento de la demanda de petróleo a nivel mundial originaron constantes innovaciones en los procesos de exploración, producción y transporte en la industria petrolera (Martinez, Acosta, & Ramirez, 2016) (Saniere, Hénaut, & Argillier, 2004). Gran parte de las reservas existentes son crudos pesados o extrapesados según la Administración de Información Energética, por sus siglas en inglés (EIA).

Los crudos pesados y extrapesados de baja gravedad API (< 22.3) son altamente viscosos ($\leq 10^4$ cP) (Salager, Uso de los surfactantes en la industria petrolera, 1991), esto lleva a serias dificultades energéticas y operacionales al ser transportado por los oleoductos. El problema surge por la presencia de compuestos asfálticos, provocando no solamente un aumento en la viscosidad, sino problemas de agregación y obstrucción de tuberías por el fenómeno de deposición orgánica. El problema se agudiza cuando se transportan este tipo de fluidos debido al cizallamiento al que se ve sometido (Martinez, Acosta, & Ramirez, 2016).

Para tratar este problema, la manera más rápida y sencilla es precalentar el crudo pesado junto con el calentamiento de la tubería. Otra alternativa es diluir los crudos pesados con hidrocarburos más livianos para optimizar el proceso, obteniendo propiedades adecuadas para su transporte; no obstante, esto aumenta significativamente los costos operacionales (Martinez, Acosta, & Ramirez, 2016) (Hart, 2014).

En el camino a resolver este problema, se propone mantener suspendidos estos compuestos haciéndolos interactuar con tres tipos de dispersantes. De esta manera, se propicia la dispersión de los asfaltenos, evitando problemas de floculación, precipitación, retardando el desarrollo de altas

viscosidades; lo cual pudiera ser un primer paso en el desarrollo de un proceso de transporte mejorado de crudos pesados.

1. Objetivos

1.1 Objetivo General

Analizar el efecto de distintos agentes dispersantes sobre la estabilidad de asfaltenos y su efecto en el descenso de la viscosidad de un crudo pesado colombiano.

1.2 Objetivos Específicos

Determinar el punto de floculación de un crudo pesado mediante pruebas de equivalencia de tolueno y dilución con n-heptano.

Estudiar el efecto de la concentración y tipo de dispersante sobre la estabilidad de los asfaltenos en el crudo pesado.

Estudiar el efecto de los dispersantes sobre la evolución de la viscosidad a través del tiempo.

2. Marco teórico y Estado del Arte

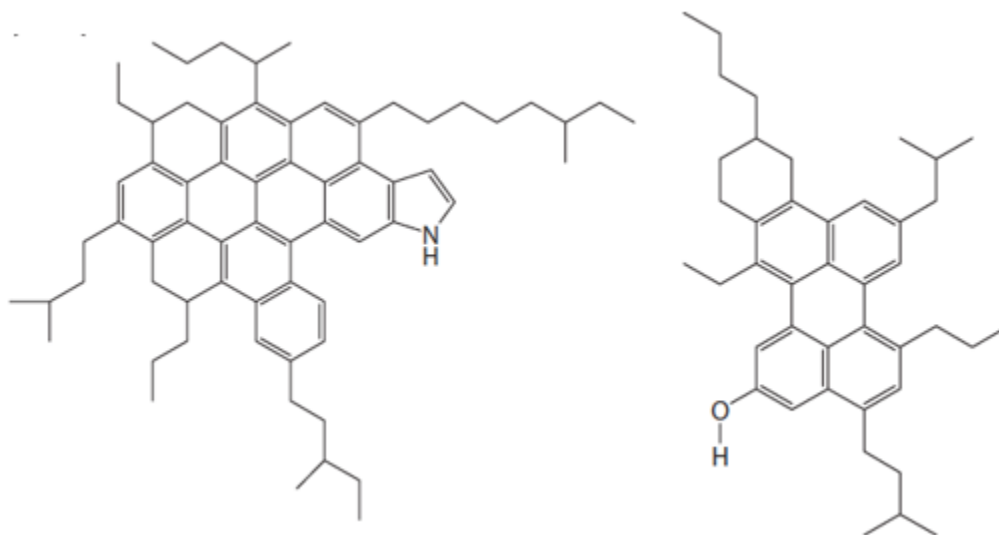
2.1 Asfaltenos

Los asfaltenos se definen como la fracción del crudo soluble en compuestos aromáticos como el benceno o tolueno e insoluble en compuestos alifáticos de cadenas cortas como el n-pentano o n-heptano. Su estructura consiste en moléculas formadas por anillos aromáticos condensados y cadenas alquílicas laterales con heteroátomos (S, N, O) presentes en muchas de las estructuras cíclicas. (Barnes, Hutton, & Walters, 1989) (Speight, 2004) (Mullins, 2011).

Se presume que los asfaltenos se encuentran en suspensión coloidal en el petróleo, debido a que la superficie de las partículas asfálticas, dispersa en una fase continua como el aceite, se encuentra totalmente rodeada de resinas (Buckley, 2007).

Figura 1.

Estructura química de dos moléculas de asfaltenos de diferentes crudos.



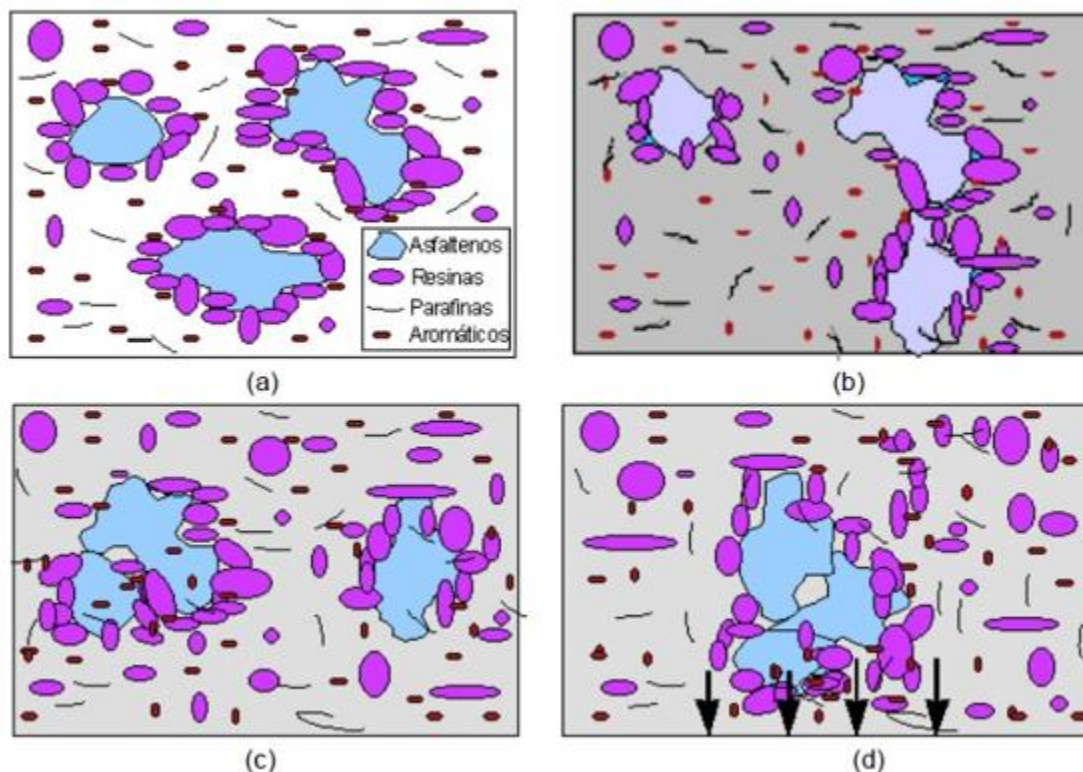
Nota: Adaptado de (Mullins, 2011)

La estructura de las moléculas de asfaltenos (Figura 1), muestra que son hidrocarburos con partes polares dadas por anillos aromáticos, grupos funcionales y partes apolares constituidas por cadenas alifáticas; lo cual permite que estas moléculas presenten dualidad polar-apolar dándole propiedades interfaciales (Mullins, 2011) (Alayon, 2004).

Las resinas cumplen un papel importante en este sistema, mantienen la estabilidad, peptizando las moléculas de asfaltenos e impidiendo que las partículas interactúen entre ellas y, en consecuencia, formen agregados que luego se precipitan y dan lugar al fenómeno de deposición orgánica (Figura 2). Esto sucede ya sea por la agregación de una solución iónica o la perturbación en el pozo durante la extracción y se incrementa con el cizallamiento durante el transporte por los oleoductos (Argillier, y otros, 2001) (Pierre, Barré, Pina, & Moan, 2004).

Figura 2.

Etapas del proceso de agregación y deposición de asfaltenos.



Nota: Adaptado de (Eslava, 2000)

Según Mansoori, la deposición de asfaltenos durante la producción, transporte y procesamiento de crudo se puede dar por una o varias de las siguientes causas (Mansoori, 1997):

2.1.1 Efecto de Polidispersidad

El grado de dispersión de los asfaltenos, depende de la composición química del crudo. La relación entre moléculas polares, no polares y moléculas pesadas son las variables responsables de mantener la estabilidad de la mezcla de crudo. Cualquier cambio de temperatura, presión o composición, como la agregación de un disolvente, puede desestabilizar el sistema ocasionando la formación de agregados y, como resultado, producir depósitos orgánicos pesados irreversibles que pueden ser insolubles en disolventes

2.1.2 Efecto estérico Coloidal

Debido a que los asfaltenos presentan una tendencia natural a la autoasociación, al aumentar aún más el contenido de hidrocarburos parafínicos, los asfaltenos forman agregados de mayor tamaño, los cuales permanecen dispersos debido a la acción peptizante de las resinas, por lo tanto, la concentración y la naturaleza de las resinas, así como la fracción de la superficie de los asfaltenos recubierta por el agente peptizante, son factores determinantes para la estabilización del sistema.

2.1.3 Efecto de agregación

Una variación de la concentración de un agente peptizante en el crudo, hará que cambie la cantidad adsorbida en la superficie de las partículas orgánicas pesadas. La concentración del agente peptizante puede caer hasta un punto en el que la cantidad adsorbida no sea lo suficientemente alta como para cubrir toda la superficie de los asfaltenos, esto puede permitir que las partículas orgánicas pesadas se junten, aumenten de tamaño y floculen. La naturaleza y forma de los agregados resultantes determinará su efecto sobre el comportamiento del petróleo.

2.1.4 Efecto Electrocinético

El transporte del crudo por un conducto (medio poroso, oleoducto, pozo, etc.) provoca una diferencia de potencial eléctrico a lo largo del conducto, generado por el movimiento de partículas coloidales cargadas; ocasionando, en la mayoría de los casos, deposición y taponamiento del conducto. Los factores que intervienen en este efecto son los eléctricos, características térmicas y de humectabilidad del crudo, régimen de flujo, temperatura, presión, propiedades del crudo, entre otros.

Dependiendo de la operación y el tipo de materia orgánica pesada presente en el petróleo, uno o más de los efectos descritos anteriormente causarán deposiciones orgánicas pesadas

(Mansoori, 1997). Cuando se perturba el sistema y se cambian las condiciones de equilibrio, se requiere de un agente que estabilice el sistema, es ahí cuando intervienen los dispersantes (Delgado, 2005) (Pereira, y otros, 2011).

2.2 Dispersión

Los dispersantes iónicos son macromoléculas de surfactante, cuya finalidad es unirse a los asfaltenos, ayudando a las resinas naturales del crudo a mantenerlos dispersos por más tiempo, lo que facilita el transporte al reducir las posibilidades de deposición de asfaltenos en las tuberías y equipos, así como el taponamiento de estos. Algunos dispersantes comerciales en grandes concentraciones pueden llegar inclusive a hacer que todos los asfaltenos sean solubles (Delgado, 2005) (Pereira, y otros, 2011).

Todos los dispersantes tienen a su vez una molécula con un grupo polar (Hidrofílica) que por lo general es un grupo funcional, que contiene heteroátomos como (S, N, O, P); y un grupo apolar (Hidrofóbico), que en la mayoría de los casos es un hidrocarburo parafínico o alquil aromático (Wan, Li, Zhang, Que, & Li, 2009) (Wiehe & Jermansen, Design of Synthetic Dispersants for Asphaltenes, 2003).

Por esta característica, las moléculas anfífilas sienten una fuerte interacción en el seno de un solvente, y tienden a trasladarse a las interfases, quedando la parte polar en contacto con el agua y su grupo apolar en contacto con el solvente orgánico o la superficie (Wiggett & Ricza, 2013). La transferencia desde el seno de una fase acuosa a la interfase es llamada adsorción y ocasiona una disminución de la tensión interfacial.

El fenómeno de asociación está directamente relacionado con la formación de micelas, estas se forman cuando se agregan varias moléculas de surfactante y se absorbe en las interfases disponibles.

La propiedad eléctrica de los asfaltenos también juega un papel importante en la interacción entre los asfaltenos y los anfífilos. Los asfaltenos cargados negativamente tienden a dispersarse por los anfífilos catiónicos, mientras que los asfaltenos cargados positivamente tienden a dispersarse por los anfífilos aniónicos (Wan, Li, Zhang, Que, & Li, 2009).

Todas las formas de precipitación de sólidos pueden predecirse con el modelo de compatibilidad de petróleo propuesto por Wiehe y colaboradores, en donde definen la estabilidad del sistema a partir de la comparación de dos variables, el número de mezcla de solubilidad y el número de insolubilidad. Estas variables se calculan a partir de los resultados de los experimentos de titulación solvente-no solvente en el crudo y serán abordadas con detalle en la sección metodológica (Wiehe & Jermansen, *Design of Synthetic Dispersants for Asphaltenes*, 2003) (Wiehe & Kennedy, *The Oil Compatibility Model and Crude Oil Incompatibility*, 2000).

2.3 Transporte de crudos pesados

En la actualidad, se desarrollan diferentes estrategias para facilitar el transporte de los crudos pesados por sistemas de tuberías, tales como: la dilución con disolventes orgánicos o aceites más ligeros, el uso de mejoradores de flujo, reducción de fricción mediante aditivos y el calentamiento (Martinez, y otros, 2011) (Hart, 2014). Las emulsiones por lo general son sistemas inestables, cuya estabilidad depende de agentes emulsionantes o tensoactivos (Martinez, y otros, 2011).

Se hace una comparación de los métodos de transporte de crudo pesado más utilizados en la industria petrolera, según algunos de los parámetros más importantes a considerar durante el transporte en tuberías (Tabla 1), mostrando las ventajas y desventajas de cada método.

Tabla 1.

Comparación de los métodos de transporte de crudo pesado más utilizados en la industria petrolera

	Calefacción	Dilución	Mejoramiento parcial	Emulsión	Flujo anular
Diámetro de tubería requerido	Más grande	Más grande	Normal	Largo	Normal
Corrosión	Potencial	Ninguna	Ninguna	Potencial	Potencial
Inversiones adicionales	Normal (calentadores)	Alto sistema diluyente paralelo	Alta (Refinería de campo)	Normal / Alto	Normal / Alto
Problemas ambientales	Fuente de electricidad	No especificado	No especificado	Separación de agua	Tratamiento de agua

Nota: Adaptado de (Sanier, Hénaut, & Argillier, 2004)

En el calentamiento del crudo la viscosidad disminuye rápidamente, sin embargo, el diseño de una tubería con calefacción no es fácil, ya que implica muchas consideraciones: expansión de las tuberías, número de estaciones de bombeo/calefacción, pérdidas de calor, entre otros. Esto implica un aumento en los costos de operatividad y podría ocasionar problemas de corrosión. Además, se ha mostrado que el tratamiento térmico podría inducir cambios en la estructura coloidal de los crudos y empeorar sus propiedades reológicas (Evdokimov, Eliseev, & Eliseev, 2002).

Por otro lado, la dilución se puede utilizar de dos formas diferentes, dependiendo de si el diluyente se recicla o no. En este proceso, un diluyente constituye típicamente entre el 24-50% en peso de la mezcla (Sanier, Hénaut, & Argillier, 2004). Comúnmente el crudo pesado se mezcla con un hidrocarburo menos viscoso, como nafta, keroseno o crudos livianos.

El mejoramiento parcial (upgrading) consiste en modificar los aceites pesados para hacerlos menos viscosos. Los procesos de mejoramiento consisten en procesos de desfaltado,

proceso de tratamiento térmico y proceso de hidrotratamiento catalítico. Se están estudiando los procesos de hidrotratamiento mejorado y desfaltado con disolventes para ser aplicados.

El método de emulsión consiste en dispersar el crudo pesado en agua en forma de gotas estabilizadas por tensoactivos, lo que conduce a una importante reducción de la viscosidad. Una emulsión típica se compone de 70% de petróleo, 30% de fase acuosa y 500-2000 ppm de aditivos químicos (Rimmer, Gregoli, Hamshar, & Yildirim, 1992).

Por otra parte, en el método de flujo anular, se produce una película de agua que rodea el núcleo de aceite y actúa como lubricante de modo que la presión de bombeo necesaria para el fluido lubricado es comparable a la del agua sola. Las fracciones de agua son del 10-30% en peso (Joseph, Bai, Chen, & Renardy, 1997). El principal problema de esta tecnología es que los aceites tienden a adherirse a la pared en las paradas de operación y/o emergencia (restablecimiento de flujo), debido a la formación de emulsiones inversas que pueden ocasionar aumentos significativos en la viscosidad del crudo (Oliemans, Ooms, Wu, & Duijvestijn, 1987). Otra de las dificultades de esta técnica se centra en que puede desestabilizarse el sistema en tramos curvos.

En este sentido, Saniere y colaboradores, desarrollaron una alternativa para el transporte de crudos pesados, esta técnica se basa en el transporte del crudo en forma de dispersión sólido-líquido conocida como slurry. Para ello, separaron los asfaltenos del crudo mediante precipitación con heptano, posteriormente reconstituyeron el crudo dispersando los asfaltenos en los maltenos con agitación mecánica a 40°C durante 20 minutos, en dicha muestra reconstituida se observa una viscosidad menor a la del crudo original (de reducción).

Simultáneamente, verificaron mediante microscopía óptica que las muestras obtenidas en el crudo reconstituido no son coloidales, sino que son una suspensión de partículas sólidas detectables del orden de 1 micrómetro. En las mediciones reológicas realizadas en las mezclas de

maltenos y asfaltenos, demostraron que por encima de una concentración crítica (C^*) de asfaltenos (~75% ~10 wt. %), estos componentes aumentan drásticamente la viscosidad. Los estudios de dispersión de rayos X de ángulo pequeño (SAXS) realizados en las mismas muestras mostraron que este fenómeno se debe a un cambio estructural (Saniere, Hénaut, & Argillier, 2004):

- Cuando $C < C^*$ (dominio diluido), las partículas de asfaltenos se comportan como partículas coloidales dispersas en aceite. El parámetro estructural medido por SAXS puede considerarse como su radio de giro R_g .
- Cuando $C > C^*$ (dominio semi-diluido), las partículas de asfaltenos se superponen. En dicho régimen, el parámetro estructural es la longitud de correlación ξ , que es indicativa del tamaño de malla de la red formada por los asfaltenos.

Los resultados también muestran que los asfaltenos precipitados se vuelven progresivamente coloidales con el tiempo debido a temperaturas de trabajo elevadas, entre 30°C y 40°C (Saniere, Hénaut, & Argillier, 2004).

Por otro lado, Chang y colaboradores, estudiaron el efecto de los ácidos alquilbencenosulfónicos como dispersantes de asfaltenos, descubriendo que esta familia es eficaz, siempre que la cadena de alquilo lineal sea inferior a 16 carbonos con 12 carbonos como óptimo. No proporcionaron ninguna explicación para este óptimo. Igualmente, mostraron que a concentraciones suficientemente altas de ácidos alquilbencenosulfónicos, >1000 ppm, los asfaltenos se vuelven solubles en n-heptano. Esto señala dramáticamente que la solubilidad de los asfaltenos es un fenómeno que se basa tanto en la presencia de solventes como de dispersantes (Chang & Fogler, 1994).

También, Wang y colaboradores, observaron la capacidad de estabilizar los asfaltenos de dos dispersantes iónicos anfífilicos típicos, ácido dodecibencenosulfónico (DBSA) y bromuro de

dodeciltrimetilamonio (DTAB) en dos crudos con propiedades eléctricas distintas. El dispersante DBSA obtuvo mejores resultados en el crudo rico en níquel, vanadio y estructuras pirrónicas que están cargadas positivamente; mientras que en el otro crudo no se obtuvo ninguna respuesta. El DTAB, en cambio, tiene buena capacidad de estabilizar los asfaltenos manteniéndolos dispersos en el crudo que contenía partículas de asfaltenos con grupos carboxílicos y calcio y estaban cargados negativamente. Se concluye a partir de estos resultados que, las cargas pueden derivar de la disociación de los iones metálicos y la desprotonación de los grupos ácidos tales como (COOH, OH y SH) o grupos básicos tales como grupos piridínicos, sobre la superficie de asfaltenos.

León y col. estudiaron la adsorción de anfífilos derivados de alquilbenceno en partículas de asfaltenos (León, Rogel, Urbina, Andújar, & Lucas, 1999). Sugirieron un proceso de dos etapas para este fenómeno. En sus observaciones, primero, las partículas de aditivo se adsorben individualmente en la superficie del asfaltenos. Luego, en el segundo paso, la auto-interacción de los anfífilos conduce a una mayor acumulación de agentes peptizantes en el área cubierta de asfaltenos. Llegaron a la conclusión de que la fuerza de inhibición depende en gran medida de la cantidad máxima de estabilizador adsorbido en los agregados de asfaltenos.

En otro estudio, para mejorar la estabilidad del petróleo crudo brasileño, González y col, ensayaron la capacidad de peptización de materiales derivados de alquil-benceno con especial atención a la funcionalidad de grupos polares hidroxilo y amida (González & Middea, 1991). En este caso, se observó que el nonilfenol era el mejor agente dispersante. Atribuyeron la dispersión de asfaltenos a la interacción directa entre la cabeza polar de los anfífilos y los sitios polares ubicados en la molécula de asfaltenos. Además de esta conclusión directa, infirieron que la estabilización del asfaltenos es el resultado de la asociación del anfífilo con sus moléculas. En este

esquema, las fracciones aromáticas de asfaltenos podrían actuar como donantes de electrones para neutralizar la cabeza polar de los aditivos químicos (González & Middea, 1991).

3. Metodología

3.1 Reactivos

A continuación, se presenta la lista de reactivos empleados en el desarrollo experimental del proyecto:

- N-Heptano EMSURE de grado HPLC
 - Densidad: 0,68 g/mL
- N-Heptano EMSURE de grado técnico
- Tolueno EMSURE
 - Densidad: 0,87 g/MI
- Crudo pesado colombiano
 - API: 14,10
- Dispersantes
 - Sodio Dodecylbencenosulfonato (SDBS) SIGMA
 - Tergitol NP-10 (T NP-10) SIGMA
 - Cloruro de Hexadecil Piridinium (HP) SIGMA

3.2 Punto de floculación de asfaltenos

A continuación, se describen dos métodos usados convencionalmente en la industria para determinar el punto de floculación de los asfaltenos mediante la interacción con solventes como el

tolueno y el n-heptano y la observación de las manchas formadas por una gota de la muestra de estudio sobre un papel de filtro.

Si los asfaltenos se encuentran bien dispersos, se forma una mancha redonda de color uniforme. En caso de existir floculación de asfaltenos, la mancha exhibe una aureola central debido a la poca difusión de los agregados de partículas de asfaltenos (Wiehe & Jermansen, Design of Synthetic Dispersants for Asphaltenes, 2003).

El modelo de compatibilidad del crudo propuesto por Wiehe, se basa en la hipótesis principal que la dispersión asfaltenos-resinas, tienen el mismo parámetro de floculación que el aceite crudo sin importar que el aceite esté mezclado con químicos orgánicos ligeros como el keroseno (Wiehe & Kennedy, The Oil Compatibility Model and Crude Oil Incompatibility, 2000).

En este orden de ideas y debido a que el crudo de trabajo presenta una viscosidad del orden de ~ 60 Pas a temperatura ambiente, se propuso trabajar a una concentración de keroseno del 50% en volumen, seleccionado por su fácil disposición y efectividad en la dilución de los asfaltenos extraídos.

3.2.1 Prueba de equivalencia de tolueno

Se preparó una muestra de 2 g de crudo diluido en keroseno en proporción 50:50 en volumen, la cual se mantuvo en constante agitación y en baño maría a una temperatura de 50°C. Esta mezcla se tituló con 10 mL de heptol (Heptano-Tolueno $\rightarrow H_i:T_j$, donde i, j son las relaciones volumétricas) en proporción 8:2 ($H_8:T_2$). Se agregó 1 mL cada 10 min y se tomó una muestra del crudo titulado con una varilla de vidrio, se dejó caer una gota sobre una hoja de papel filtro y se observó la presencia de una aureola central, la cual indica la presencia de asfaltenos floculados.

Para la determinación del intervalo de floculación se tuvo en cuenta el siguiente procedimiento:

a) Si se presenta la aureola, se toma una nueva muestra de crudo y se titula con heptol, repitiendo el procedimiento anterior; pero aumentando la proporción de tolueno en 1 mL por cada 10 mL de solución, es decir, $H_{i-1}:T_{j+1}$ hasta que la aureola desaparezca.

b) Si no se presenta la aureola, se titula una nueva muestra de crudo con heptol, pero esta vez aumentando la proporción de heptano en 1 mL por cada 10 mL de solución ($H_{i+1}:T_{j-1}$), hasta que aparezca la aureola que muestra la floculación de los asfaltenos. No obstante, es importante mencionar que, siempre que se cambie la proporción de heptol, el procedimiento se realiza en una nueva muestra de crudo (Wiehe & Jermansen, Design of Synthetic Dispersants for Asphaltenes, 2003).

Con esta prueba se pretende hallar la composición volumétrica de tolueno mínima para evitar la precipitación de los asfaltenos según la norma ASTM D4740 (American Society for Testing & Materials, 2020).

3.2.2 Prueba de titulación con heptano

Se preparó una muestra de 5 mL de crudo – keroseno en una relación 50:50 y se tituló con n-heptano de grado HPLC con adiciones de 1 mL. Luego de cada adición de titulante se agitó la muestra con un agitador magnético hasta que se homogenizó la mezcla. Posteriormente se tomó una muestra con una varilla de vidrio y se dejó caer una gota sobre una hoja de papel filtro.

Una vez se detectó la presencia de asfaltenos floculados se procedió a afinar el punto de floculación, para esto se tomó una nueva muestra de crudo y se tituló con n-heptano con una primera adición de volumen igual al volumen total añadido justo antes de que apareciese el floculo y a partir de este punto se hicieron adiciones sucesivas de 0,1 mL y se repitió el procedimiento hasta encontrar el punto de inicio de la floculación, en el cual se observó apenas una sombra interna

dentro de la mancha de la gota en el papel filtro (Wiehe & Jermansen, Design of Synthetic Dispersants for Asphaltenes, 2003).

El punto de floculación para esta prueba está determinado por el mayor volumen de n-heptano (VH) que se puede añadir a la muestra de crudo sin que precipiten los asfaltenos. Todos estos experimentos se llevan a cabo bajo condiciones ambientales de presión y temperatura según la norma ASTM D4740 (American Society for Testing & Materials, 2020).

3.3 Índice de estabilización del crudo

Según se describió en el apartado 3.2, el modelo de compatibilidad de Wiehe, no solo permite verificar la compatibilidad de crudos sino también la estabilidad del mismo a partir de dos parámetros de solubilidad, el número de insolubilidad IN, y el número de mezcla de solubilidad, SBN (Wiehe & Jermansen, Design of Synthetic Dispersants for Asphaltenes, 2003) (Wiehe & Kennedy, The Oil Compatibility Model and Crude Oil Incompatibility, 2000).

Dado que los asfaltenos se definen como solubles en solventes aromáticos como el tolueno o el benceno e insolubles en alcanos de cadenas cortas como el n-heptano o el n-pentano, tiene sentido disminuir los límites de solubilidad en una escala reducida de n-heptano y tolueno, por lo tanto, para medir los parámetros de solubilidad, se mezcla el aceite con varias proporciones de volumen de líquidos de prueba compuestos por varias proporciones de volumen de tolueno y n-heptano y se determina si cada uno de ellos disuelve o precipita los asfaltenos.

El número de insolubilidad se determina teniendo en cuenta la densidad del crudo en (g/mL), el volumen máximo de heptano (VH) que puede ser mezclado con 5 mL de crudo sin que se produzca la precipitación de asfaltenos y el número de equivalencia de tolueno (TE) calculado a partir del volumen mínimo porcentual de tolueno (Vtol), siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 5.2.1.

$$TE = \frac{V_{tol}}{10} * 100 \quad (\text{Ec. 1})$$

$$I_N = \frac{TE}{1 - \frac{VH}{25\rho}} \quad (\text{Ec. 2})$$

A partir de los cálculos realizados del número de Insolubilidad (I_N) y el volumen máximo de n-heptano (VH), se calcula el número de mezcla de solubilidad:

$$S_{BN} = I_N \left(1 + \frac{VH}{5} \right) \quad (\text{Ec. 3})$$

Una vez calculados ambos parámetros, para asegurar la estabilidad del crudo, debe cumplirse que SBN sea mayor que I_N , esto indica que los asfaltenos se encuentran dispersos en el crudo en estado de equilibrio (Wiehe & Jermansen, Design of Synthetic Dispersants for Asphaltenes, 2003) (Wiehe & Kennedy, The Oil Compatibility Model and Crude Oil Incompatibility, 2000).

3.4 Dispersante de asfaltenos

Se preparó las muestras de crudo, dispersante y keroseno (CDK), manteniendo la proporción volumétrica del 50% de keroseno. Se consideró que la concentración de dispersante no es significativa para variar esta relación, por lo tanto, se asumieron volúmenes aditivos de solución madre con crudo (ver anexos) y se preparó la muestra de CDK de 10 mL de volumen total para cada concentración de dispersante a estudiar, de acuerdo a los valores de la tabla 2.

Tabla 2.

Valores para la preparación de soluciones CDK a diversas concentraciones de dispersante

Concentración (ppm)	Solución Madre (mL)	Keroseno (mL)	Crudo (mL)
100	0,5 M2	4,5	5
1000	0,5 M1	4,5	5
5000	2,5 M1	2,5	5

Se trabajó con estas concentraciones de cada dispersante, ya que se buscaba evaluar la efectividad bajo un análisis de sensibilidad a baja, media y alta concentración.

En tubos de ensayos graduados y debidamente etiquetados, se prepararon las muestras diluidas en 10 mL de n-heptano de grado HPLC, se sellaron debidamente para evitar la evaporación del solvente, se sometieron a agitación durante 2 min y se dejaron en reposo por 24 horas. Esto se realizó con el fin de medir la efectividad del dispersante y cuantificar la cantidad de sólidos precipitados, los cuales pasadas las 24h ocuparon un volumen en el fondo de los tubos de ensayo en forma de sedimentos (Figura 3).

Figura 3.

Volumen de asfaltenos precipitados en muestras de CDK a distintas concentraciones de dispersante en exceso de n-heptano



3.5 Efecto del dispersante sobre la viscosidad relativa del crudo

Terminando el proceso de evaluación para saber la concentración y el dispersante más adecuado, se procede a realizar el estudio de la variación de la viscosidad del crudo reconstituido, con adición de dispersante, a través del tiempo.

3.5.1 Extracción de asfaltenos

Este proceso se llevó a cabo en tres partes siguiendo la norma ASTM D6560. De acuerdo con la norma, se propone emplear n-heptano de grado analítico puesto que, en comparación con el n-pentano, la cantidad de asfaltenos que se extrae es constante. Cuando se emplean solventes alifáticos de cadenas carbonadas cortas, se toma un espectro mayor, por lo tanto, la cantidad de extracción de asfaltenos es mayor porque parte de los asfaltenos también contienen resinas (American Society for Testing & Materials, 2019)

3.5.1.1 Reflujo

Se preparó la muestra en un matraz cónico de vidrio de borosilicato de 250-500 ml en proporción 40:1, esto es, 40 ml de n-heptano por cada gr de crudo. La mezcla se puso en condición de reflujo acoplando un condensador al matraz a una temperatura cercana a la de ebullición del n-heptano. La temperatura del agua de condensación se controló por debajo de los 15°C para evitar la pérdida de solvente. Pasadas 4 horas, se retiró el matraz, se tapó con un tapón de vidrio de borosilicato y se aisló de la luz durante 24h, calculados a partir del momento que se retiró del reflujo.

Previo a la filtración, el matraz se sometió a ultrasonido durante 1h, redispersando así las partículas que se adhieren a las superficies y garantizando máxima recuperación de la fase dispersa.

3.5.1.2 Filtración

Sin agitar, se decantó todo el líquido sobre el papel filtro y se observó que el sobrenadante quedó en el papel filtro. La parte líquida que quedó en el matraz son todos los compuestos solubles en n-heptano (saturados, aromáticos y parte de las resinas) que posteriormente se separaron por evaporación en un evaporador rotativo.

Finalmente, la torta de filtrado se dejó en secado 12 horas en una campana de extracción de gases para que evapore el n-heptano restante.

3.5.1.3 Lavado

En esta etapa se removieron todos los compuestos orgánicos que quedaron en la torta de filtrado (resinas) por medio de un sistema de extracción Soxhlet.

Se añadió un dedal de extracción, el cual se ubica en la cámara de extracción y se conecta a un balón, sobre el cual se añade n-heptano para purificar los asfaltenos. Para garantizar el reflujo, la cantidad de n-heptano que se añadió es cerca al 70% del volumen del balón. Para el control de la temperatura de condensación, se trabajó en continuo, se usó refrigeración con geles y la temperatura se mantuvo en un rango de [10-15°C] para evitar fenómenos de termo-oxidación de los asfaltenos.

Al terminar este proceso, se desmontó el sistema para secar la torta de filtrado final de asfaltenos durante 12 horas. La fase líquida almacenada en el balón se mezcló con la recuperada en la etapa de filtración para separar los solubles en n-heptano empleando un evaporador rotativo. En la Tabla 3, se muestran las cantidades obtenidas para cada lote de asfaltenos.

Tabla 3.

Cantidad de asfaltenos extraídos por lote

	Crudo (g)	Asfaltenos extraídos (g)	% Asfaltenos
Lote I	10,7997	1,7624	16,32
Lote II	10,9012	1,6654	15,28

3.5.2 Estudio de la viscosidad del crudo reconstituido

Teniendo en cuenta los dos mejores resultados en la estabilización de los asfaltenos, obtenidos en el apartado 5,4 se procedió a realizar la reconstitución del crudo manteniendo la misma relación de keroseno y de asfaltenos extraídos según la tabla 3.

En la preparación de las muestras se diluyen 0,24 g de asfaltenos en 1,5 mL de keroseno. Posteriormente se llevó la mezcla a ultrasonido por 1h, seguido de la adición de 1,26 g de maltenos y 1h de ultrasonido, obteniendo la completa homogenización de la mezcla. Finalmente se añade a la mezcla la concentración efectiva del mejor dispersante. Para la preparación del blanco, se toman las mismas cantidades de asfaltenos, maltenos y keroseno, con el fin de comparar con las muestras con dispersante.

Posteriormente, se llevó las muestras al reómetro para determinar la variación de la viscosidad a través del tiempo. Se trabajó con el reómetro modular compacto MCR 302 Anton Paar con sistema de platos paralelos PP50. El tiempo de estudio de cada muestra fue de 4 horas, a una velocidad de cizallamiento de 50 s⁻¹ y una temperatura de 15°C. El reómetro se trabajó con un gap de 1 mm, observándose un menisco convexo en la proximidad de los platos, lo cual indicaba que la muestra estaba bien ubicada.

4. Resultados

4.1 Determinación del punto de floculación

Mientras más estables sean los asfaltenos de un crudo, más difícil será que estos precipiten y por lo tanto se requiere mayor volumen de agente precipitante para llevar a cabo esta tarea. En

la Tabla 4 se muestran los resultados obtenidos, según la metodología señalada en el apartado 5.1.1 y 5.1.2 para la determinación del punto de floculación del crudo.

Tabla 4.

Pruebas de floculación para asfaltenos.

	Cantidad de crudo	Titulante	Punto de floculación
Equivalencia de Tolueno	2 g	Heptol	5,7 ml (57% de tolueno)
Dilución con n-heptano	5 mL	Heptano	5 mL
HPLC			

Las pruebas de estabilidad son una forma económica de predecir con precisión si un crudo determinado tendrá problemas de deposición de asfaltenos. Sin embargo, los métodos predictivos que delimitan un conjunto de datos por un punto de corte suelen ser propensos a errores de clasificación estadística errónea (Holmes & Bullin, 1983).

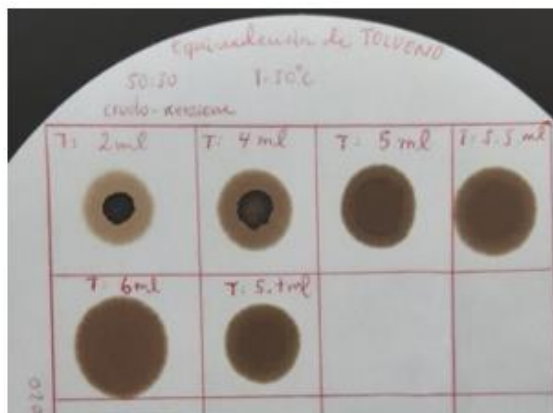
La evidencia empírica de numerosos análisis de estabilidad ha demostrado que los crudos con números de prueba puntuales de 3 o menos, generalmente tienen asfaltenos inestables, mientras que aquellos con valores superiores a 12 tienen asfaltenos estables en una muestra de 5 g con dilución con n-heptano (Wiggett & Ricza, 2013) (Moura, Santos, López, & Rolemberg, 2010). Para números de pruebas puntuales entre 3 y 12, la estabilidad de los asfaltenos en el crudo es incierta (Holmes & Bullin, 1983).

Con datos confiables sobre la estabilidad de los asfaltenos, los productores y procesadores de petróleo crudo podrán evaluar cualquier amenaza de deposición de asfaltenos e incorporar en la etapa de diseño medidas preventivas para reducir o eliminar el impacto de la deposición de asfaltenos.

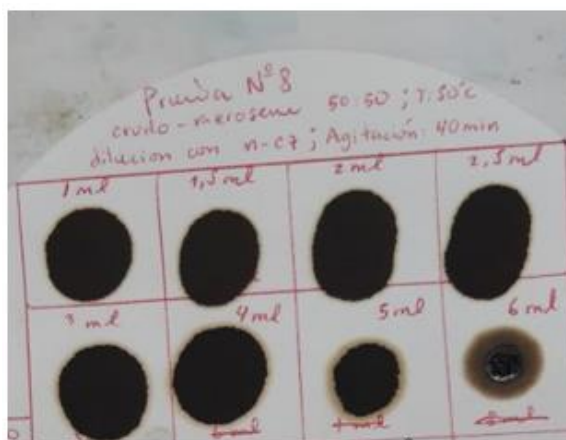
En la Figura 5 y Figura 6, se observan las dos pruebas de floculación de asfaltenos, cuyos resultados se expresan en la tabla 4.

Figura 4.

Prueba de equivalencia de tolueno para una muestra de crudo con keroseno en relación 50:50, con un punto de floculación de 5,7 mL de tolueno en la mezcla heptol.

**Figura 5.**

Prueba de dilución con heptano de grado HPLC para una muestra de crudo con keroseno en relación 50:50, con punto de floculación de 5 mL

**4.2 Evaluación de la estabilidad del crudo**

La estabilidad de un crudo puede definirse como la capacidad de éste para mantener sus asfaltenos dispersos, es decir, que los asfaltenos no precipiten de forma espontánea a menos que se agregue un agente precipitante como n-pentano o n-heptano. Mientras mayor sea el volumen

de n-heptano necesario para lograr la precipitación de los asfaltenos, más estable es el crudo (Delgado J. , 2015) (Salager, 2002).

La Tabla 5, muestra los números de insolubilidad (IN) y de solubilidad de mezcla (SBN), calculados a partir de lo expuesto en el apartado 5,3 y según el modelo de estabilidad de Wiehe y Kennedy (Wiehe & Kennedy, The Oil Compatibility Model and Crude Oil Incompatibility, 2000). Como se observa en la tabla, el SBN es mayor que el IN, lo que, según el modelo, indica que los asfaltenos son estables, es decir, que permanecen dispersos en solución si no existe perturbación fisicoquímica como, por ejemplo, la adición de un solvente de tipo hidrocarbonado alifático.

Tabla 5.

Resultados del estudio de estabilidad de los crudos.

ρ crudo (g/mL)	VH (mL)	Vtol (mL)	(%)TE	IN	SBN	SBN>IN
0,9718	5	5,7	57	71,77	143,54	si

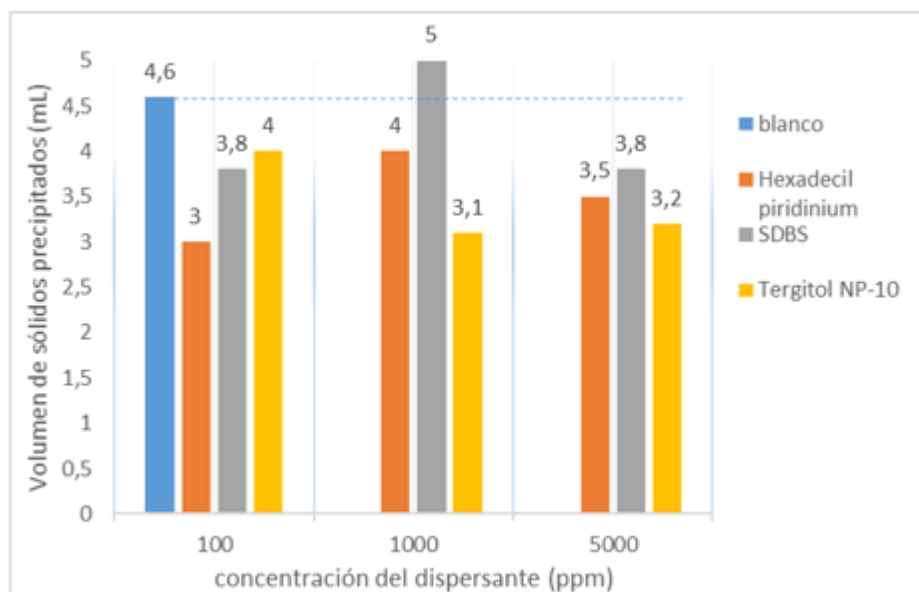
A un crudo totalmente soluble en n-heptano, es decir, que no contiene asfaltenos se le asigna un valor de IN=0 y este valor aumenta a 100 si la dispersión asfaltenos/resinas es apenas soluble en tolueno. Así mismo, un SBN=0 indica que el crudo es muy mal solvente para los asfaltenos (Wiehe & Kennedy, The Oil Compatibility Model and Crude Oil Incompatibility, 2000) (Delgado J. , 2015).

4.3 Efecto de la concentración y tipo de dispersante en la estabilidad de los asfaltenos

Los resultados de las pruebas realizadas para el estudio del efecto de la concentración de los dispersantes en la muestra de crudo se observan en la Figura 7. Se presentan en un diagrama de barras, el volumen de sólidos precipitados respecto a la concentración de cada uno de los dispersantes de estudio.

Figura 6.

Efecto de la concentración de dispersantes sobre la estabilidad del crudo 5 (24 horas de reposo).



Para la primera concentración de 100 ppm, se registran buenos resultados para los tres dispersantes, se observó que los asfaltenos se encuentran dispersos en el crudo en estado de equilibrio para el tiempo de estudio. En esta concentración de dispersante, el cloruro de Hexadecil piridinio, disminuyó la cantidad de sólidos precipitados en un 34% respecto al blanco. Esto sugiere, en un comienzo, que los asfaltenos pueden reportar una carga negativa al tener una buena adsorción con el dispersante catiónico. La adsorción del dispersante sobre las moléculas de asfaltenos provoca un impedimento estérico que controla la formación y tamaño de los agregados asfálticos (Mansoori, 1997), logrando que el sistema sea más estable.

En un estudio sobre un crudo chino, Wang y colaboradores reporta la vital importancia de la propiedad eléctrica en los asfaltenos a partir de la medición del potencial zeta y la movilidad electroforética (Wan, Li, Zhang, Que, & Li, 2009). Para tener el mejor rendimiento en términos de interacción anfífilo-asfáltico, afirmaron que los asfaltenos cargados negativamente deben ser

peptizados con inhibidores catiónicos y viceversa. Esto neutraliza en parte la polaridad de asfaltenos, lo que los hace más compatibles con medios apolares de fase hidrocarbonada. La adsorción de surfactantes iónicos permite producir un efecto antiestático. Si el balance de cargas absorbidas no alcanza la neutralidad, las superficies tienden a repelerse, lo cual constituye un mecanismo de estabilización de sistemas dispersos.

Por otro lado, el Tergitol NP-10, tuvo el mejor efecto peptizante a una concentración de 1000 ppm, disminuyendo en un 32% la cantidad de sólidos precipitados, sin embargo, se observa un aumento en los sólidos precipitados de 0,1 mL a una concentración de 5000 ppm. Este incremento no representa una cantidad significativa y puede ser consecuencia de un error estadístico. El Tergitol al ser un dispersante no-iónico, a altas concentraciones puede interactuar con las mismas moléculas de dispersante debido a una fuerza de atracción de Van der Waals con las “colas lipofílicas” [34], por lo tanto, no solo peptizan las moléculas de asfaltenos, sino que contribuyen al aumento de los sólidos precipitados.

A su vez, el Sodio Dodecilsulfonato, dispersante aniónico, no mantuvo la estabilidad del sistema, y a una concentración de 1000 ppm se observó un efecto inverso a la muestra sin dispersante. Según lo planteado anteriormente, las cargas de los grupos funcionales de los asfaltenos generan una fuerza de repulsión electrostática que mantiene a cierta distancia las partículas del dispersante aniónico.

Al desconocer información respecto a la estructura molecular de los asfaltenos estudiados, no es posible establecer una conclusión definitiva desde un punto de vista electrostático con la interacción con los dispersantes.

Cabe resaltar que el único dispersante en estado líquido era el Tergitol, esta condición deja abierta la posibilidad de que las partículas de los dispersantes sólidos no solubilizaran bien y contribuyeran al aumento de la precipitación de sólidos observada.

La Tabla 6, presenta la eficiencia de los dispersantes en las diferentes concentraciones respecto a la cantidad de sólidos precipitados obtenidos en el blanco.

Tabla 6.

Eficiencia de los dispersantes de asfaltenos en función del porcentaje de sólidos precipitados respecto al blanco.

Concentración	% De volumen de sólidos precipitados		
	Hexadecil	Tergitol NP10	SDBS
100 ppm	34,8%	13,0%	17,4%
1000 ppm	13,0%	32,6%	-8,7%
5000 ppm	23,9%	30,4%	17,4%

Al observar la evolución de la cantidad de sólidos precipitados a medida que aumenta la cantidad de dispersante, el Tergitol muestra un mejor comportamiento, disminuyendo la cantidad de sólidos hasta un 32,6% en una concentración de 1000 ppm, sin embargo, el mejor efecto dispersante lo tiene el Cloruro Hexadecil Piridinium a una concentración de 100 ppm con una disminución del 34,8%.

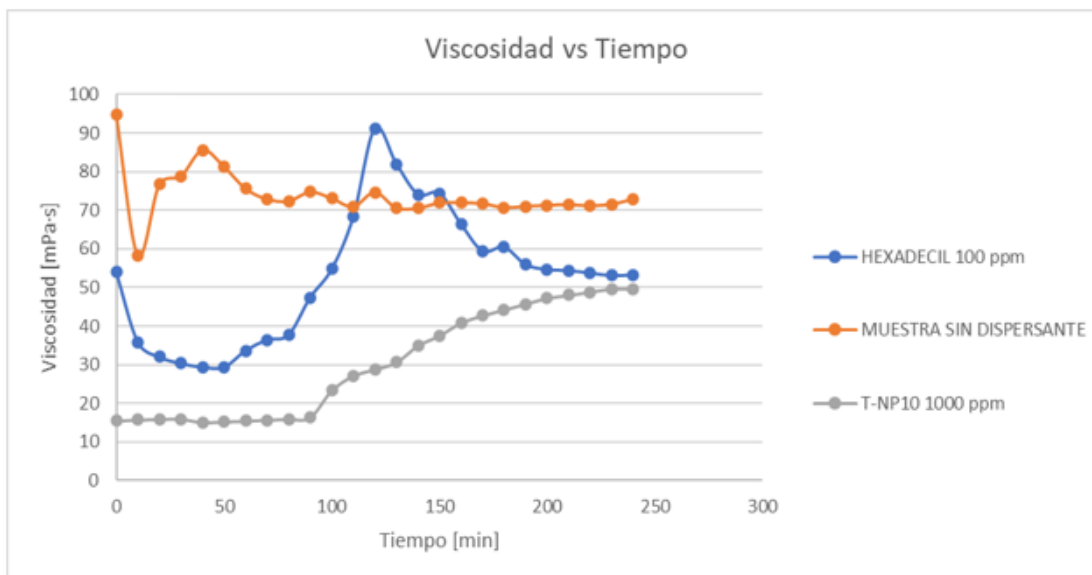
4.4 Evaluación del efecto del dispersante sobre la viscosidad relativa del crudo

Para analizar el efecto del dispersante en la estabilización de los asfaltenos, es necesario observar su efecto sobre la viscosidad. Este parámetro representa la variable más importante respecto al transporte de crudos pesados por tuberías ya que supone la resistencia del fluido a fluir.

Se presentan los resultados de la evolución de la viscosidad de la muestra de crudo reconstituido con las dos mejores concentraciones de los dispersantes del apartado 6,3, en un tiempo de estudio de 4 horas (Figura8).

Figura 7.

Variación de las viscosidades dinámicas en función del tiempo.



El Tergitol NP-10 mostró una viscosidad dinámica menor a la de la muestra sin dispersante manteniéndose hasta los 90 minutos sin variación, posteriormente, tiene un incremento gradual hasta su aparente estabilización. Por otro lado, el Hexadecil también exhibe una viscosidad menor al blanco, aunque mayor al sistema con Tergitol. Además, presenta un aumento en la viscosidad en la muestra, posterior a los 50 min, finalmente su viscosidad disminuye gradualmente hasta observarse la estabilización cerca del minuto 200.

En la muestra sin dispersante, se observa una reducción de la viscosidad de cuatro órdenes de magnitud (95 cP) respecto a la viscosidad inicial de un crudo pesado 104 cP, esta reducción se debe, principalmente, a que el crudo fue desasfaltado y posteriormente reconstituido, manteniendo la misma proporción de asfaltenos extraídos (Tabla 3). Este procedimiento permite aumentar el

tamaño de los asfaltenos, disminuyendo su área interfacial y en consecuencia disminuyendo las interacciones inter-asfaltenos. Los asfaltenos poco a poco vuelven a recuperar su tamaño y estado coloidal, pero el proceso se ralentiza gracias a la presencia de los agentes dispersantes.

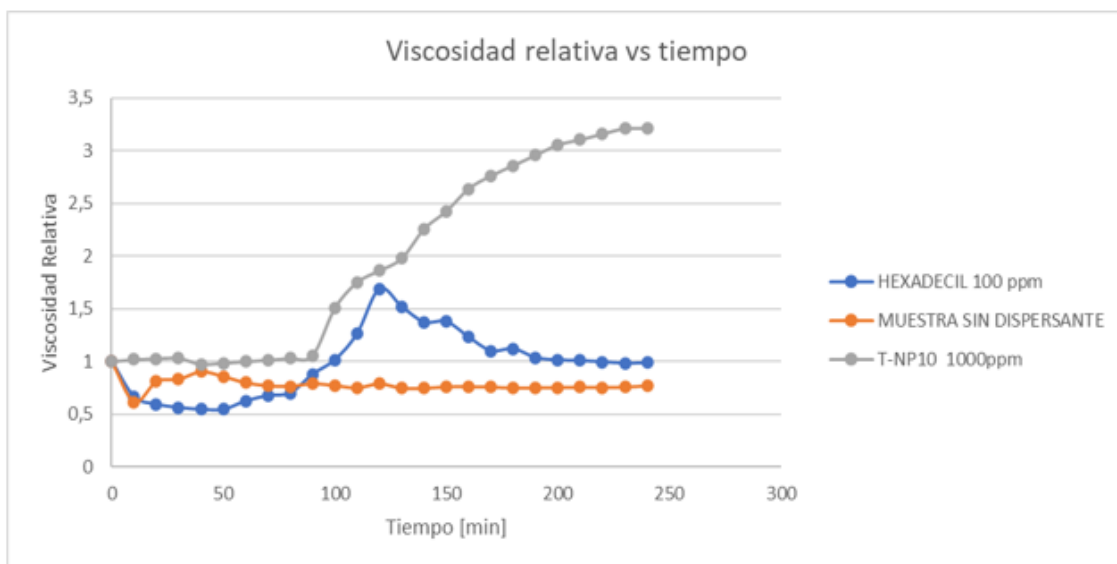
Debido a que las mediciones se llevaron a cabo mediante un instrumento giratorio que ejerce un esfuerzo cortante, podría romper los agregados de asfaltenos y provocar la redispersión (o disociación) de los asfaltenos precipitados. En consecuencia, debido al efecto de cizallamiento, se reducirá la viscosidad del aceite. Este proceso periódico (dispersión por aglomeración-cizallamiento inducida) da lugar a saltos alternados en el diagrama de viscosidad.

En la Figura 9, se observa la variación de la viscosidad relativa de las muestras con dispersante y el blanco, respecto al tiempo. La viscosidad relativa es el coeficiente de la viscosidad dinámica de una dispersión sobre su viscosidad inicial. (Ecuación 4)

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} \quad (\text{Ec. 4})$$

Figura 8.

Variación de las viscosidades relativas de las muestras de crudo, en función del tiempo.



La medida de la viscosidad relativa indica qué tanto se aleja la viscosidad de su punto inicial. El Tergitol NP-10 muestra una desviación de 30,2% de su viscosidad inicial, esto indica que la viscosidad dinámica muestra un incremento en todo el tiempo de estudio, sin embargo, al comparar su viscosidad dinámica con la muestra sin dispersante y la muestra con Hexadecil, se observa que la estabilización se alcanza en un punto de viscosidad de 50 mPas, por debajo de estas muestras.

Un aumento drástico en la viscosidad en la muestra con Tergitol NP-10, indica que los agregados de asfaltenos disminuyen su tamaño con el tiempo y regresan gradualmente a su estado inicial de equilibrio (coloidal), lo que a su vez genera un aumento importante de la viscosidad del sistema.

Al mantenerse un valor unitario de la viscosidad relativa y su posterior incremento porcentual por encima de la muestra sin dispersante, el Tergitol NP-10 se sostiene como compuesto eficaz para la dispersión de asfaltenos en la muestra de crudo, ya que es el sistema que asegura una menor viscosidad por mayor rango de tiempo.

5. Conclusiones

A partir del cálculo de los índices de estabilidad e inestabilidad se determinó que los asfaltenos son estables siempre y cuando no exista perturbación fisicoquímica.

A baja concentración del dispersante hexadecilpiridinium, se tiene una disminución de sólidos precipitados del 34,8%.

La redispersión de asfaltenos en los maltenos provenientes del mismo crudo pesado logra disminuir la viscosidad de un crudo pesado hasta 4 órdenes de magnitud

El uso de Tergitol NP-10, permite mantener baja la viscosidad del crudo reconstituido por un tiempo 90 minutos.

El Tergitol al ser un dispersante no-iónico, a altas concentraciones puede interactuar con las mismas moléculas de dispersante debido a una fuerza de atracción de Van der Waals con las colas lipofílicas, por lo tanto, no solo peptizan las moléculas de asfaltenos, sino que contribuyen al aumento de los sólidos precipitados.

6. Recomendaciones

Se recomienda hacer un análisis de difracción de rayos x con ángulo reducido para determinar la estructura de la molécula de asfaleno y así distinguir sus grupos funcionales.

Se recomienda dejar la muestra en el reómetro por más tiempo ya que 240 minutos no son suficientes para ver cómo se desarrolla el efecto en el dispersante en el sistema.

Se recomienda trabajar con una mayor cantidad de asfaltenos extraídos para hacer un mejor análisis con más concentraciones de dispersantes

Para la reconstitución del crudo, se recomienda hacer la redispersión de los asfaltenos directamente en el keroseno ya que presenta mejor solubilidad que en los maltenos directamente.

Referencias Bibliográficas

- Alayon, M. (2004). Asfaltenos ocurrencia y floculación. En M. Alayon, *Cuaderno FIRP S369-PP*. Mérida.
- American Society for Testing & Materials. (2019). *Determinación de asfaltenos (insolubles en heptano) en petróleo crudo y productos derivados del petróleo, ASTM D6560*.
- American Society for Testing & Materials. (2020). *Standard Test Method for Cleanliness and Compatibility of Residual Fuels by Spot Test, ASTM D4740*.
- Argillier, J.-F., Barre, L., Brucy, F., Dournaux, J.-L., Henaut, I., & Bouchard, R. (2001). Influence of Asphaltene Content and Dilution on Heavy Oil Rheology. *Society of Petroleum Engineers Inc.*
- Barnes, H. A., Hutton, J. F., & Walters, K. (1989). *An Introduction to Rheology*. Amsterdam: ELSEVIER.
- Buckley, J. S. (2007). MICROSCOPIC INVESTIGATION OF THE ONSET OF ASPHALTENE PRECIPITATION. *Fuel Science and Technology International*, 14, 55-74.
- Chang, C., & Fogler, S. (1994). Stabilization of Asphaltenes in Aliphatic Solvents Using Alkilbenzene- Derived Amphiphiles. 1. Effect of the Chemical Structure of Amphiphiles on Asphaltene Stabilization. *Langmuir*, 1749-1757.
- Delgado, J. (2005). *Estudio de las propiedades de los asfaltenos del crudo Boscán*. Universidad de los Andes, Mérida.
- Delgado, J. (2015). Precipitación de asfaltenos. En J. Delgado, *Cuaderno FIRP S368-NT*. Mérida.
- Eslava, G. (2000). *Análisis de la Fractalidad de Agregados Asfalténicos Vía Simulación por Computadora en Ambientes Paralelos*. Instituto Politécnico Nacional, D.F, México .

- Evdokimov, I., Eliseev, D., & Eliseev, N. (Mayo de 2002). Negative viscosity anomaly in liquid petroleum products after heat treatment. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 171-177.
- González, G., & Middea, A. (1991). Peptization of asphaltene by various oil soluble amphiphiles. *Colloids and Surfaces*, 207-217.
- Hart, A. (2014). A review of technologies for transporting heavy crude oil. *J Petrol Explor Prod Technol*, 327-336.
- Holmes, J., & Bullin, J. (1983). Fuel Oil Compatibility Probed. *Hydrocarbon Process*, 101-103.
- Joseph, D., Bai, R., Chen, K., & Renardy, Y. (1997). Core-annular Flows. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 65-90.
- León, O., Rogel, E., Urbina, A., Andújar, A., & Lucas, A. (1999). Study of the Adsorption of Alkyl Benzene- Derived Amphiphiles on Asphaltene Particles. *Langmuir*, 7653-7657.
- Mansoori, G. (february de 1997). Modelling of Asphaltene and Other Heavy Organic Depositions. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, págs. 101-111.
- Martinez, E., Acosta, L., & Ramirez, F. (2016). *Emulsificación de petróleo crudo para su transporte por oleoductos* (Vol. XVII).
- Martinez, R., Mosqueira, M., Zapata, B., Mar, E., Bernal, C., Clavel, J., & Aburto, J. (january de 2011). Transportation of heavy and extra-heavy crude oil by pipeline: A review. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, págs. 274-282.
- Moura, L., Santos, M., López, E., & Rolemberg, M. (2010). Evaluation of indices and of models applied to the prediction of the stability of crude oils. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 77-87.
- Mullins, O. C. (2011). The Asphaltenes. *Annual Review of Analytical Chemistry*, 393-418.

- Oliemans, R., Ooms, H., Wu, H., & Duijvestijn. (January-February de 1987). CORE-ANNULAR OIL/WATER FLOW: THE TURBULENT- LUBRICATING-FILM MODEL AND MEASUREMENTS IN A 5 cm PIPE LOOP. *International Journal of Multiphase Flow*, 23-31.
- Pereira, J., Delgado, J., Briones, A., Guevara, M., Scorzza, C., & Salager, J. (2011). The Effect of Solvent Nature and Dispersant Performance on Asphaltene Precipitation from Diluted Solutions of Instable Crude Oil. *Petroleum Science and Technology* , 2432-2440.
- Pierre, C., Barré, L., Pina, A., & Moan, M. (2004). Composition and Heavy Oil Rheology. *Oil & Gas Science and Technology*, 489-501.
- Rimmer, D., Gregoli, A., Hamshar, J., & Yildirim, E. (1992). Pipeline Emulsion Transportation for Heavy Oils. *American Chemical Society*, 295-312.
- Salager, J. (1991). Uso de los surfactantes en la industria petrolera. En J. Salager, *Cuaderno FIRP S350-A*. Mérida.
- Salager, J. (2002). Surfactantes, tipos y usos. En J. Salager, *Cuaderno FIRP S300-A*. Mérida.
- Saniere, A., Hénaut, I., & Argillier, J. (2004). Pipeline Transportation of Heavy Oils, a Strategic, Economic and Technological Challenge. *Oil & Gas Science and Technology*, 455-466.
- Speight, J. G. (2004). Petroleum Asphaltenes - Part 1: Asphaltenes, Resins and the Structure of Petroleum. *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP*.
- Wan, J., Li, C., Zhang, L., Que, G., & Li, Z. (2009). The Properties of Asphaltenes and Their Interaction with. *Energy & Fuels*, 3625-3631.
- Wiehe, I., & Jermansen, T. (2003). Design of Synthetic Dispersants for Asphaltenes. *Petroleum Science and Technology*, 527-536.

Wiehe, I., & Kennedy, R. (2000). The Oil Compatibility Model and Crude Oil Incompatibility. *Energy & Fuels*, 56-59.

Wiggett, A., & Ricza, T. (2013). Enhancement of Heavy Oil Demulsification. *Society of Petroleum Engineers*.

Apéndices

Apéndice A. Preparación de las soluciones madre de dispersante

A partir de las concentraciones de dispersante iniciales, se preparan dos soluciones madre de 20000 y 2000 ppm en tubos de ensayo debidamente graduados y etiquetados, como el Tergitol NP-10 es un dispersante líquido, se toman 0,2 mL y se disuelven en 10 mL de keroseno para obtener la solución madre de dispersante M1. Se repite el procedimiento con una muestra de 0,02 mL de Tergitol-NP 10 en 10 mL de keroseno para obtener la solución madre de dispersante M2.

Para los dispersantes de SBDS y el Cloruro Hexadecil Piridinium, se toman las muestras de 0,2 g y se disuelven homogéneamente en 10 mL de keroseno para obtenerla solución madre de 20000 ppm. Se repite el procedimiento para una muestra de dispersante sólido de 0,02 en 10 mL de keroseno para obtener una solución M2 de 2000 ppm.

Apéndice B. Preparación del blanco.

En un tubo de ensayo se añade una alícuota de 500 μ L de la muestra crudo-keroseno en proporción 50:50 volumétrica en 10 mL de n-heptano de grado HPLC. Posteriormente, se somete a agitación y se deja en reposo durante 24 horas. Esto se realiza con el fin de cuantificar la cantidad de asfaltenos precipitados sin dispersante.