

**SIMULACIÓN MOLECULAR PARA EL ESTUDIO DE LA INTERACCIÓN DE
LOS AGREGADOS DE ASFALTENOS CON RESINAS EN UN CRUDO
COLOMBIANO**

**CLAUDIA JOHANNA CARRANZA FLÓREZ
NATHALIA ANDREA OCHOA RODRÍGUEZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISOCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2016

**SIMULACIÓN MOLECULAR PARA EL ESTUDIO DE LA INTERACCIÓN DE
LOS AGREGADOS DE ASFALTENOS CON RESINAS EN UN CRUDO
COLOMBIANO**

**CLAUDIA JOHANNA CARRANZA FLÓREZ
NATHALIA ANDREA OCHOA RODRÍGUEZ**

Trabajo de Grado para optar al título de
INGENIERO QUÍMICO

Director
GIOVANNI MORALES MEDINA
Ingeniero Químico, Dr.

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2016

A ti mi Dios primeramente, por haberme dado fortaleza y llenarme de sabiduría e inteligencia, por haber forjado mi camino y dirigido mis pasos a esta gran meta, a Ti sea siempre la gloria y la honra. Te amo.

A mi padre, Enrique: y mi madre, Lorena, gracias por ser esa voz de aliento en cada momento de dificultad, por ser esos padres que direccionaron mi vida espiritual y profesional.

A mi familia, quienes siempre han aportado un granito de arena para ser la mujer quien soy hoy. Y en especial a mi abuela Sildana.

A Rigoberto, por su gran apoyo.

A todas aquellas personitas especiales que me acompañaron en esta etapa de mi vida brindándome su sincera amistad.

Nathalia.

Primeramente quiero agradecer a Dios, por haberme dado la oportunidad de llegar hasta acá. Gracias por darme todo lo que necesito.

A mi mamá, gracias por su lucha y entrega. Su esfuerzo y dedicación son los que me han forjado para ser la persona que hoy soy.

A mi madrina, mujer a la cuál admiro grandemente

Pero ante todo, quiero darle las gracias a mi Esposo e hija. Ellos son la razón de mí ser, por ellos lucharé y entregaré todo de mí. Gracias por su amor y comprensión

A todos mis amigos, que hicieron parte de todo este proceso, gracias por los momentos compartidos, sé que no serán los únicos

Claudia

AGRADECIMIENTOS

A nuestro director de proyecto Giovanni Morales, a quien queremos agradecer su dedicación, apoyo y guía constante a lo largo de este trabajo.

Al ingeniero Sergio Gélvez, por su gran apoyo y ayuda en todo lo que necesitamos.

Al profesor David Alejandro Miranda por su apoyo incondicional

Al grupo de Supercomputación y Cálculo Científico por sus servicios.

A Erika Sequeda por su colaboración.

A la Universidad Industrial de Santander por habernos acogido durante estos años.

En general, gracias a todas aquellas personas que hicieron parte en el desarrollo de este proyecto.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	15
1. MARCO TEÓRICO.....	17
1.1 Asfaltenos.....	17
1.2 Resinas	18
1.3 Interacciones moleculares en los asfaltenos	19
1.4 Programa para el Método de Monte Carlo	20
1.5 Cálculo de la energía y de la solvatación implícita	21
2. METODOLOGÍA.....	22
2.1 Selección de las estructuras para el asfalteno y la resina.....	22
2.2 Optimización de estructuras.....	22
2.3 Simulación de moléculas de asfalteno aisladas	23
2.4 Simulación de los agregados de Asfaltenos.....	23
2.5 Simulación de un asfalteno junto con resinas	24
2.6 Simulación de agregados de asfaltenos rodeados por resinas	24
3. RESULTADOS	25
3.1 Configuración inicial	25
3.2 Verificación teórica de la geometría	26
3.3 Simulación de moléculas de asfalteno y resina en el crudo	27

3.4 Agregados de asfaltenos.....	28
3.5 Sistema Asfalteno-Resina	32
4. CONCLUSIONES.....	35
5. RECOMENDACIONES	36
CITAS BIBLIGRÁFICAS.....	37
BIBLIOGRAFÍA	39

LISTA DE FIGURAS

Pág.

Figura 1 .Taponamiento líneas de conducción de superficie en el Estado de Monagas. Fuente: (Akbarzadeh, 2007)	15
Figura 2 . Estructuras generales de los asfaltenos. Izquierda: Modelo continental. Derecha: Modelo archipiélago. Fuente: (PHILIPPE U.).....	18
Figura 3 . Modelo de micela de asfalteno en un medio dispersante de resinas, aromáticos y saturados. Fuente: (M., 2016).....	19
Figura 4 . Diagrama de metodología	22
Figura 5 . (a) Gráfica de Energía vs. Ciclos para la molécula de asfalteno. (b) Gráfica de Energía vs. Ciclos para la molécula de resina	25
Figura 6 . (a) Molécula de asfalteno optimizada. (b) Molécula de resina optimizada	26
Figura 7 . (a) Gráfica de Energía vs. Ciclos de la molécula de asfalteno en tolueno (b) Gráfica de Energía vs. Ciclos de la molécula de resina en tolueno	27
Figura 8 . Energías de las moléculas de asfalteno y de resina en el crudo y en el vacío.....	28
Figura 9 . (a) Gráfica de energía vs. Ciclos para dos moléculas de asfalteno. (b) Estructura más óptima para dos moléculas de asfalteno	29
Figura 10 . (a) Gráfica de energía vs. Ciclos para tres moléculas de asfalteno. (b) Estructura más óptima para tres moléculas de asfalteno	29
Figura 11 . (a) Gráfica de energía vs. Ciclos para cuatro moléculas de asfalteno. (b) Estructura más óptima para cuatro moléculas de asfalteno	30
Figura 12 . (a) Gráfica de energía vs. Ciclos para cinco moléculas de asfalteno. (b) Estructura más óptima para cuatro moléculas de asfalteno	30
Figura 13 . Energía total, de Van der Waals, de Coulomb y de Interacción para dos, tres, cuatro y cinco moléculas	31
Figura 14 . (a) Configuración optimizada para sistema de un asfalteno con cuatro resinas (b) Configuración optimizada para sistema de dos asfalteno rodeados por doce ocho (c) Configuración optimizada para sistema de tres asfalteno rodeados	

por doce resinas (d) Gráfica de energía total de sistema 1 Asfalteno- 4 Resinas (e)
Gráfica de energía total de sistema 2 Asfaltenos-8 Resinas. (f) Gráfica de energía
total de sistema 3 Asfaltenos-12 Resinas. 33

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. Towhee_input del asfalteno	41
ANEXO B. Towhee_input de la resina	45
ANEXO C. Longitudes de enlace medidas y reportadas en artículos para la estructura de la molécula de asfalteno	48
ANEXO D. Longitudes de enlace medidas y reportadas en artículos para la estructura de la molécula de resina.....	50

RESUMEN

TÍTULO: SIMULACIÓN MOLECULAR PARA EL ESTUDIO DE LA INTERACCIÓN DE LOS AGREGADOS DE ASFALTENOS CON RESINAS USANDO UN MEDIO CONTINUO EN UN CRUDO COLOMBIANO

AUTORES: CLAUDIA JOHANNA CARRANZA FLÓREZ, NATHALIA ANDREA OCHOA RODRÍGUEZ

PALABRAS CLAVE: Asfaltenos, Agregación, Solvatación implícita, Fuerzas intermoleculares, Resina.

Se presenta un modelo de simulación molecular del sistema Asfalteno-Resina en medio continuo con el propósito de observar sus interacciones y las fuerzas involucradas en ellas. Esto se realiza mediante la optimización de las moléculas de asfalteno y resina, cada una en el vacío, con el propósito de escoger las moléculas más estables para luego incluirlas en un mismo medio de simulación donde se utiliza el modelo de solvatación implícita que representa al tolueno como un medio continuo. Inicialmente se evaluó el comportamiento autosociativo del asfalteno mediante la simulación de 2 ,3 ,4 y 5 moléculas, así mismo se simuló tres sistemas de Asfalteno-Resina. Se obtuvo que la energía más representativa para todas las configuraciones fue la de Van der Waals, mientras la energía tipo Coulomb resultó prácticamente despreciable. Para los agregados de Asfalteno-Asfalteno se observó que la energía de interacción incrementó positivamente conforme aumentó el número de moléculas, lo que indica que la agregación se efectúa por acción entrópica. La configuración de 1 Asfalteno y 4 Resinas presentó un valor de energía de interacción negativa, que indica estabilidad del complejo debido al aporte entálpico. Para los otros sistemas Asfalteno-Resina la energía de interacción es positiva por lo que resultan inestables. Se concluye que los asfaltenos son estabilizados por las resinas cuando estas están presentes en mayor proporción.

*Proyecto de Grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de ingeniería química.

Director: Giovanni Morales Medina, Dr.

ABSTRACT

TITLE: MOLECULAR SIMULATION FOR THE STUDY OF THE AGGREGATES INTERACTION OF THE ASPHALTENES WITH RESINS USING A CONTINUOUS MEDIUM IN A COLOMBIAN RAW.

AUTHORES: CLAUDIA JOHANNA CARRANZA FLÓREZ, NATHALIA ANDREA OCHOA RODRÍGUEZ.

KEYWORDS: Asphaltenes, Aggregation, Implicit Solvation, Intermolecular Forces, Resin.

A molecular simulation model is present of the system asphaltene-resin in a continuous medium with the purpose of observe its interaction and the forces involved. These through the optimization of the molecules of asphaltenes and resin, each one in a vacuum, with the purpose to choose the most stable molecules for then include them in the same simulation medium where it use the implicit solvation model which represents the toluene as a continuous medium. Initially was evaluated the self-associative behavior of the asphaltene through the simulation of 2, 3, 4 and 5 molecules, in the same way, was simulated three systems of asphaltene-resin. Was obtained that the most representative energy for all the configurations was the one of Van der Waals, meanwhile the coulomb type energy result practically negligible. For the asphaltene-asphaltene aggregates was observed that the interaction energy increased positively with the increased of the number of molecules, which indicates that the aggregation is effected by an entropy driven. The configuration of 1 asphaltene and 4 resin presented a negative interaction energy value that indicates the complex stability due to the enthalpic contribution. For the other systems asphaltene-resin the interaction energy is positive, making it unstable. It concludes that the asphaltenes are stabilized by the resin when these are present in a greater proportion.

* Degree Project

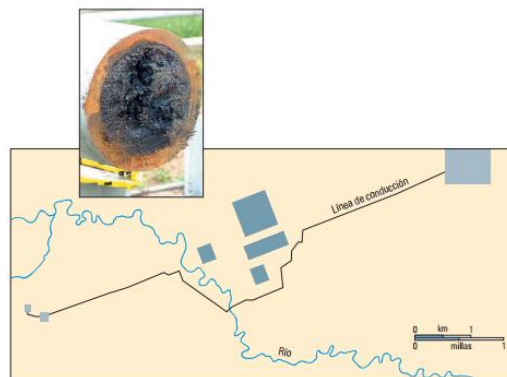
** Physicochemical Engineering Faculty. Chemical Engineering Department.
Advisor: Giovanni Morales Medina, Dr.

INTRODUCCIÓN

La agregación de asfaltenos influye drásticamente en la eficiencia de los procesos de transporte y refinación de los crudos del petróleo, ya que los agregados pueden generar ensuciamiento y obstrucción en los equipos, las líneas de flujo, las instalaciones de superficie y las formaciones en el subsuelo, conduciendo a pérdidas y retrasos en la producción, mantenimientos correctivos en equipos y eventos de seguridad operativa [1].

Un ejemplo de lo anterior es la situación que se presenta en el campo del Estado de Monagas ubicado en el oriente de Venezuela, en donde las líneas de conducción de superficie sufren constantemente taponamiento extremo, problemática que se ilustra en la figura 1. [2]

Figura 1 .Taponamiento líneas de conducción de superficie en el Estado de Monagas. Fuente: [1]



La literatura reporta que los asfaltenos tienden a formar agregados debido a gradientes de temperatura, presión y/o composición en procesos tales como, agotamiento primario, inyección de gas natural o dióxido de carbono, tratamientos de acidificación y generación de mezclas de diferentes tipos de derivados pesados del petróleo [1]. Las atracciones que conducen a la agregación de asfaltenos son principalmente de tipo Van der Waals. La fuerza conductora de la agregación es el

apilamiento π - π o las interacciones aromáticas desde el núcleo aromático de los asfaltenos, y la fuerza limitante es la repulsión estérica causada por las cadenas alifáticas. Las fuerzas Coulómbicas y de puente de hidrógeno no son significativas en la agregación, pero si impactan sobre su fuerza debido a que reducen la repulsión electrostática [3]. La magnitud de las mencionadas fuerzas de atracción depende de la naturaleza de la estructura de los asfaltenos, la naturaleza de las resinas y del medio, con lo cual la predicción de la formación de agregados se presenta como una tarea compleja que requiere del análisis de los fenómenos acontecidos a nivel molecular.

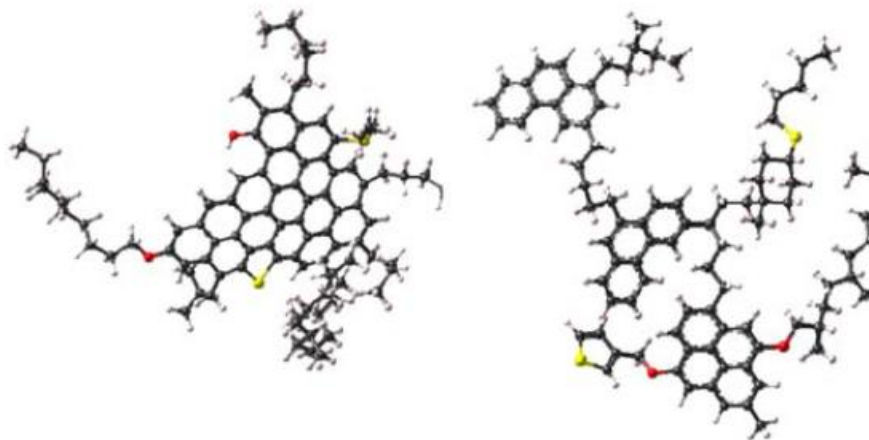
1. MARCO TEÓRICO

1.1 Asfaltenos

El crudo corresponde a un sistema coloidal complejo, constituido por fracciones orgánicas de compuestos saturados (S), aromáticos (A), resinas (R) y asfaltenos (A). Los asfaltenos, definidos como estructuras con anillos aromáticos policondensados, anillos nafténicos, ramas saturadas y algunos heteroátomos como azufre, nitrógeno, oxígeno y vanadio, son los componentes pesados, responsables de propiedades tales como densidad, viscosidad y color del petróleo. Los asfaltenos son solubles en solventes aromáticos e insolubles en alcanos normales de bajo punto de ebullición (*e.g.* *n*-pentano y *n*-hexano). A pesar de los múltiples estudios realizados, la complejidad estructural de los asfaltenos ha impedido conocer a fondo su sistema de agregación y las fuerzas que impulsan su formación, además del conocimiento exacto del peso molecular donde se establece generalmente en un rango entre 750 a 1000 Dalton [4], lo anterior es consecuencia de la alta estabilidad de los agregados que evita la obtención de una única molécula para así conocer y analizar sus propiedades.

Asimismo, los asfaltenos debido a su agregación se obtienen en forma de estructuras polidispersas con propiedades sesgadas según el origen del crudo [5]. En un consenso general, la estructura de los asfaltenos puede representarse mediante dos modelos, el modelo continental y el modelo de archipiélago (Figura 1). En el continental, los asfaltenos son representados por medio de un gran núcleo de anillos aromáticos policondensados exhibiendo pequeñas ramificaciones de cadenas saturadas, mientras que en el modelo de archipiélago, los asfaltenos se encuentran constituidos por pequeños núcleos o islas unidas por medio de ramificaciones saturadas de extensión apreciable [6]. Las propiedades físicas, tales como solubilidad y peso molecular, dependen del tipo de modelo mayoritario que constituye la estructura de los asfaltenos.

Figura 2 Estructuras generales de los asfaltenos. Izquierda: Modelo continental. Derecha: Modelo archipiélago. Fuente: [7]

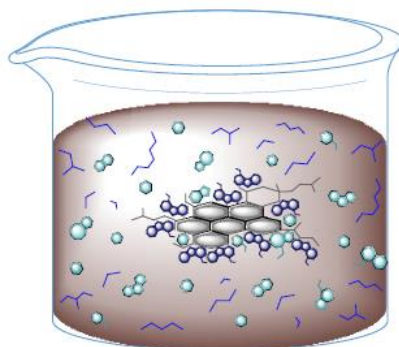


1.2 Resinas

Las resinas poseen una estructura similar a la de los asfaltenos pero con menor peso molecular (entre los 500 a 1000 Da). Según la representación coloidal de los crudos, las moléculas de resina se encuentran rodeando a los asfaltenos (moléculas de mayor peso molecular y mayor aromaticidad) formando estructuras micelares estables suspendidas en las fracciones de compuestos saturados y aromáticos (Figura 2).

El segundo modelo, denominado modelo del surfactante micelar, que se basa en el mismo modelo de micela, enuncia que el carácter altamente dispersivo de esta es debido a la propiedad de tenso-activo de la resina, ya que contiene grupos funcionales polares tal como aldehídos y aminas [8]. El punto de quiebre entre los dos modelos es la creencia del primero, de que la resina no actúa como surfactante y que las suspensiones coloidales son formadas en modelos de solventes incluso en ausencia de la resina, aunque ellos no rechazan la interacción Resina-Asfalteno.

Figura 3 Modelo de micela de asfalteno en un medio dispersante de resinas, aromáticos y saturados. Fuente: [8]



Por lo dicho anteriormente, resulta de gran utilidad la información reportada por técnicas computacionales ya que brindan estimaciones cercanas acerca del comportamiento de los asfaltenos. Además, permiten la creación de sinnúmero de sistemas utilizando información de las moléculas tal como las cargas parciales de los átomos.

1.3 Interacciones moleculares en los asfaltenos

Los asfaltenos son reconocidos por su tendencia a la auto-asociación siendo esta la principal causa de los problemas desencadenados por dicha molécula. Por lo anterior, los asfaltenos han sido objeto de múltiples estudios para determinar y entender a qué se debe este comportamiento y cómo evitarlo. Uno de los retos es conocer cuáles son las fuerzas conductoras que inducen a la interacción Asfalteno-Asfalteno, donde la más considerada es la del tipo face-to-face (Interacción π - π). Pero algunos autores además de tener en cuenta dicha fuerza, también consideran que la geometría de borde o la de forma de T (interacción π - σ) y la de desplazamientos π apilados (interacción σ - σ) contribuyen a la agregación [9]

Además de la morfología de los agregados, es de gran interés en la bibliografía el cálculo de la energía de estabilización que representa la energía ganada cuando dos monómeros que no están interactuando (Separación infinita) se reúnen para formar agregados. Este valor es un indicativo de que tan estable puede ser una

configuración y para el caso de los asfaltenos, depende de varios parámetros tales como: La relación hidrógeno-carbono (H/C), aromaticidad, grado de condensación aromática, y el peso molecular. Con lo anterior se puede relacionar que altos valores de energía se presentan con: baja relación hidrógeno-carbono, alta aromaticidad, alto grado de condensación y a un alto peso molecular. Es importante señalar, que en crudos inestables, los agregados de asfalto presentan los valores de energía más alto, lo que indica que éstos agregados son más estables y más difíciles de disociar.

1.4 Programa para el Método de Monte Carlo

El programa utilizado para realizar la simulación molecular es Towhee 7.1.0, que es un código de versión libre, que se basa en el método cuantitativo Monte Carlo el cual trata de imitar, mediante movimientos aleatorios, el comportamiento de sistemas reales. Dicho programa no permite la visualización de las moléculas ni la graficación de los datos de energía, por lo anterior, se hizo uso de otros tales como Gabedit (Visualizador) y xmGrace (Graficador), donde además, gracias al grupo de Súper Computación y Cálculo Científico UIS, se pudo hacer uso del supercomputador que fue una herramienta indispensable para el avance del proyecto. Uno de los datos a ingresar es el denominado Campo de Fuerza cuyo propósito es la modelización de los movimientos de las partículas dentro de un sistema. En general, el campo de fuerza representa la interacción entre dos, tres o cuatro partículas, dichas interacciones se dividen en: las de enlace (Tensión, torsión, flexión o ángulo) y las de no enlace (Energía de Van der Waals y Energía electrostática). El conjunto de parámetros necesarios es dado según el tipo de átomo y enlace que este tenga.

El propósito de este trabajo es, mediante simulación molecular, obtener información acerca del tipo de interacción que existe entre los asfaltenos y las resinas, además de concluir si los asfaltenos tienden a autosociarse o si son más propensos a la formación de agregados con las resinas. Se utilizó el modelo de solvatación implícita con el propósito de crear un medio continuo que representa al

solvente que rodea al complejo Resina-Asfalteno. Es de vital cuidado realizar adecuadamente la simulación molecular, ya que un análisis mal hecho o un código mal elaborado podrían arrojar datos incapaces de simular eventos reales.

1.5 Cálculo de la energía y de la solvatación implícita

La energía total de los agregados de asfaltenos y sus respectivas fracciones moleculares está dada por:

$$E_T = E_{Enlace} + E_{No-enlace} \quad (1)$$

La E_{Enlace} se refiere a los términos de enlace, que relacionan la deformación de ángulos y los cambios de distancia entre los átomos dentro de una molécula, es decir, hace referencia a la longitud de enlace de torsión, ángulo de enlace de torsión, ángulo diedro de torsión y torsión fuera del plano. La $E_{No-enlace}$ trata de la sumatoria de las dos principales energías de interacción no enlazantes que fueron escogidas mediante revisión bibliográfica para éste sistema, ya que proporcionan la mayor cantidad de energía: La energía potencial de van der Waals (E_{vww} , dada por la función de potencial de Buffered) y la energía potencial electrostática (E_e , representada por modelo de cargas parciales atómicas y el potencial de Coulomb).

$$E_{No-enlace}: E_{vww} + E_e$$

Para poder recrear dentro de la simulación un entorno rodeado por un solvente sin necesidad de ingresar gran cantidad de moléculas, se decidió utilizar el concepto de solvatación implícita cuyo fin es envolver a las moléculas dentro de un manto continuo, teniendo en cuenta las propiedades del solvente en el cual ellas se encuentran rodeadas dentro del pozo, para así imitar su presencia. Para esto, se ingresó una parte del código **solvation_style**, que utiliza el campo de fuerza EEF1 para hacer los cálculos correspondientes. El solvente a recrear es el tolueno, escogido por su solubilidad con los asfaltenos, donde su constante dieléctrica es igual a 2.379 a una temperatura de 25°C.

2. METODOLOGÍA

Sobre el siguiente esquema se basará la metodología desarrollada en este trabajo.

Figura 4 Diagrama de metodología



2.1 Selección de las estructuras para el asfalto y la resina.

Los asfaltos extraídos del pozo colombiano sobre el que se realizó el estudio (Castilla) presentan una estructura del tipo continental. Dichas estructuras fueron tomadas del artículo de Lina Navarro [10]. Debido al gran peso molecular de las estructuras reportadas, se decidió adecuar una de ellas con el fin de que dicha propiedad esté dentro del rango establecido. La resina empleada también fue tomada del pozo Castilla

2.2 Optimización de estructuras

Las moléculas de asfalto y resina pertenecen al crudo de Castilla [3]. Inicialmente se debe obtener las conformaciones optimizadas, proceso que se realiza a través del programa Towhee 7.1.0 que utiliza el método Monte Carlo el cual aleatoriza las posiciones de los átomos reportando diferentes configuraciones

que son comparadas energéticamente, donde se escoge la de menor valor. Las condiciones de temperatura y presión fueron 0 K y 1 atm, respectivamente, ya que esto permite que la molécula se encuentre completamente relajada. Además, el medio en el que se encuentran las dos moléculas es en el vacío (Constante dieléctrica igual a uno (1) y la sumatoria de las cargas parciales de los átomos debe ser igual a cero).

2.3 Simulación de moléculas de asfalteno aisladas

Una estructura se considera estable si su energía es baja, por esta razón se hace necesaria la comparación de las energías de las moléculas agregadas junto con sus respectivas fracciones para que de esta manera se pueda visualizar de cuál de las dos formas se obtiene la más mínima energía y por ende la forma más estable. Para esto, se simula la molécula de asfalteno a condiciones del pozo (300 K y 5584 kPa), y se calcula su energía. Se utilizó el método de solvatación implícita para representar la interacción del asfalteno con el resto del crudo; la constante dieléctrica utilizada fue la del tolueno (2,94).

2.4 Simulación de los agregados de Asfaltenos

Con la molécula ya optimizada se procede a ingresar a una caja de simulación cuatro moléculas de asfalteno, con el propósito de comparar y evaluar las energías de estabilización, de interacción y la total. Cuatro simulaciones fueron aplicadas considerando 2, 3, 4 y 5 moléculas respectivamente. El número de moléculas fue escogido por dos razones: La primera ya que con esa cantidad los asfaltenos forman nanoagregados estables y la segunda por el costo computacional. La simulación de estos cuatro sistemas se desarrolló a condiciones de pozo, considerando el resto del crudo como medio continuo (constante dieléctrica del tolueno).

2.5 Simulación de un asfalteno junto con resinas

Según la literatura, las resinas rodean a los asfaltenos en una relación que depende de la aromaticidad de ambas. Es decir, si una molécula de asfalteno posee doce anillos mientras que la resina posee tres anillos, se requeriría de cuatro moléculas de resinas para poder rodear a los asfaltenos. Por lo anterior, se empleó cuatro resinas (Relación de 16/4) y un monómero de asfalteno para analizar las interacciones respectivas. Se utilizó el método de solvatación implícita y las condiciones de pozo nombradas en los anteriores ítems.

2.6 Simulación de agregados de asfaltenos rodeados por resinas

Con el propósito de analizar el comportamiento de agregados de asfaltenos en presencia de resinas, una simulación considerando 2 asfaltenos con 8 resinas y otra simulación considerando 3 asfaltenos con 12 resinas fueron ejecutadas. Las anteriores simulaciones fueron efectuadas en un medio continuo (tolueno) a las condiciones de pozo.

3. RESULTADOS

3.1 Configuración inicial

Las configuraciones de asfalteno y resina obtenidas cumplieron el criterio de menor energía. Para esto se desarrolló una gráfica con los datos reportados durante la simulación, en donde se pudo observar inicialmente una caída exponencial y, después de un rango de valores determinado, una estabilización. Lo anterior es debido a que al comienzo de la simulación, el programa especifica configuraciones aleatorias hasta el punto en donde se estabilizan en un valor de energía bajo, a partir del cual comienza la generación de configuraciones en coordenadas cercanas a ese punto. Esto se puede observar en la Figura 5; el graficador empleado fue xmGrace. Las configuraciones de los puntos de menor energía se pueden observar en la Figura 6.

Figura 5 (a) Gráfica de Energía vs. Ciclos para la molécula de asfalteno. (b) Gráfica de Energía vs. Ciclos para la molécula de resina

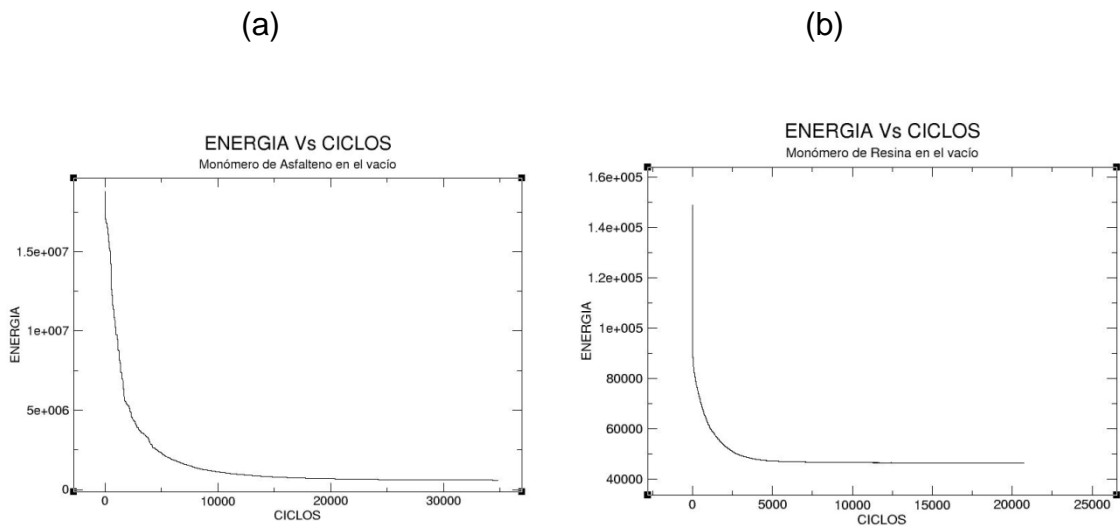
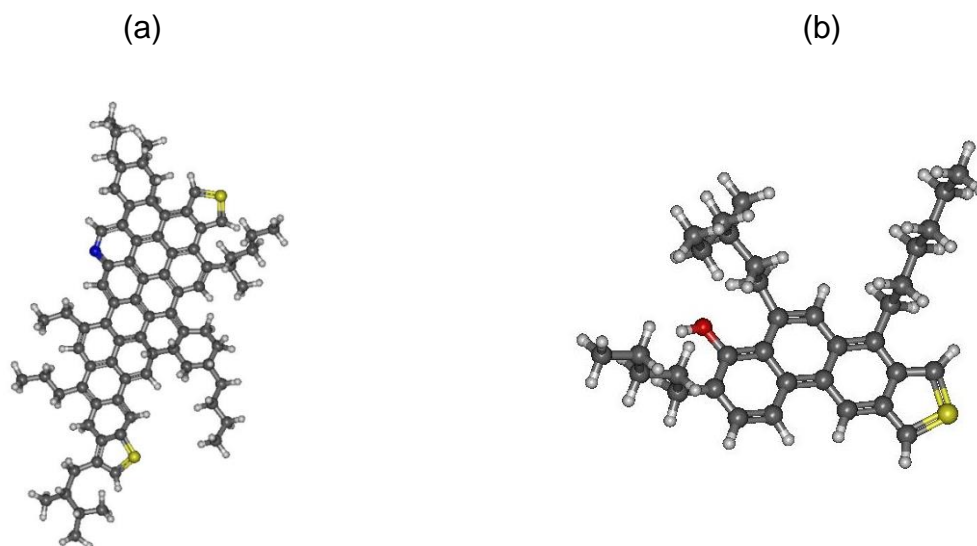


Figura 6 (a) Molécula de asfalto optimizada. (b) Molécula de resina optimizada



3.2 Verificación teórica de la geometría

Para asegurar que las moléculas escogidas son similares con respecto a las reportadas en la literatura se hace necesario realizar comparaciones con algún parámetro, en este caso se escogió la longitud de enlace. Ningún artículo reporta datos acerca de estos valores en moléculas de asfalto y resina, por lo que se decidió fragmentar y tomar las partes más representativas de dichas moléculas para realizar el proceso descrito.

En los anexos C y D se observan los datos obtenidos de las configuraciones escogidas, los datos teóricos tomados de diferentes artículos y el porcentaje de error que mide que tan diferente son estos dos valores.

Los resultados del error en la comparación son bajos y validan las simulaciones; lo anterior a pesar de que los compuestos tomados como referencia de las longitudes experimentales omiten las interacciones intramoleculares presentes en las moléculas de asfalto y resina consideradas. Con esto, las estructuras de dichas moléculas revelan que las interacciones polares o por dipolos inducidos presentan una aporte bajo a la estabilidad molecular.

3.3 Simulación de moléculas de asfalteno y resina en el crudo

Las simulaciones en medio continuo demuestran que la fuerza intermolecular más representativa corresponde a la de van der Waals, seguida por la fuerza de Coulomb con un pequeño aporte que es despreciable con respecto a la energía total. Esto sugiere que los heteroátomos presentes en ambas moléculas no afectan significativamente las interacciones en el sistema. Además, las simulaciones en el vacío, se observa un aumento significativo de las energías, lo cual es un resultado esperado, ya que el propósito de la simulación al vacío era obtener las moléculas más relajadas y por ende con menor energía. En las Figuras 8 y 9 se observan los valores de energía total, de van der Waals y de Coulomb de las moléculas de asfalteno y resina en tolueno junto con el valor de energía total del asfalteno y resina en el vacío.

Figura 7 (a) Gráfica de Energía vs. Ciclos de la molécula de asfalteno en tolueno
(b) Gráfica de Energía vs. Ciclos de la molécula de resina en tolueno

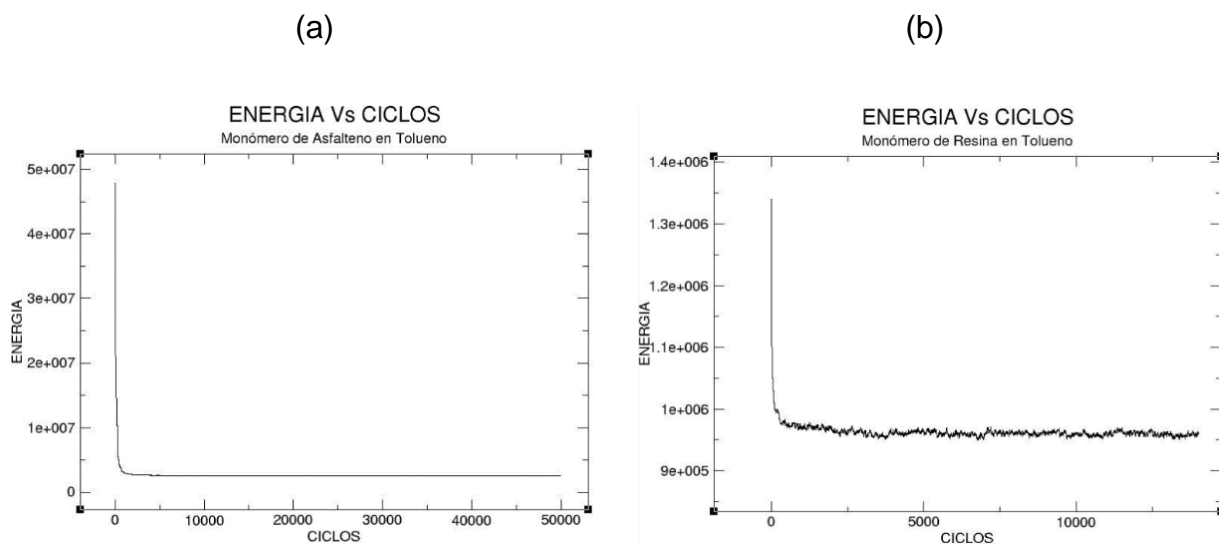
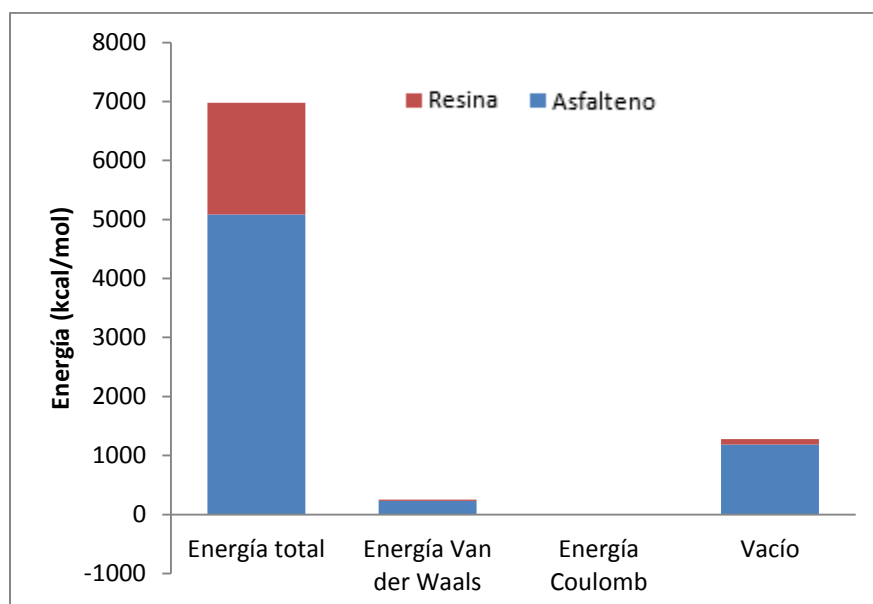


Figura 8. Energías de las moléculas de asfalteno y de resina en el crudo y en el vacío.



3.4 Agregados de asfaltenos

La estabilidad de los agregados se obtiene mediante la comparación de las energías con las energías de las respectivas moléculas aisladas. Por lo anterior, los agregados con 2, 3, 4 y 5 moléculas de asfalteno fueron simulados para obtener el valor de energía de interacción. En las figuras 10, 11, 12 y 13 se observan las configuraciones más óptimas obtenidas para los agregados de asfalteno. Los agregados de 2 y 3 asfaltenos (Figuras 10 y 11) presentan una configuración del tipo *face to face* (interacción π - π) que concuerda con lo presentado en la literatura [11]. Para las estructuras conformadas por cuatro y cinco moléculas, se observan dos tipos de configuraciones, la de tipo *face to face* (interacción π - π) y la de forma de T (interacción σ - π).

Figura 9 (a) Gráfica de energía vs. Ciclos para dos moléculas de asfalteno. (b) Estructura más óptima para dos moléculas de asfalteno

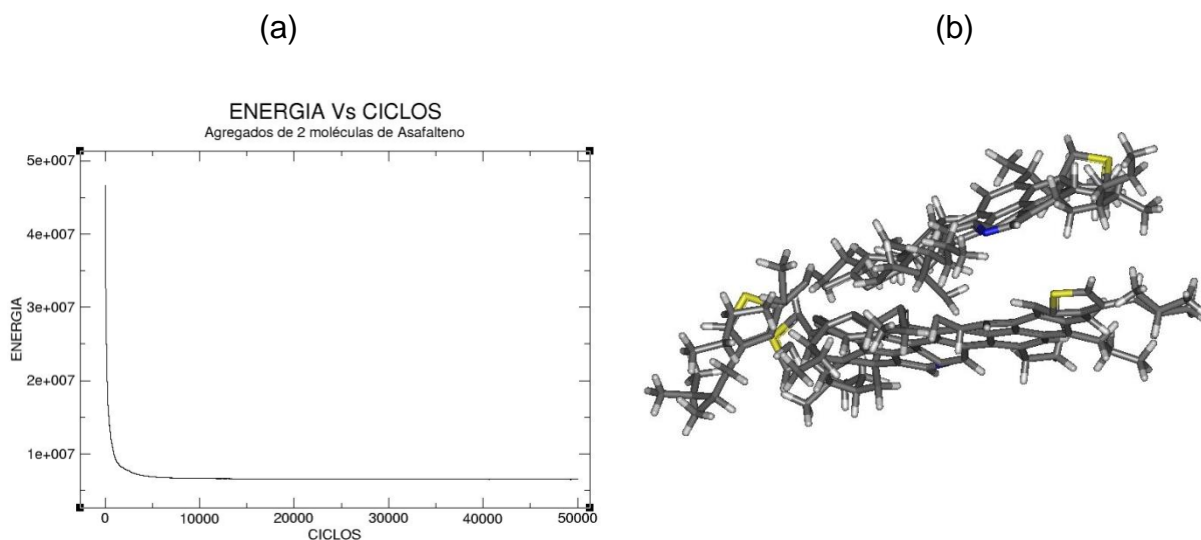


Figura 10 (a) Gráfica de energia vs. Ciclos para tres moléculas de asfalteno. (b) Estructura más óptima para tres moléculas de asfalteno

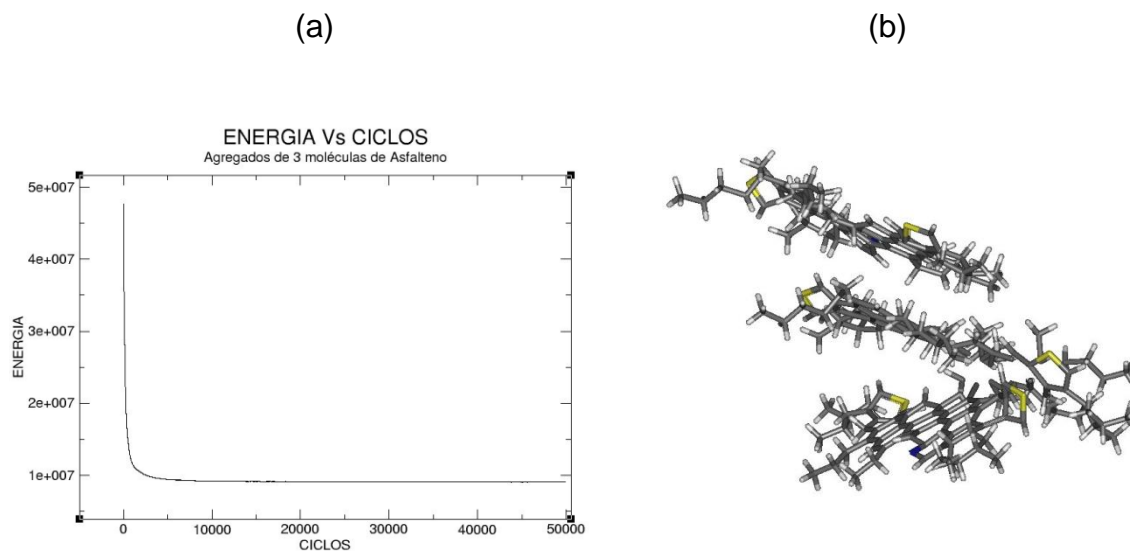


Figura 11 (a) Gráfica de energía vs. Ciclos para cuatro moléculas de asfalteno. (b) Estructura más óptima para cuatro moléculas de asfalteno

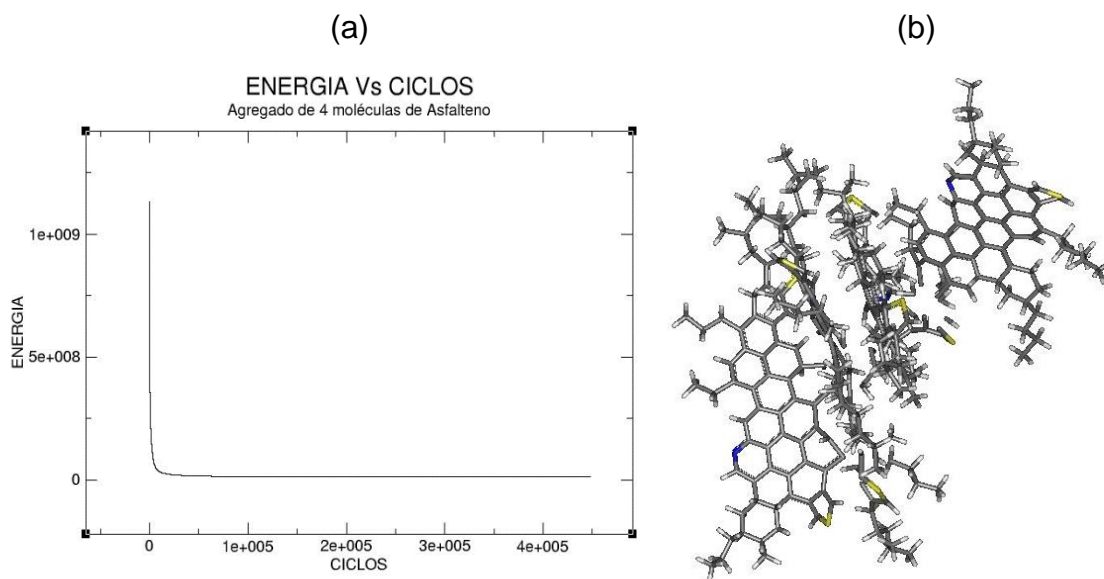


Figura 12 (a) Gráfica de energía vs. Ciclos para cinco moléculas de asfalteno. (b) Estructura más óptima para cuatro moléculas de asfalteno

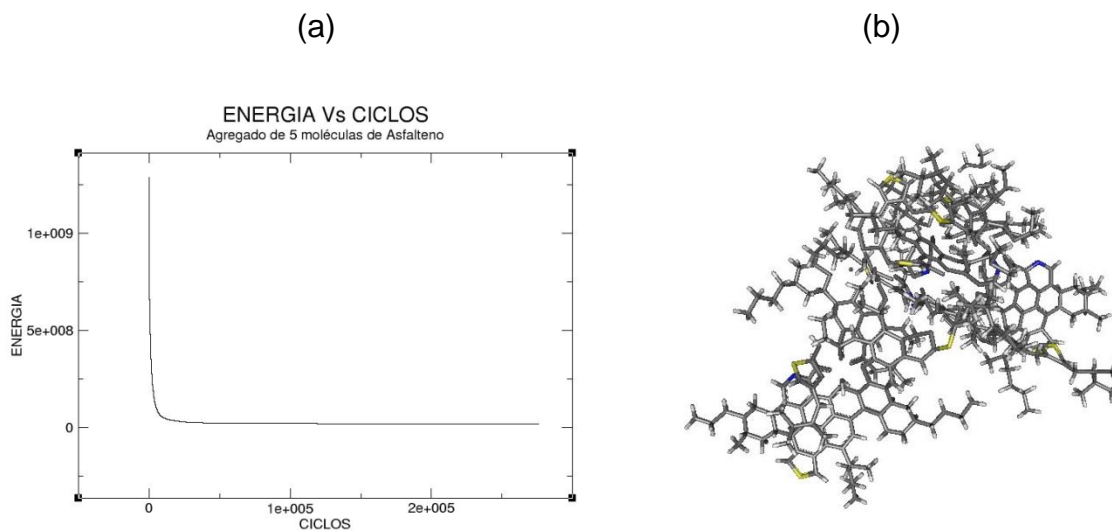
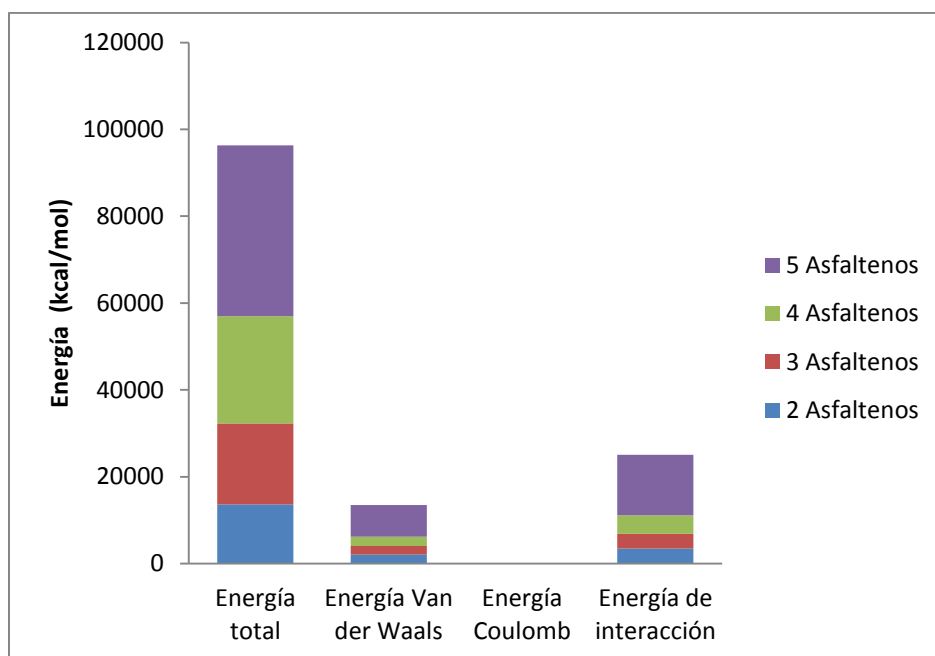


Figura 13 Energía total, de Van der Waals, de Coulomb y de Interacción para dos, tres, cuatro y cinco moléculas



De acuerdo a los datos reportados por las simulaciones, la energía intermolecular más representativa para todas las configuraciones fue la de van der Waals, mientras que la energía tipo Coulomb resultó prácticamente despreciable (Figura 13). En la Figura 13 se observa un incremento en la energía con el aumento en la cantidad de moléculas de asfalteno en el agregado; los valores de la energía de interacción resultaron positivos, lo cual indica que los agregados solvatados son inestables debido a la contribución entálpica. Para la formación del agregado en solución, la contribución entrópica debe sobrepasar la contribución entálpica y por lo tanto el medio debería disminuir su entropía ocasionando la precipitación del agregado [11]. Lo anterior sugiere que la precipitación de asfaltenos (según la estructura analizada) en un medio como tolueno (en ausencia de resinas) se efectúa por acción entrópica. La referencia 12 reporta una simulación considerando dos tipos de asfaltenos (continental y archipiélago) para los cuales se obtienen agregados estables debido a la contribución entálpica [12]. El resultado de estos autores es contradictorio respecto a lo obtenido en el presente

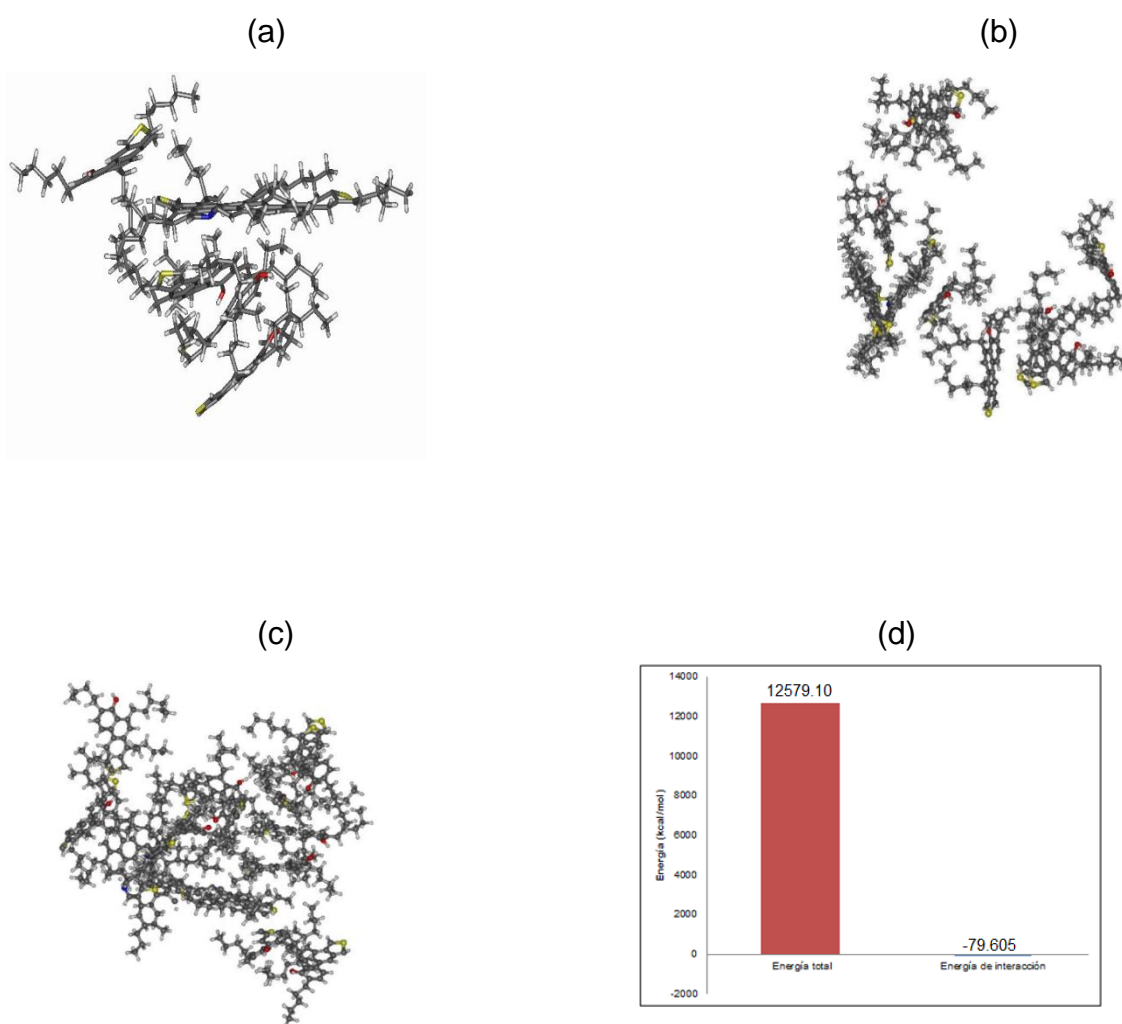
trabajo, sin embargo, es importante considerar que la naturaleza de los sistemas analizados es diferente (sistema monodisperso) y las ramificaciones presentes en las moléculas puede conducir a que los agregados en solución no sean favorables desde el punto de vista de la entalpía.

3.5 Sistema Asfalteno-Resina

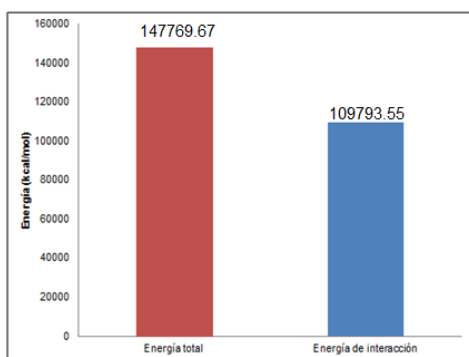
La figura 14 muestra los sistemas conformados por asfaltenos y resinas. El primer sistema está constituido por un asfalteno y cuatro resinas y según la gráfica de energía, la interacción reporta un valor negativo para esta configuración, lo que indica una estabilidad del agregado en el medio debido al aporte entálpico. Lo anterior se debe a la presencia de las resinas, con lo que se infiere que dichas estructuras estabilizan la molécula de asfalteno. La morfología obtenida muestra un comportamiento de adsorción, donde las moléculas de resina posan sobre la molécula de asfalteno en los sitios activos de este, conformando una configuración de tipo micela, donde el núcleo, que es el asfalteno, está rodeado por resinas.

Los otros sistemas, conformados primero por dos asfaltenos y ocho resinas, y segundo, por tres asfaltenos y doce resinas, presentan una energía de interacción positiva, que refleja la inestabilidad de dichas configuraciones debido al aporte de la entalpía de los complejos. Esto es coherente con lo obtenido en los agregados de asfaltenos, ya que la estructura de tipo continental no presenta un comportamiento autosociativo en un sistema monodisperso por lo que la presencia de más de una configuración aumenta considerablemente la energía del sistema.

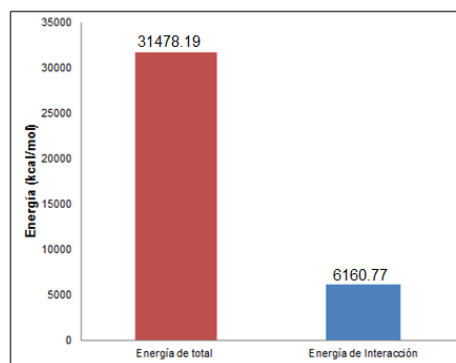
Figura 14 (a) Configuración optimizada para sistema de un asfalteno con cuatro resinas (b) Configuración optimizada para sistema de dos asfalteno rodeados por doce ocho (c) Configuración optimizada para sistema de tres asfalteno rodeados por doce resinas (d) Gráfica de energía total de sistema 1 Asfalteno- 4 Resinas (e) Gráfica de energía total de sistema 2 Asfaltenos-8 Resinas. (f) Gráfica de energía total de sistema 3 Asfaltenos-12 Resinas.



(e)



(f)



4. CONCLUSIONES

- Las configuraciones obtenidas para las moléculas de asfalto y resina en el vacío desarrolladas en Towhee mediante el campo de fuerza MMFF94 registran valores de longitudes de enlace similares a los reportados con otros campos, como Compass y OPLS-aa, lo que valida los resultados alcanzados en el presente trabajo.
- Los agregados de asfaltos presentaron inestabilidad, con lo cual la estructura de asfalto considerada no tiende a autoasociarse debido a la contribución entálpica desfavorable, presumiblemente debido a la repulsión estérica producida por las ramificaciones; lo anterior concuerda con lo reportado en la literatura [13].
- Según la simulación de los sistemas asfalto-resinas, los asfaltos son estabilizados por las resinas dentro del crudo cuando estas están presentes en mayor proporción; la proporción debe ser superior a 1:4 cuando hay más de un asfalto en el agregado. La morfología obtenida sugiere un modelo de surfactante micelar.

5. RECOMENDACIONES

- Realizar simulaciones considerando sistemas polidispersos (Diferentes estructuras de asfaltenos) y analizar su comportamiento dentro del crudo y rodeado por resinas.
- Analizar y determinar cuantitativamente el aporte que realiza la entropía sobre la agregación de asfaltenos y la formación de complejos de asfaltenos-resinas.

CITAS BIBLIGRÁFICAS

- [1] AKBARZADEH K. Los asfaltenos: Problemáticos pero ricos en potencia. Oilfield review. 24-47, 2007.
- [2] TORRES C. Asphaltenes pipeline cleanout: A horizontal challenge for coiled tubing. SPE International. 2005.
- [3] SEDGHI M. Effect of Asphaltenes structure on association and aggregation using molecular dynamics. The journal of physical chemistry. 2013.
- [4] MULLINS O. Advances in Asphaltene Science and the Yen–Mullins Model. Energy&Fuels, 2012.
- [5] MOHAMMAD T. Understanding the polydisperse behavior of asphaltenes during precipitation, Elsevier. 206-217, 2014.
- [6] DURAND E. Effect of Chemical Composition on Asphaltenes Aggregation, 1051-1062, 2009.
- [7] RIGBY D., LEBLANC B., YIANNOURAKOU M. Sensitivity of the aggregation behavior of asphaltenes to molecular weight and structure using molecular dynamics. Molecular Simulation. Vol. 40,2014
- [8] MASOUMEH M. TAHEREH A, The influence of asphaltene-resin molecular interactions on the colloidal stability of crude oil, Elsevier. 262-271, 2016.
- [9] PACHECO J., ZARAGOZA I, Asphaltene Aggregation under Vacuum at Different Temperatures by Molecular Dynamics, Energy&Fuels,1343-1355 2003.
- [10] NAVARRO L. ALVAREZ M. Separación y caracterización de resinas y asfaltenos provenientes del crudo castilla. Evaluación de su interacción molecular.Ciencia, Tecnología y Futuro, Vol. 2 , 2004

- [11] DIALLO M. Thermodynamic properties of asphaltenes: a predictive approach based on computer assisted structure elucidation and atomistic simulations. Elsevier, 2000.
- [12] MURGICH J, Molecular Recognition and Molecular Mechanics of Micelles of Some Model Asphaltenes and Resins, Energy&Fuels ,68-76, 1995.
- [13] LEÓN BARRENECHE J. Aggregation study of asphaltenes from colombian Castilla crude oil using molecular simulation. Revista Facultad de Ingeniería, Universidad de Antioquia , 25-31, 2015.

BIBLIOGRAFÍA

AGUIAR J. Study of the interaction between asphaltenes and resins by microcalorimetry and ultraviolet–visible spectroscopy. Elsevier, 462-469, 2015.

AKBARZADEH, K. Los asfaltenos: Problemáticos pero ricos en potencial. Oilfield Review, United States of America, 24-47, 2007.

TORRES C. Asphaltenes pipeline cleanout: A horizontal challenge for coiled tubing. Conferencia y exhibición sobre tubería flexible de las SPE/ICoTA, Texas . 2005.

EMMANUELLE D, et al. Effect of Chemical Composition on Asphaltenes Aggregation, 1051-1062, 2009

PACHECO-SÁNCHEZ J. Asphaltene Aggregation under Vacuum at Different Temperatures by Molecular Dynamics. Energy&Fuels, 2003

LEÓN-BARRENECHE J. Aggregation study of asphaltenes from colombian Castilla crude oil using molecular simulation. Revista Facultad de Ingeniería, Universidad de Antioquia . 2015.

MURGICH J. Molecular Recognition and Molecular Mechanics of Micelles of Some Model Asphaltenes and Resins. Energy&Fuels. 1995.

MASOUMEH M., TAHEREH A. The influence of asphaltene-resin molecular interactions on the colloidal stability of crude oil. Elsevier, 262-271, 2016

DIALLO M. Thermodynamic properties of asphaltenes: a predictive approach based on computer assisted structure elucidation and atomistic simulations. Elsevier, 2000.

NAVARRO L., ALVAREZ M. Separación y caracterización de resinas y asfaltenos provenientes del crudo castilla. Evaluación de su interacción molecular. Ciencia, Tecnología y Futuro, Vol. 2, 2004

MULLINS O. Advances in Asphaltene Science and the Yen–Mullins Model. energy&fuels, 2012.

PEVNEVA G. Influence of Resins and Asphaltenes on Thermal Transformations of Hydrocarbons of Paraffin-Base Heavy Crude Oil. Petroleum Chemistry, 690-696, 2015

UNGERER P., RIGBY D. Sensitivity of the aggregation behavior of asphaltenes to molecular weight and structure using molecular dynamics. Molecular Simulation, Vol 40, 2014

SEDGHI M. Effect of Asphaltenes structure on association and aggregation using molecular dynamics. The journal of physical chemistry, 2013.

Tavakkoli M. Understanding the polydisperse behavior of asphaltenes during precipitation. Elsevier, 206-217, 2014.

ANEXO A TOWHEE_INPUT DEL ASFALTENO

Código contenido en la carpeta principal de Towhee (Towhee_input), el cual puede ser modificado según las variables especificadas del sistema.

inputformat	backupfreq
'Towhee'	100
random_number_generator	runoutput
'RANLUX'	'full'
random_luxlevel	pdb_output_freq
3	5000000
random_seed	pressurefreq
12345	100
ensemble	trmaxdispfreq
'npt'	100
temperature	volmaxdispfreq
1.0d0	100
pressure	potentialstyle
101.3250d0	'internal'
nmolty	ffnumber
1	1
nmolectyp	ff_filename
1	/usr/local/towhee_ff/towhee_ff_
numboxes	MMFF94
1	classical_potential
stepstyle	'Buffered 14-7'
'cycles'	classical_mixrule
nstep	'MMFF'
5000000	ltailc
controlstyle	.false.
'manual'	rmin
printfreq	0.10d0
10	rcut
blocksize	40.0d0
500	rcutin
moviefreq	35.0d0
10	electrostatic_form

'coulomb'	pmall
coulombstyle	0.0d0
'ewald_fixed_cutoff'	pmtraat
ewald_prec	0.10d0
1d-5	pmtamt
rselect	1.0d0
30	rmtraa
dielect	0.5d0
1.0d0	tatraa
solvation_style	0.5d0
'none'	pmtracm
limit	0.10d0
.true.	pmtcmt
initboxtype	1.0d0
'dimensions'	rmtrac
initstyle	0.5d0
'coords'	tatrac
initlattice	0.5d0
'simple cubic'	pmrotate
initmol	1.0d0
1	pmromt
inix iniy iniz	1.0d0
1 1 1	rmrot
hmatrix	0.05d0
80.0 0.0 0.0	tarot
0.0 80.0 0.0	0.5d0
0.0 0.0 80.0	cbmc_setting_style
pmvol	'default ideal'
0.01	#Asphaltenes
pmvlpr	input_style
1.0d0	'advanced connectivity map'
rmvol	nunit
10.0d0	167
tavol	nmaxcbmc
0.5d0	167
pmcb	lpdbnames
0.01d0	F
pmcbmt	forcefield
1.0d0	'MMFF94'

charge_assignment	4 'any'
'manual'	unit ntype qqatom
improper_assignment	6 HC 0.05d0
'3-bond: single improper'	vibration
match_style	1
'MMFF checkdone'	1 'any'
unit ntype qqatom	unit ntype qqatom
1 C5 -0.07d0	7 CB -0.06d0
vibration	vibration
3	3
2 'any'	9 'any'
5 'any'	12 'any'
6 'any'	16 'any'
unit ntype qqatom	unit ntype qqatom
2 CB -0.07d0	8 HC 0.05d0
vibration	vibration
3	1
1 'any'	10 'any'
3 'any'	unit ntype qqatom
133 'any'	9 CB -0.06d0
unit ntype qqatom	vibration
3 CB -0.07d0	3
vibration	7 'any'
3	10 'any'
2 'any'	17 'any'
4 'any'	unit ntype qqatom
12 'any'	10 CB -0.06d0
unit ntype qqatom	vibration
4 C5 -0.06d0	3
vibration	4 'any'
3	8 'any'
3 'any'	9 'any'
5 'any'	unit ntype qqatom
10 'any'	11 HC 0.05d0
unit ntype qqatom	vibration
5 STHI -0.35d0	1
vibration	12 'any'
2	unit ntype qqatom
1 'any'	12 CB -0.06d0

vibration	unit ntype qqatom
4	18 HC 0.05d0
3 'any'	vibration
7 'any'	1
11 'any'	19 'any'
13 'any'	unit ntype qqatom
unit ntype qqatom	19 CB -0.03d0
13 HC 0.05d0	vibration
vibration	3
1	17 'any'
12 'any'	18 'any'
unit ntype qqatom	20 'any'
14 CB -0.06d0	unit ntype qqatom
vibration	20 CB 0.0d0
3	vibration
15 'any'	4
17 'any'	19 'any'
22 'any'	21 'any'
unit ntype qqatom	23 'any'
15 CB -0.06d0	42 'any'
vibration	unit ntype qqatom
3	21 CB 0.02d0
14 'any'	vibration
16 'any'	3
25 'any'	20 'any'
unit ntype qqatom	22 'any'
16 CB -0.06d0	28 'any'
vibration	unit ntype qqatom
3	22 CB 0.02d0
7 'any'	vibration
15 'any'	3
158 'any'	14 'any'
unit ntype qqatom	21 'any'
17 CB -0.06d0	27 'any'
vibration	unit ntype qqatom
3	23 HC 0.06d0
9 'any'	vibration
14 'any'	1
19 'any'	20 'any'

ANEXO B. TOWHEE_INPUT DE LA RESINA

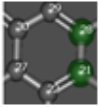
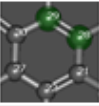
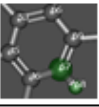
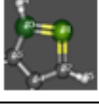
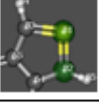
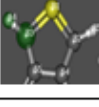
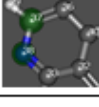
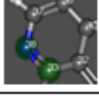
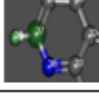
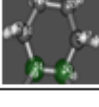
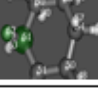
Código contenido en la carpeta principal de Towhee (Towhee_input), el cual puede ser modificado según las variables especificadas del sistema.

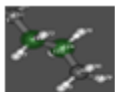
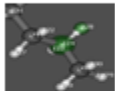
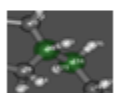

inputformat	'full'
'Towhee'	pdb_output_freq
random_number_generator	5000000
'RANLUX'	pressurefreq
random_luxlevel	100
3	trmaxdispfreq
random_seed	1000
12345	volmaxdispfreq
ensemble	1000
'npt'	potentialstyle
temperature	'internal'
1.0d0	ffnumber
pressure	1
101.325d0	ff_filename
nmolty	/usr/local/towhee_ff/towhee_ff_
1	MMFF94
nmolectyp	classical_potential
1	'Buffered 14-7'
numboxes	classical_mixrule
1	'MMFF'
stepstyle	ltailc
'cycles'	.false.
nstep	rmin
5000000	1.0d0
controlstyle	rcut
'manual'	25.0d0
printfreq	rcutin
100	20.0d0
blocksize	electrostatic_form
600	'coulomb'
moviefreq	coulombstyle
30000	'ewald fixed cutoff'
backupfreq	ewald_prec
1000	1d-5
runoutput	rselect

29	rmtraa
dielect	0.5d0
1.0d0	tatraa
solvation_style	0.5d0
'none'	pmtracm
limit	0.70d0
.true.	pmtcmt
initboxtype	1.0d0
'dimensions'	rmtrac
initstyle	0.5d0
'coords'	tatrac
initlattice	0.5d0
'simple cubic'	pmrotate
initmol	1.0d0
1	pmromt
inix iniy iniz	1.0d0
1 1 1	rmrot
hmatrix	0.05d0
60.0d0 0.0d0 0.0d0	tarot
0.0d0 60.0d0 0.0d0	0.5d0
0.0d0 0.0d0 60.0d0	cbmc_setting_style
pmvol	'default ideal'
0.01	#RESINA
pmvlpr	input_style
1.0d0	'advanced connectivity map'
rmvol	nunit
10.0d0	82
taval	nmaxcbmc
0.5d0	82
pmcb	lpdbnames
0.10d0	F
pmcbmt	forcefield
1.0d0	'MMFF94'
pmall	charge_assignment
0.0d0	'manual'
pmtraat	improper_assignment
0.21d0	'3-bond: single improper'
pmtamt	match_style
1.0d0	'MMFF checkdown'

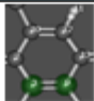
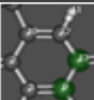
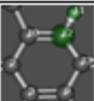
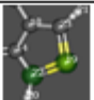
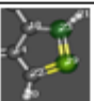
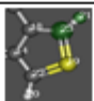
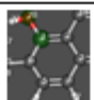
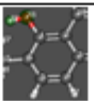
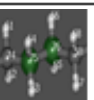
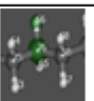

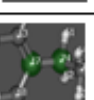
unit ntype charge	1 'any'
1 CB 0.0d0	5 'any'
vibration	55 'any'
3	unit ntype charge
2 'any'	7 HC 0.06d0
6 'any'	vibration
78 'any'	1
unit ntype charge	4 'any'
2 CB 0.0d0	unit ntype charge
vibration	8 HC 0.06d0
3	vibration
1 'any'	1
3 'any'	5 'any'
10 'any'	unit ntype charge
unit ntype charge	9 CB 0.0d0
3 CB 0.0d0	vibration
vibration	3
3	3 'any'
2 'any'	13 'any'
4 'any'	15 'any'
9 'any'	unit ntype charge
unit ntype charge	10 CB -0.06d0
4 CB -0.06d0	vibration
vibration	3
3	2 'any'
3 'any'	12 'any'
5 'any'	40 'any'
7 'any'	unit ntype charge
unit ntype charge	11 HC 0.0d0
5 CB -0,06d0	vibration
vibration	1
3	12 'any'
4 'any'	unit ntype charge
6 'any'	12 CB -0.06d0
8 'any'	vibration
unit ntype charge	3
6 CB -0.06d0	10 'any'
vibration	11 'any'
3	13 'any'

ANEXO C. LONGITUDES DE ENLACE MEDIDAS Y REPORTADAS EN ARTÍCULOS PARA LA ESTRUCTURA DE LA MOLÉCULA DE ASFALTENO

ESTRUCTURA	ENLACE	DATO MEDIDO(Å)	DATO TEÓRICO (Å)	٪ ERROR
	C-C (Anillo aromático)	1,42	1,421	0,07
	C=C (Anillo aromático)	1,42	1,43	0,70
	C-H (Anillo aromático)	1,06	1,08	1,55
	C-S	1,68	1,71	1,75
	C-S	1,68	1,71	1,87
	C-H	1,08	1,08	0,19
	N-C	1,33	1,34	0,45
	N=C	1,39	1,39	0,36
	C-H	1,09	1,08	0,56
	C-C (Ciclo hexano)	1,44	1,52	5,00
	C-H (Ciclo hexano)	1,09	1,09	0,27

	C-C (n-alcano)	1,52	1,53	0,72
	C-H (n-alcano)	1,10	1,12	2,06
	C-C (Enlace del C del n-alcano con el C del ciclo hexano)	1,53	1,53	0,07
	C-H (enlace del ultimo C-H en la cadena n-alcano)	1,09	1,09	0,55

ANEXO D. LONGITUDES DE ENLACE MEDIDAS Y REPORTADAS EN ARTÍCULOS PARA LA ESTRUCTURA DE LA MOLÉCULA DE RESINA

ESTRUCTURA	ENLACE	DATO MEDIDO(Å)	DATO TEÓRICO (Å)	± ERROR
	C-C (Anillo aromático)	1,43	1,42	0,92
	C-C (Anillo aromático)	1,43	1,43	0,13
	C-H (Anillo aromático)	1,08	1,08	0,06
	C-S	1,71	1,71	0,16
	C-S	1,71	1,71	0,12
	C-H	1,08	1,08	0,09
	C-O	1,38	1,36	1,25
	O-H	0,97	0,96	1,37
	C-C (n-alcano)	1,52	1,53	0,67
	C-H (n-alcano)	1,10	1,12	1,78
	C-C (Enlace del C del n-alcano con benceno)	1,53	1,53	0,04
	C-H (enlace del ultimo C-H en la cadena n-alcano)	1,09	1,09	0,60