Asfaltenos: Moléculas,Coloides y Conglomerados

Escuela Temática de Coque de Petróleo

FACYT Universidad de Carabobo
12-13 de Junio 2014

Profesor: Sócrates Acevedo
Universidad Central de Venezuela

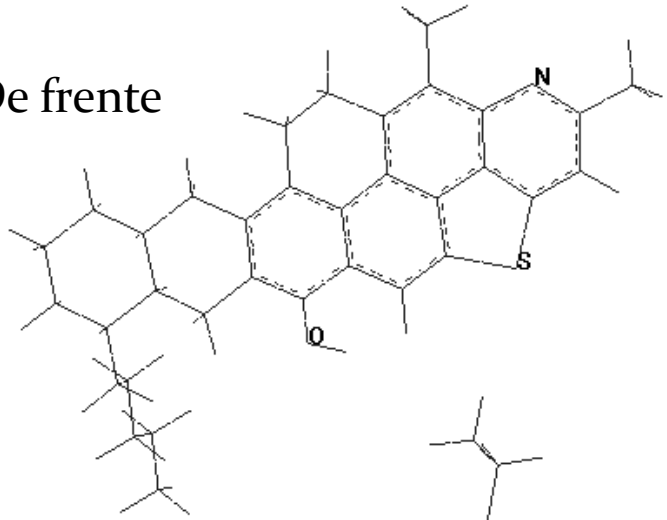
Lineamientos y Alcance de la Charla

- Asfaltenos y materiales relacionados
- Bosquejo pictórico de moléculas, coloides y conglomerados
- Estructura y estabilidad de coloides y conglomerados
- A1, A2, CA : Separación y Propiedades
- Parámetro de Solubilidad: Definición, Relevancia y Método
- CF MET: Coloides: Componente principal
- Agregación: Resultados y Modelos Matemáticos
- HP GPC ICP MM: Petroporfirinas de VO y Níquel; coloides
- conglomerados
- Reconocimientos

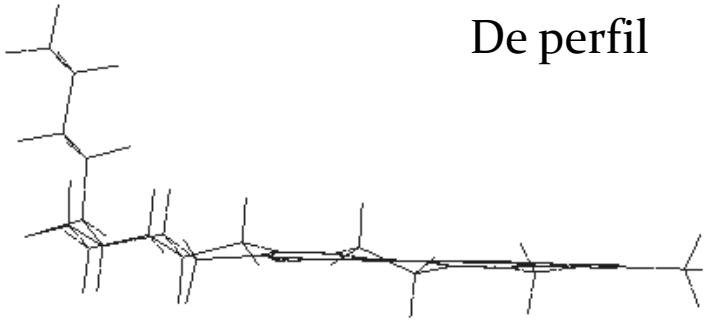
Introducción

Modelo Molecular de una Estructura Supuesta de Asfaltenos Construida Usando Mecánica Molecular y un Mínimo de Información Experimental

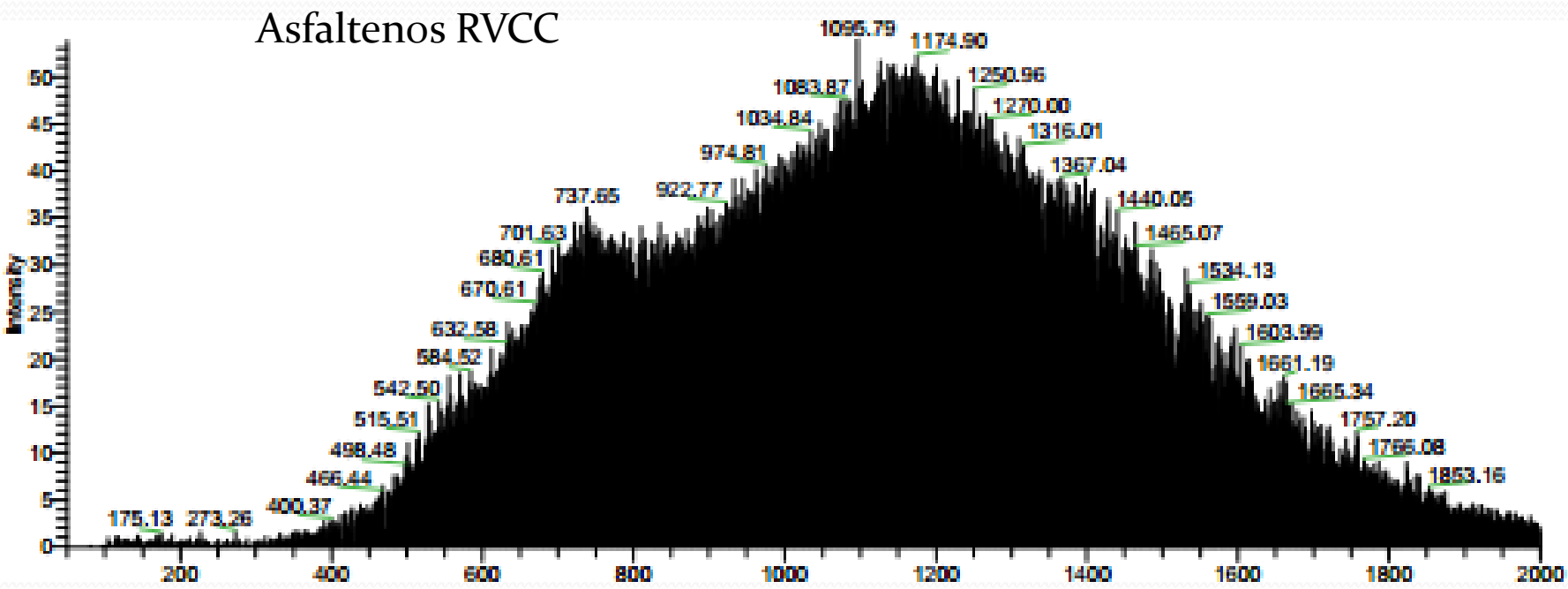
De frente



De perfil

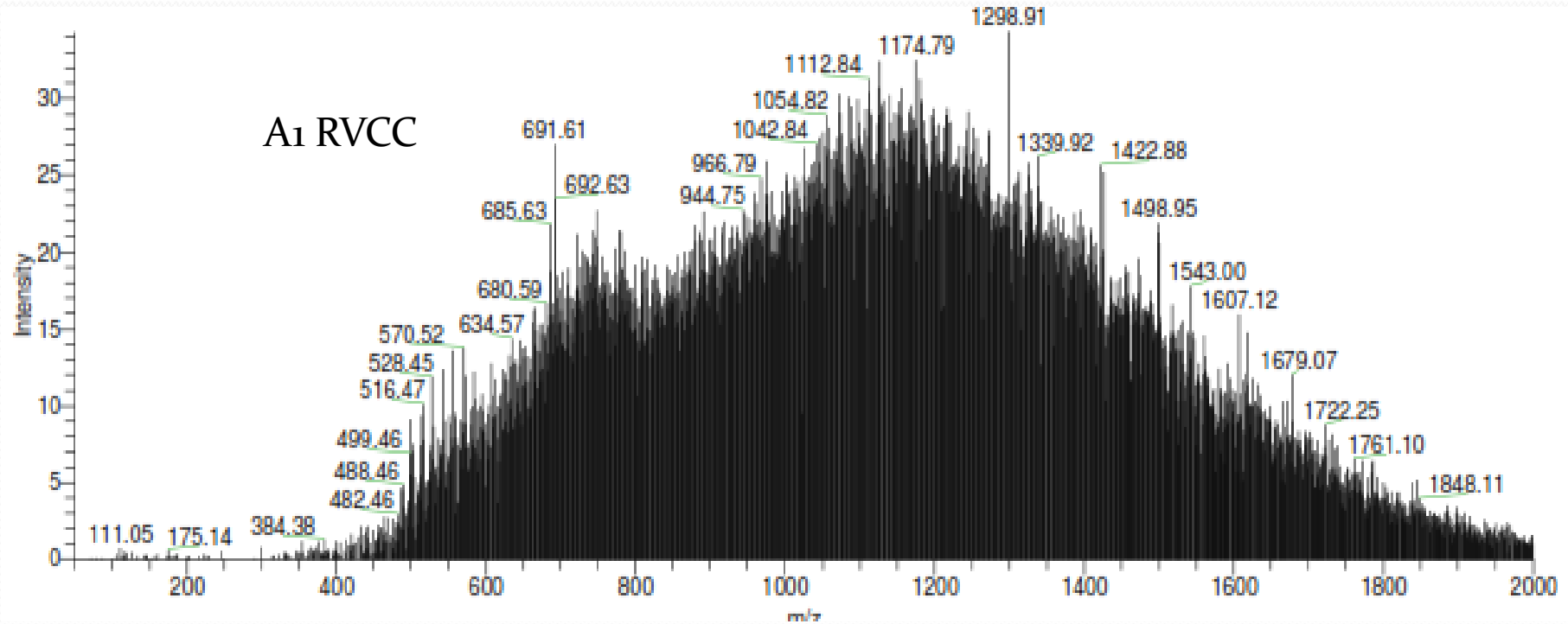


Introducción



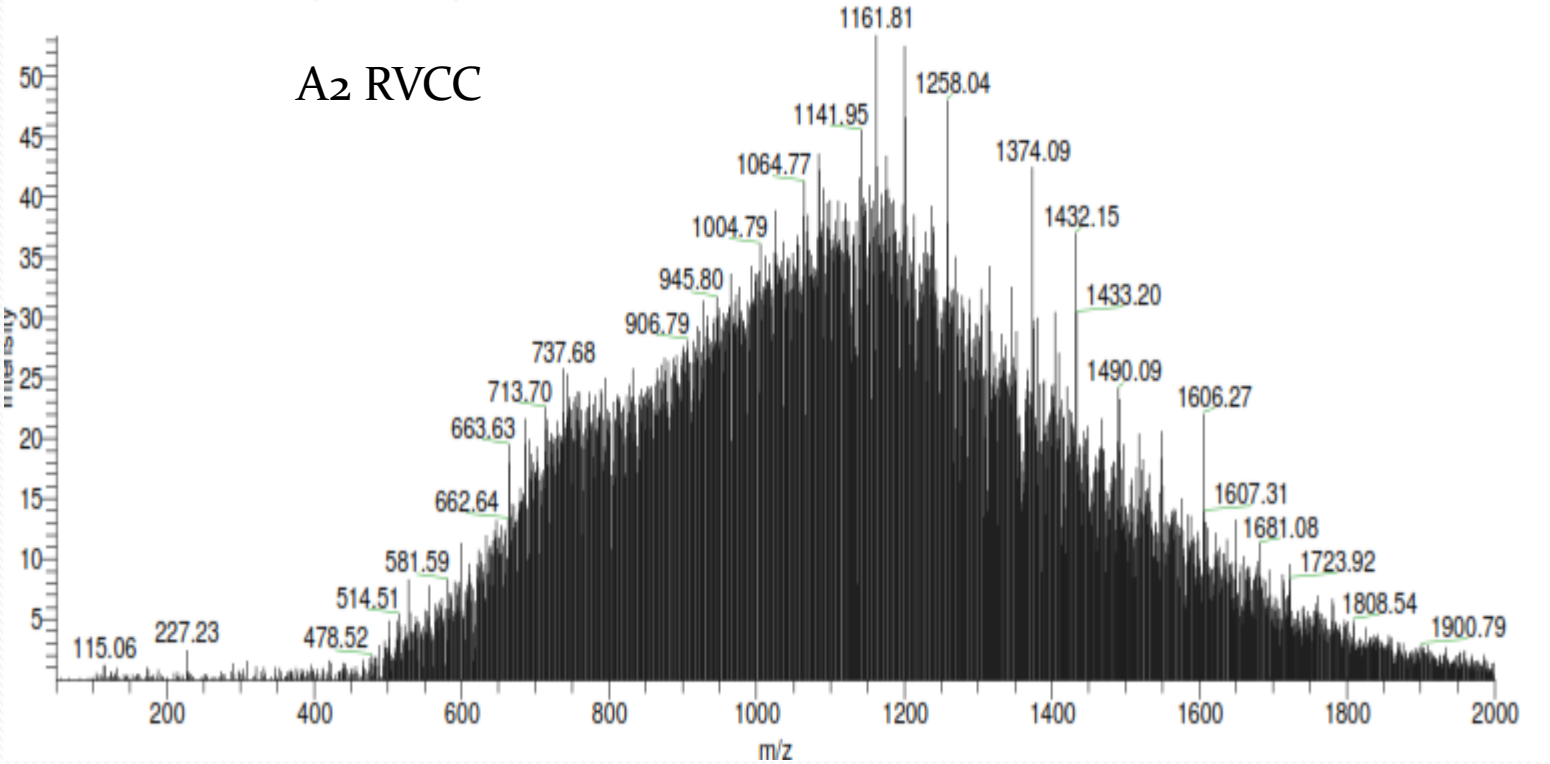
Distribución de masas molares de una mezcla de asfaltenos provenientes de un RV del crudo xp de Carabobo. La mezcla contiene millares de componentes con máximo cercano a 1174 Da.

Introducción



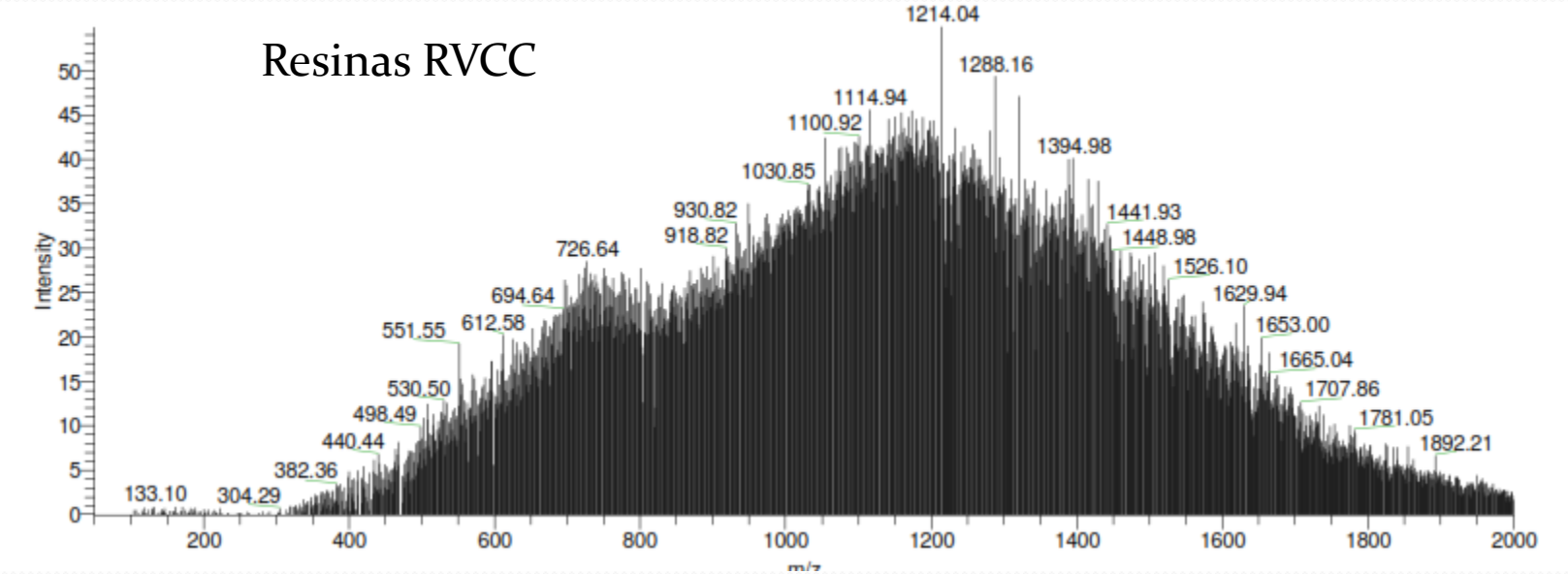
Distribución de masas molares de la subfracción A1 de asfaltenos provenientes de un RV del crudo xp de Carabobo. La mezcla contiene millares de componentes con un máximo cercano a 1170 Da.

Introducción



Distribución de masas molares de la subfracción A2 de asfaltenos provenientes de un RV del crudo xp de Carabobo. La mezcla contiene millares de componentes con un máximo cercano a 1160 Da.

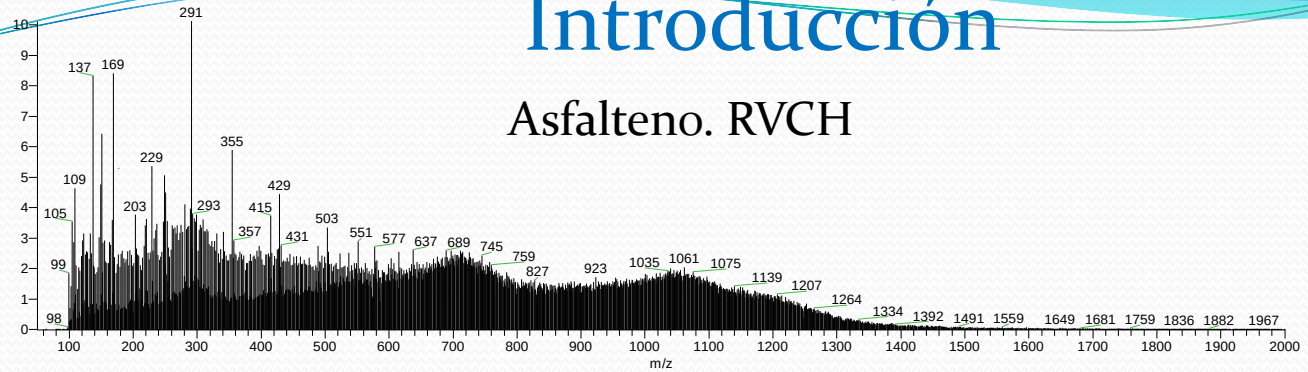
Introducción



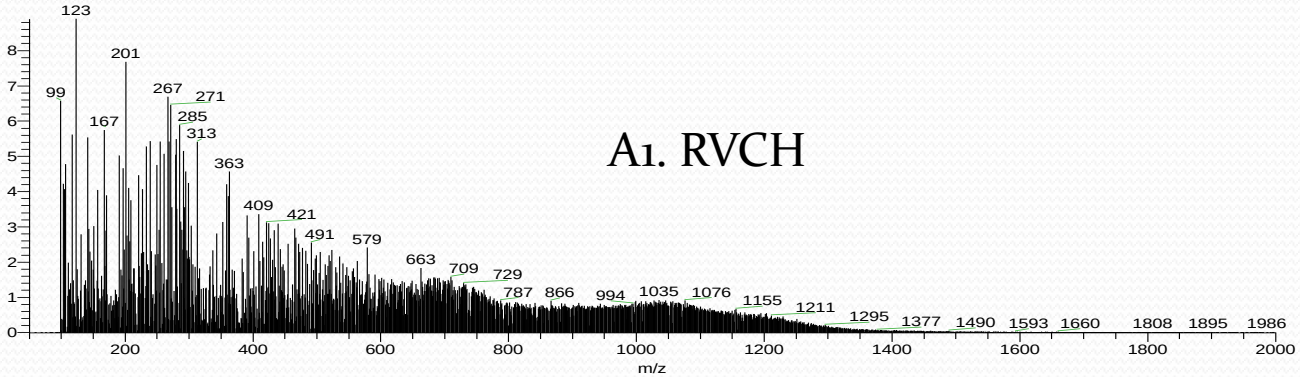
Distribución de masas molares de las resinas provenientes de un RV del crudo xp de Carabobo. La mezcla contiene millares de componentes con un máximo cercano a 1200 Da.

Introducción

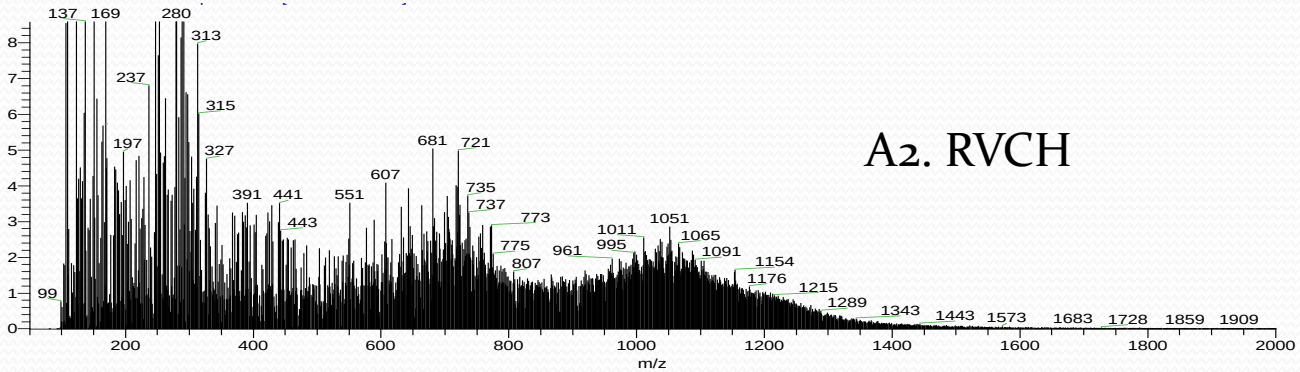
Asfalteno. RVCH



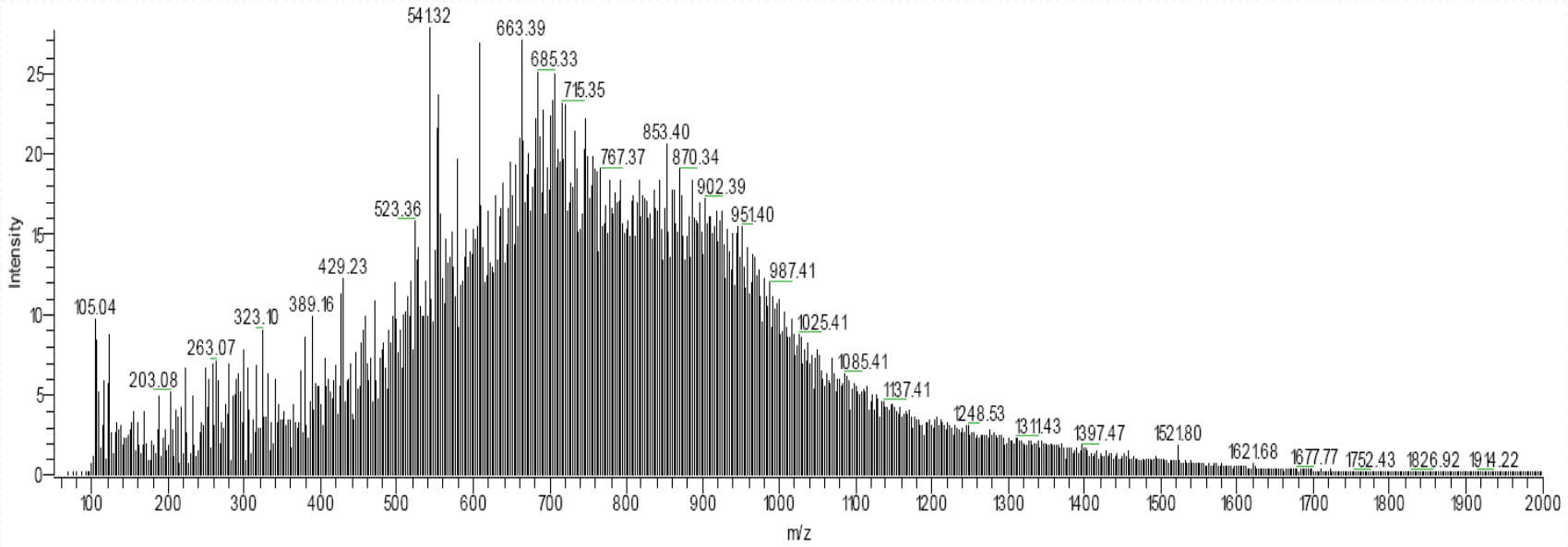
A1. RVCH



A2. RVCH

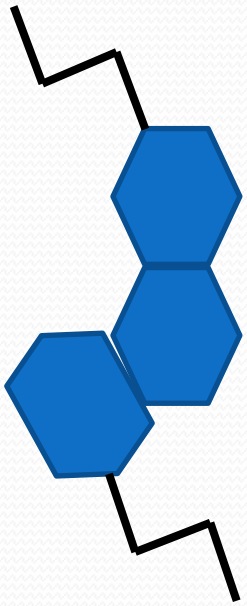


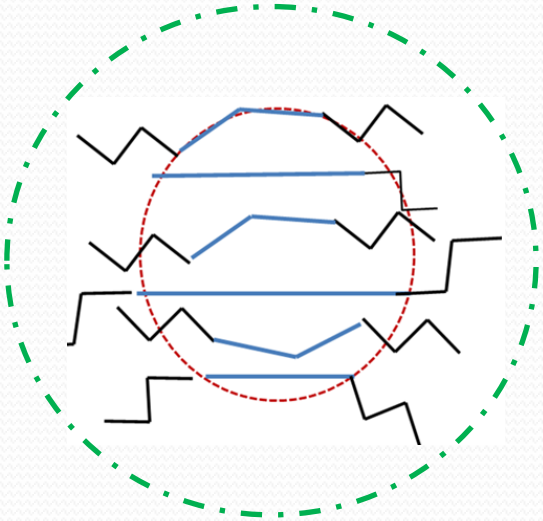
Introducción

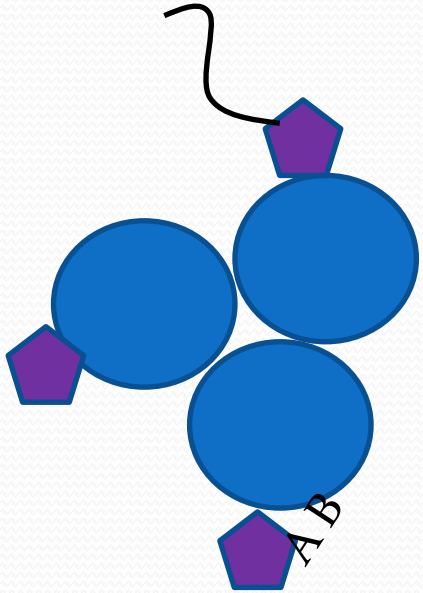


Espectro de masas de los CA obtenidos de un RVCH con máximo cercano a 660 Da

Moléculas, Coloides y Conglomerados
Caricaturas

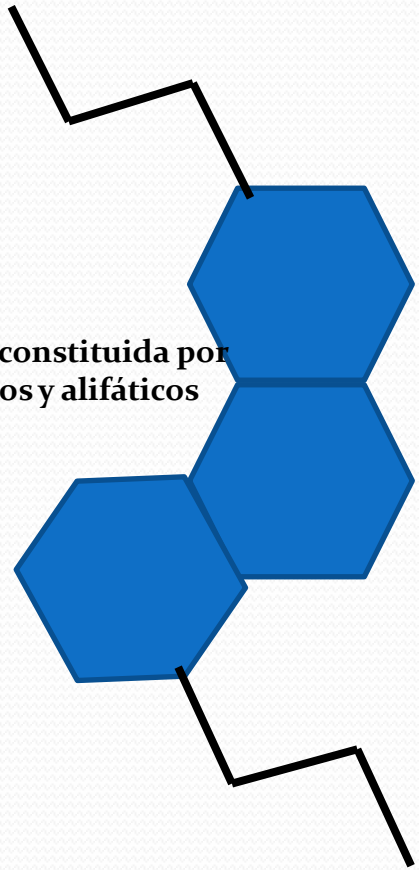






Moléculas, Coloides y Conglomerados Caricaturas

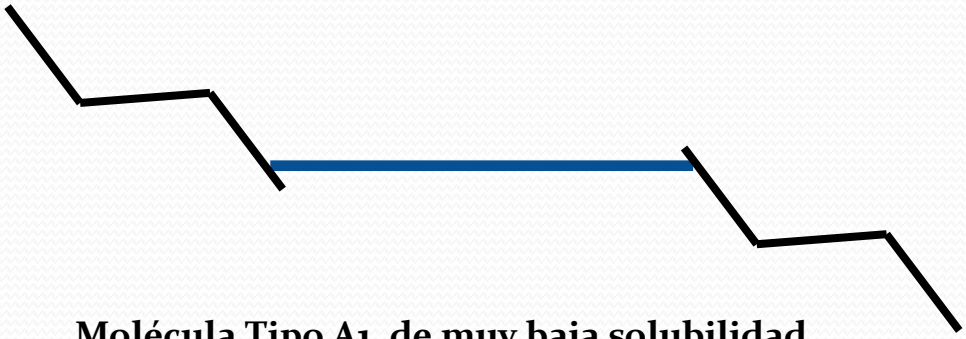
Cadenas alifáticas



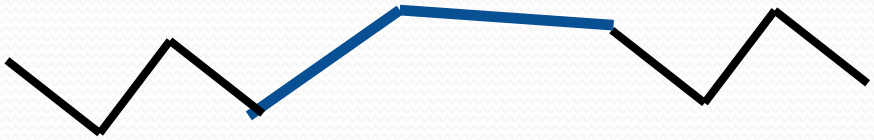
Sección Rígida constituida por ciclos aromáticos y alifáticos

Cadenas alifáticas

Modelos Moleculares de Asfaltenos



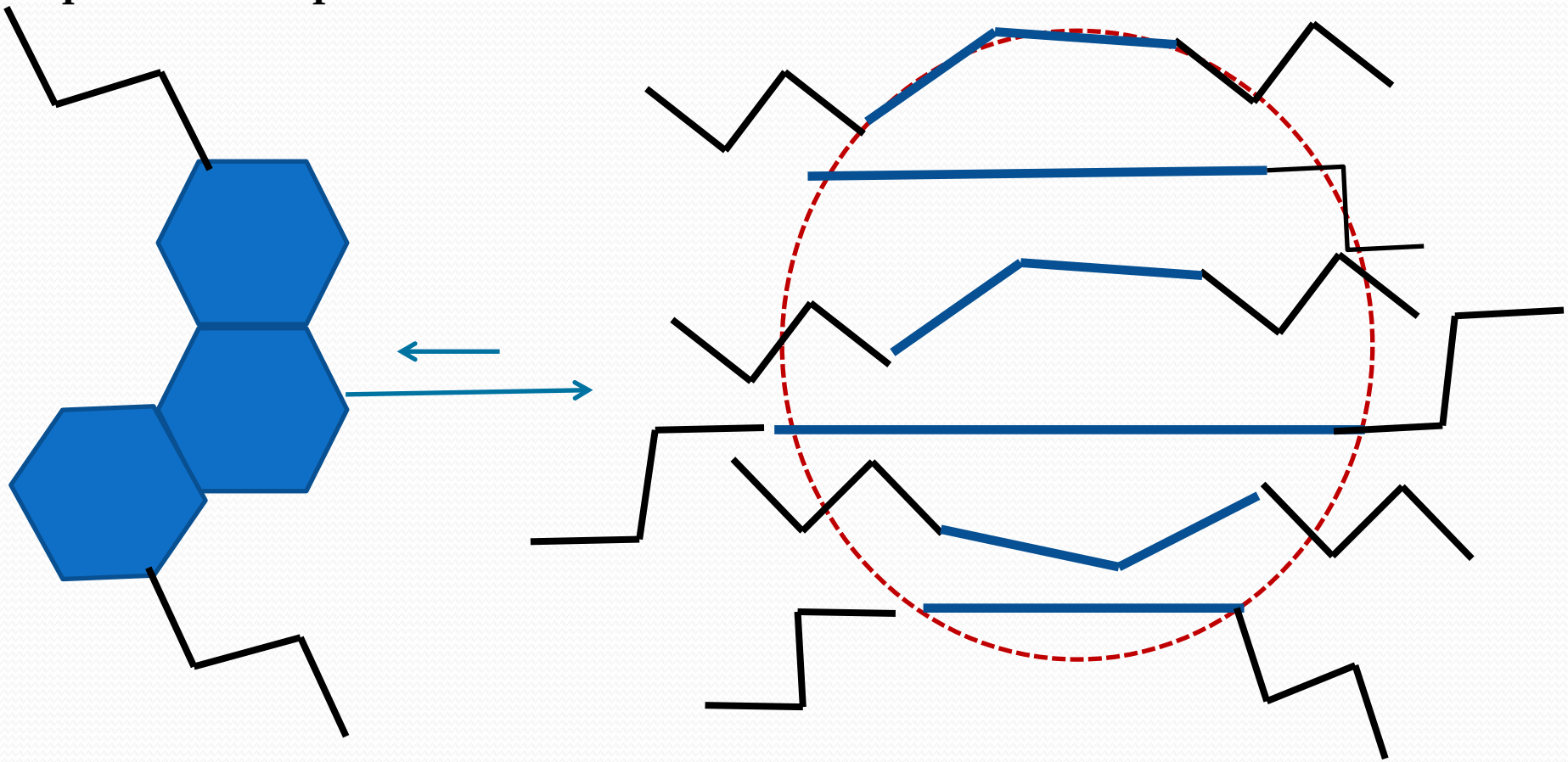
Molécula Tipo A1, de muy baja solubilidad responsable de la formación de agregados insolubles en el crudo y otros medios



Molécula Tipo A2, de alta solubilidad responsable de la formación de agregados solubles en el crudo y otros medios

Moléculas, Coloides y Conglomerados
Caricaturas

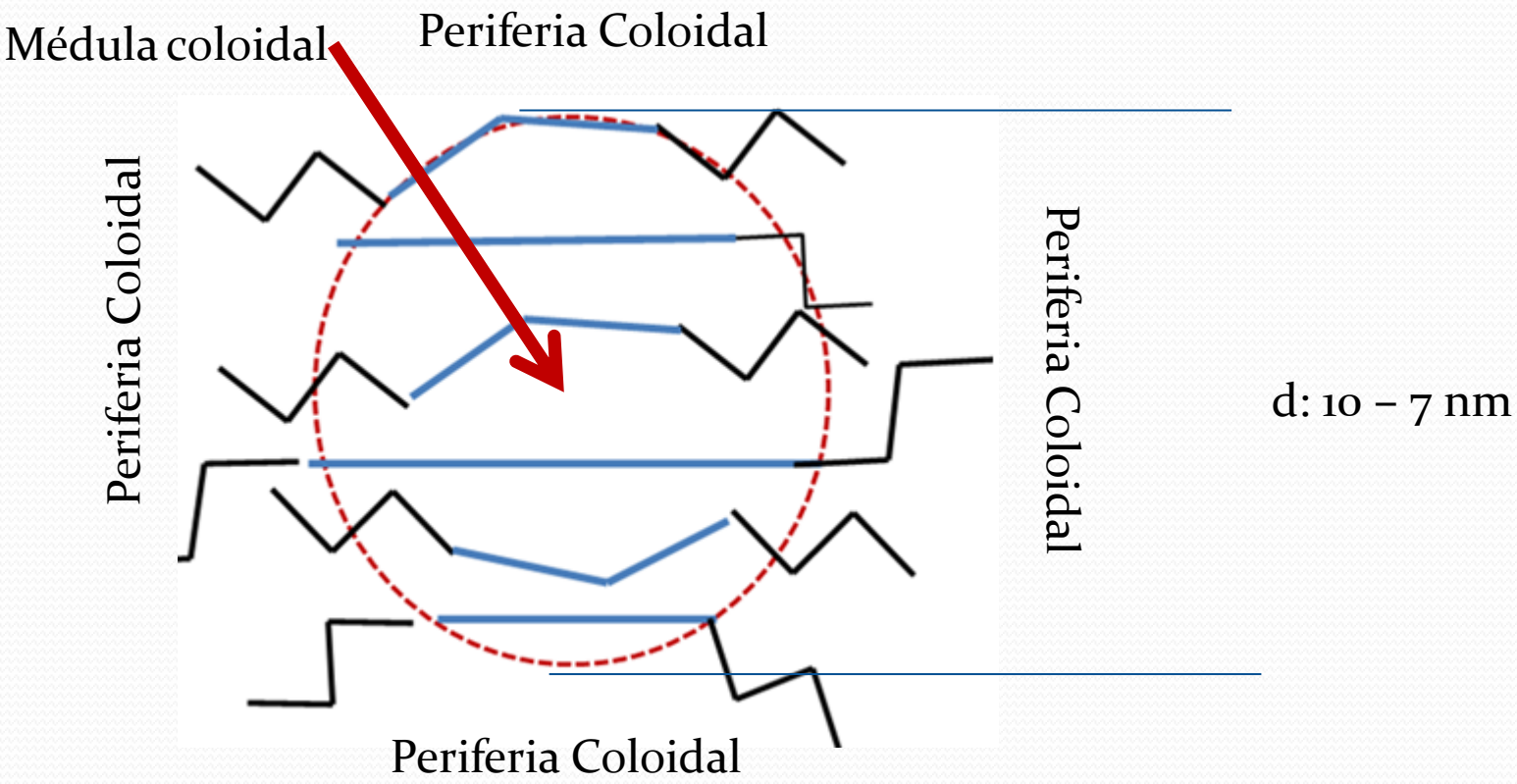
En el crudo la partícula coloidal se forma a partir de moléculas mediante equilibrios desplazados hacia el coloide



Modelo Molecular

Modelo Partícula Coloidal

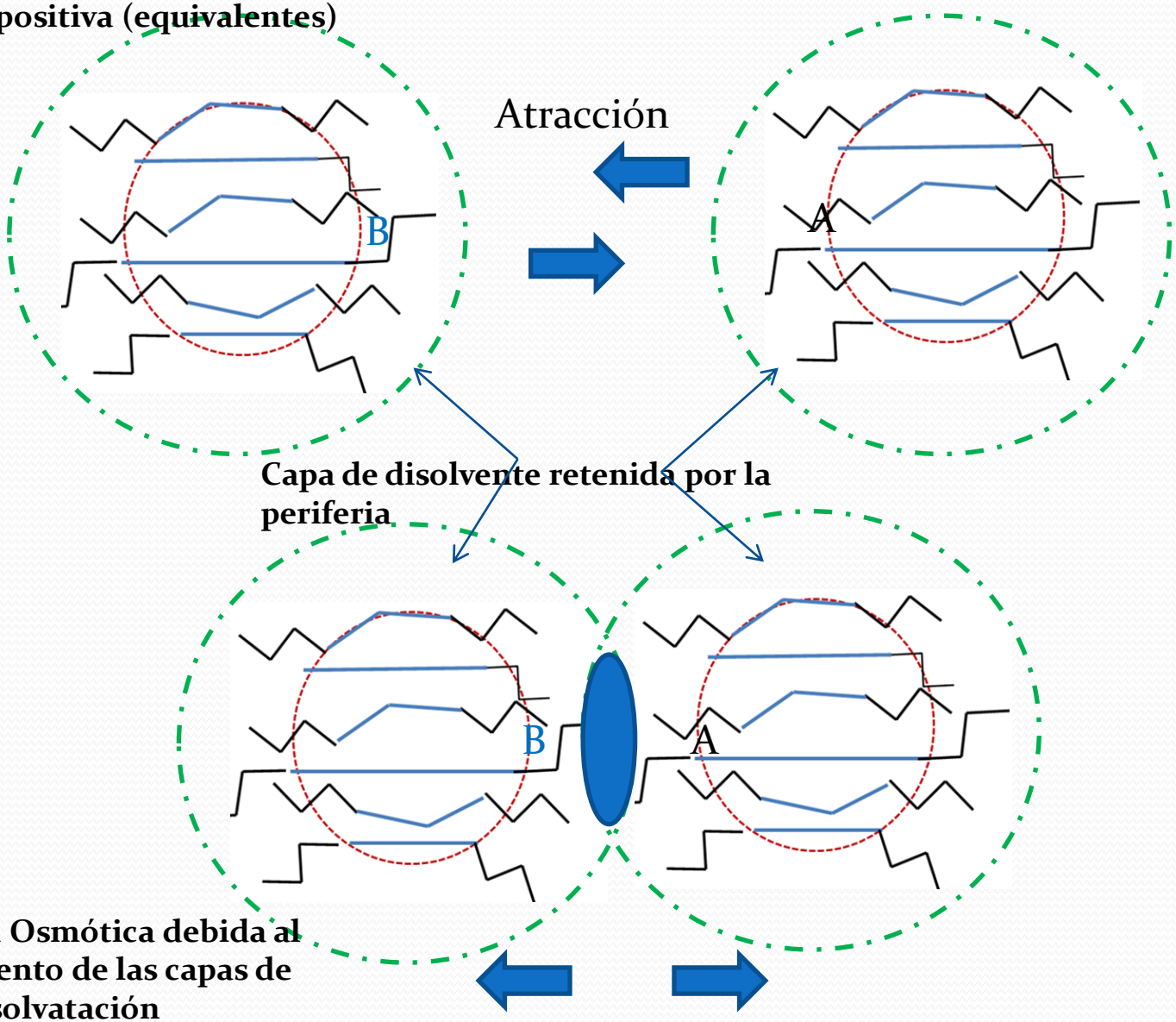
Moléculas, Coloides y Conglomerados Caricaturas



Periferia penetrada por el medio (crudo o disolvente) permite la disolución del coloide, gracias a las cadenas alifáticas y a la presencia de MTA2

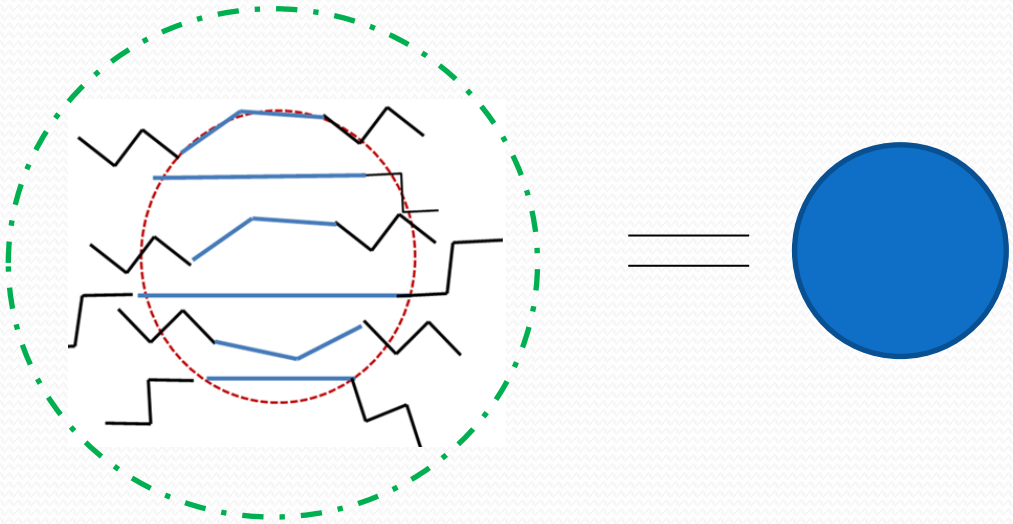
Moléculas, Coloides y Conglomerados Caricaturas

Atracción entre sitios básicos y ácidos ó entre sitios de carga parciales negativa y positiva (equivalentes)

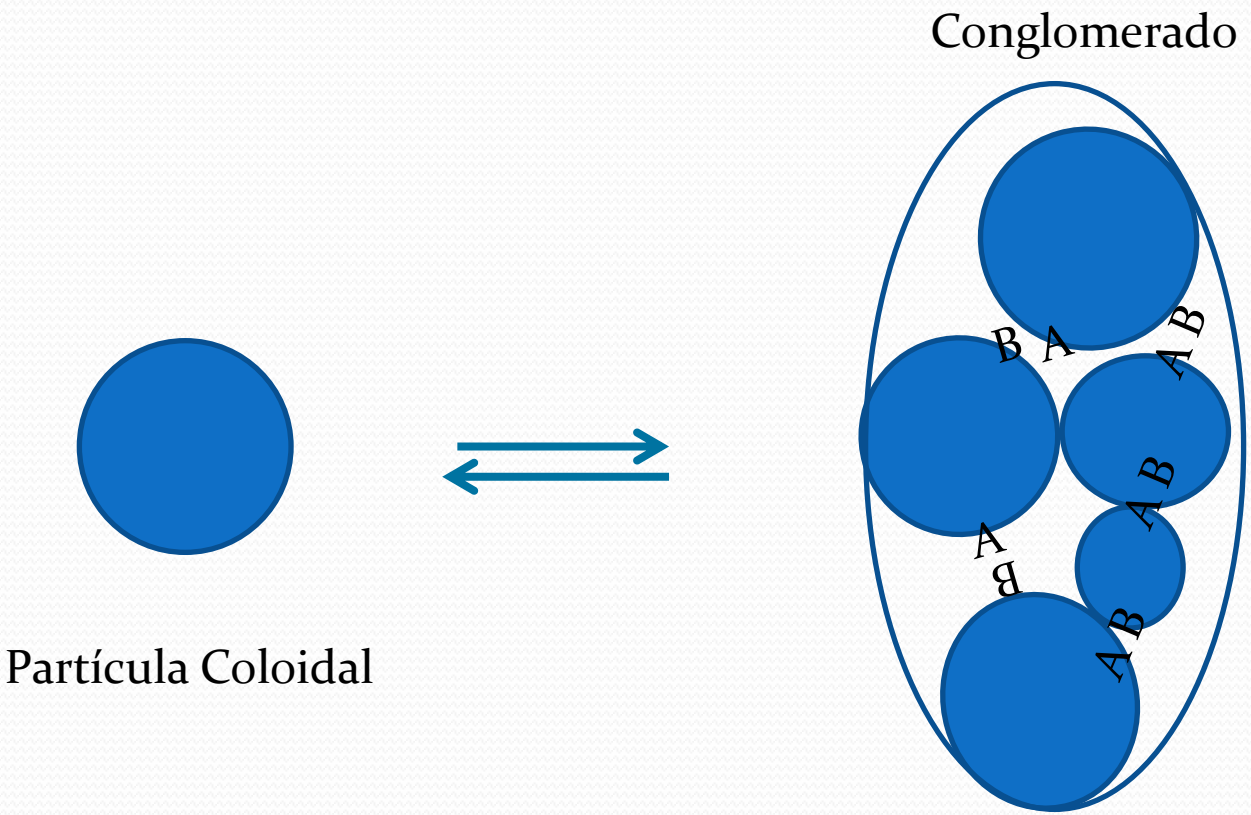


Repulsión Osmótica debida al solapamiento de las capas de solvatación

Moléculas, Coloides y Conglomerados Caricaturas



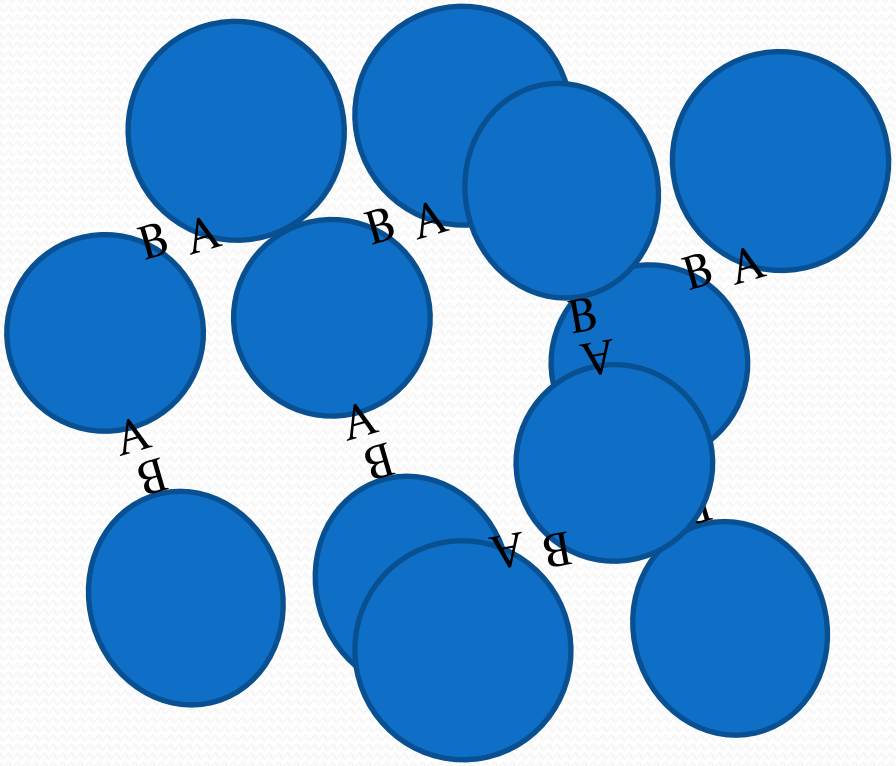
Moléculas, Coloides y Conglomerados Caricaturas



Cuando la atracción supera la repulsión, las PC se agregan y forman conglomerados que retienen gran parte del medio

Moléculas, Coloides y Conglomerados Caricaturas

$$V\left(\delta_M - c\right)^2 > RT; c = \delta_{Asf}$$



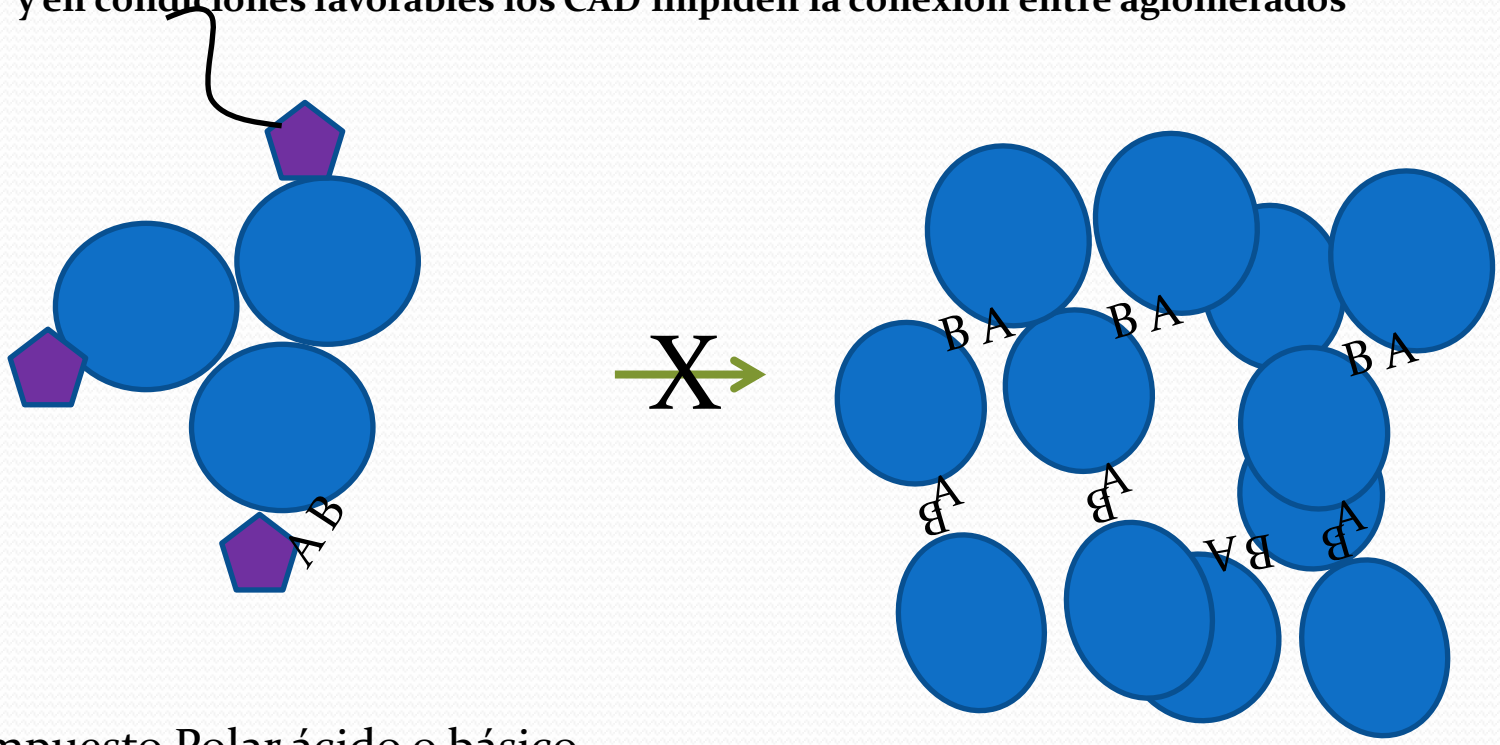
Sí las condiciones del medio no favorecen la dispersión el conglomerado coagula, y el material asfáltico se separa del crudo

Moléculas, Coloides y Conglomerados Caricaturas

¿Qué impide o propicia la floculación?

Moléculas, Coloides y Conglomerados
Caricaturas

Mediante el bloqueo de los sitios A y B en la periferia y en condiciones favorables los CAD impiden la conexión entre aglomerados

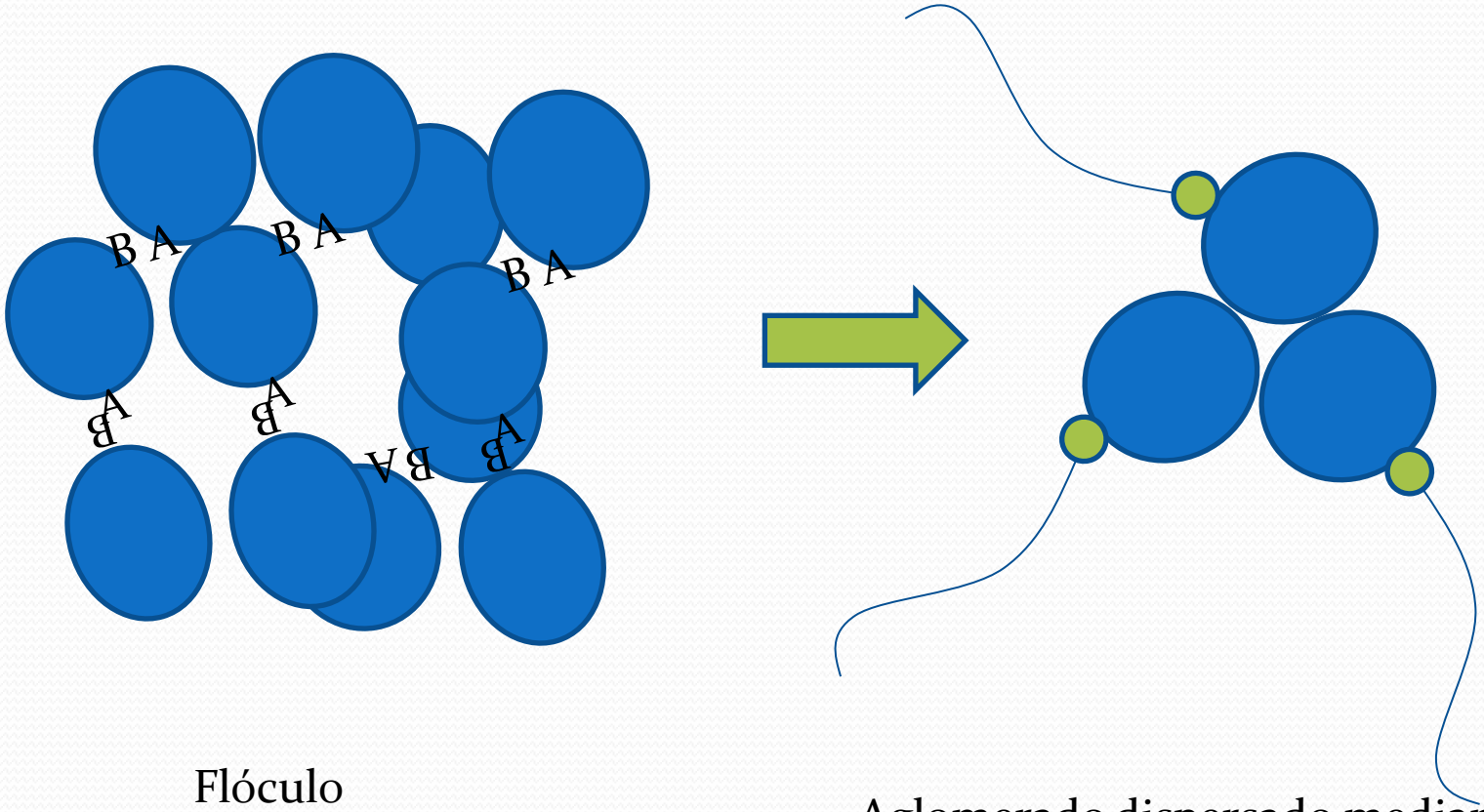


Compuesto Polar ácido o básico llamado CAD o compuesto atrapado Dispersante. También: SN

Los CAD forman parte de un grupo más general, conocido como compuestos atrapados . Su solubilidad en heptano es variable y son una parte minoritaria de la composición de los asfaltenos

Moléculas, Coloides y Conglomerados
Caricaturas

Surfactantes sintéticos comerciales

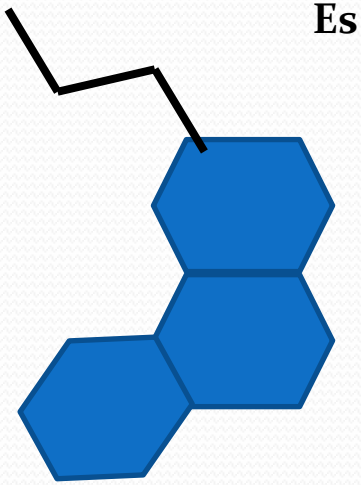


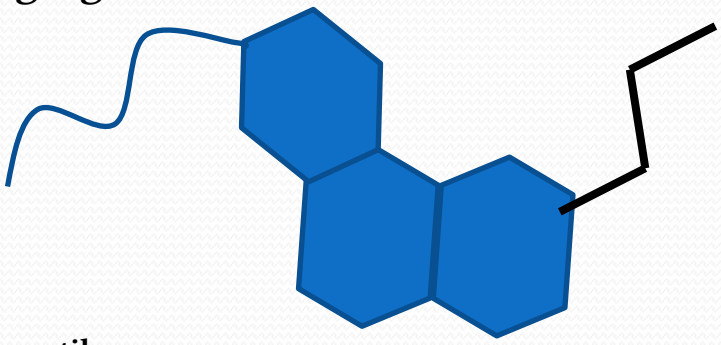
Flóculo

Aglomerado dispersado mediante SC

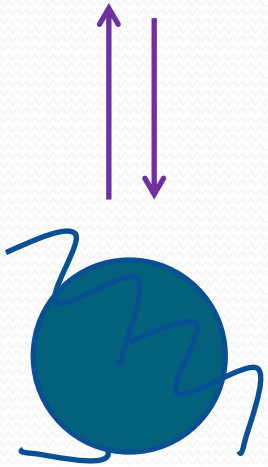
Moléculas, Coloides y Conglomerados Caricaturas

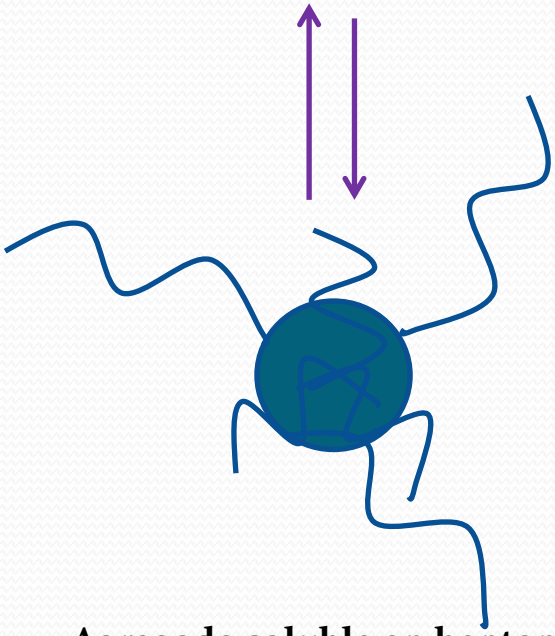
Es muy difícil evitar la agregación de moléculas de As





K, yoduro de n-octilo en THF



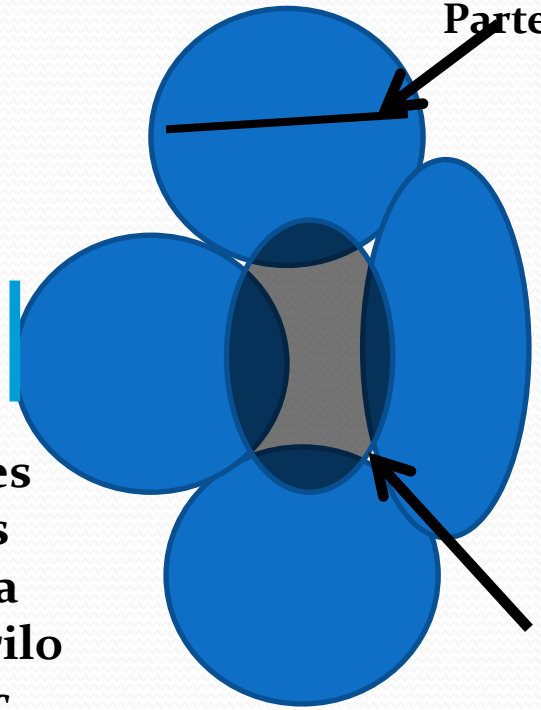


Agregado Insoluble en heptano

Agregado soluble en heptano; También se agrega en tolueno

Moléculas, Coloides y Conglomerados Caricaturas

CA, no removible con lavados; forma Parte del coloide; soluble en heptano



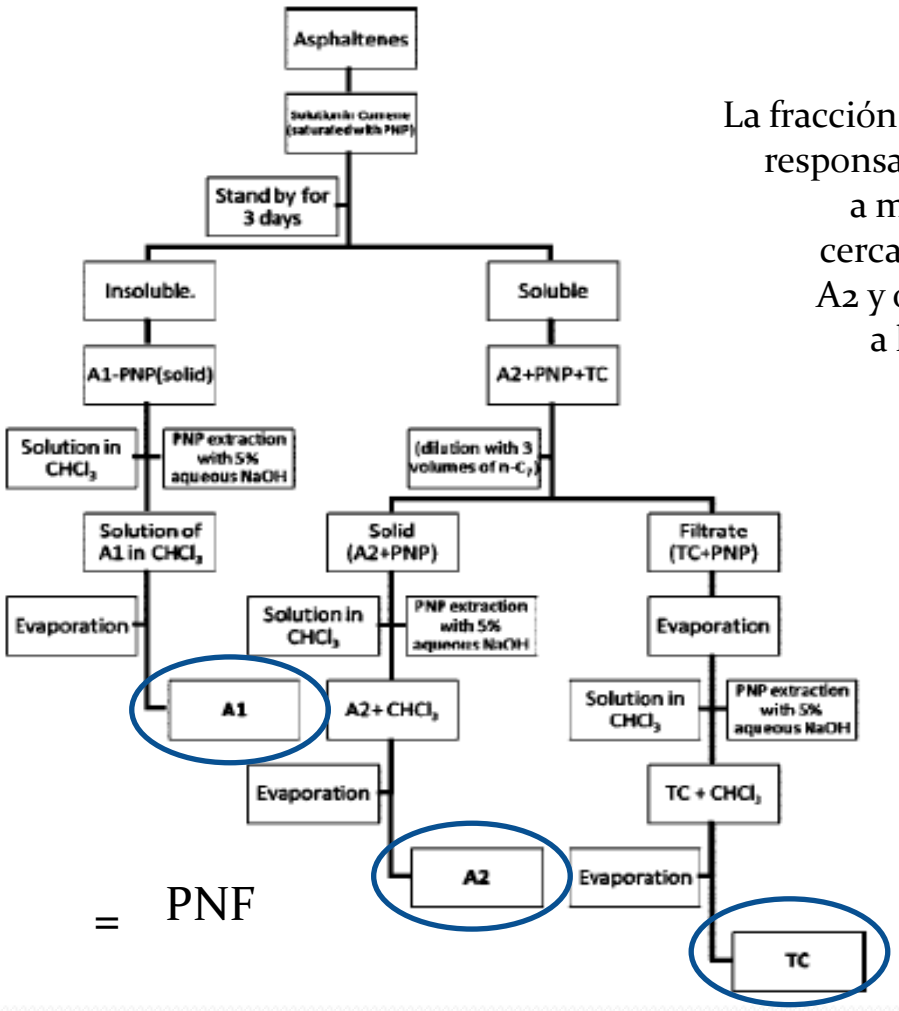
CAD: Removibles con disolventes polares: acetona alcohol, acetonitrilo THF-acetona, etc. Predomina en la periferia

Resinas y crudo Atrapados en intersticios Del flóculo: Removible Con lavados Soxhlet

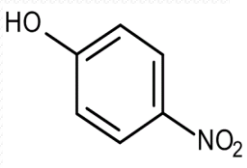
A1, A2 y CA. Separación y Propiedades

A1, A2 y CA. Separación y Propiedades

Scheme 1. Separation of Asphaltenes in Fractions A1, A2, and TCs

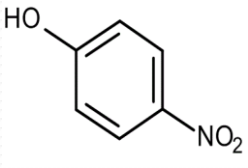


La fracción A1, de muy baja solubilidad, es la responsable de la agregación molecular a muy bajas concentraciones cercanas a 100 mg/L y junto con A2 y otros componentes da lugar a la formación de coloides



= PNF

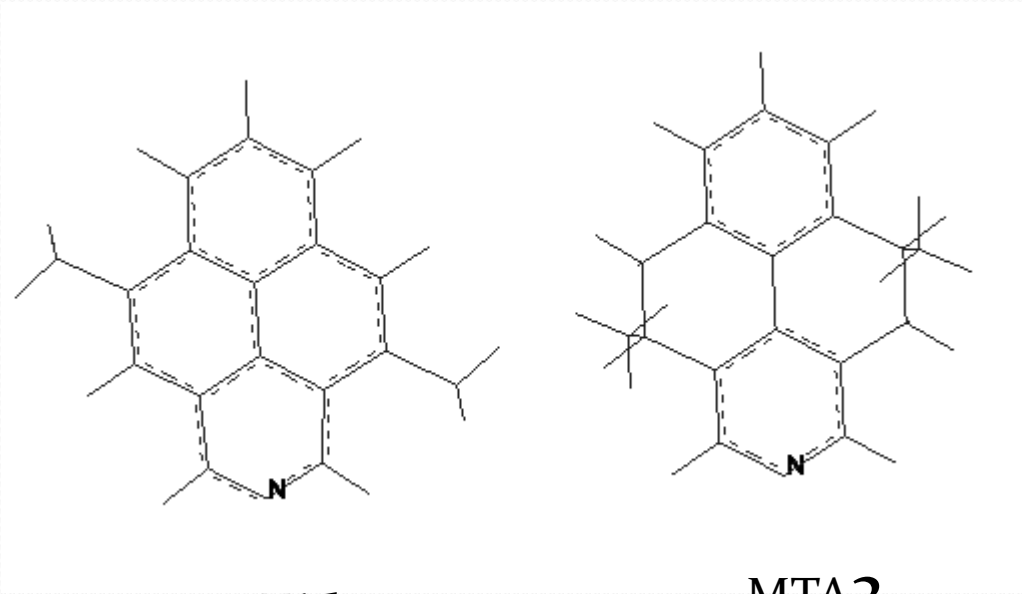
A1, A2 y CA. Separación y Propiedades



= PNF

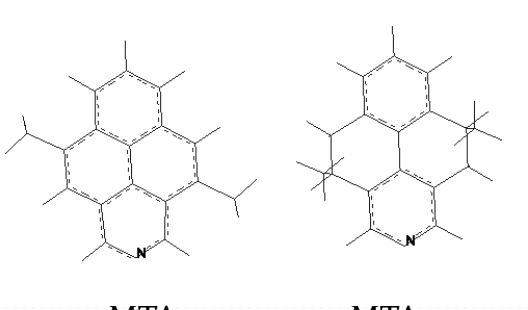
$$A_n \rightleftarrows nA$$

$$A + PNF \longrightarrow A2 \bullet PNF + A1 \bullet PNF \downarrow$$



MTA**1** MTA**2**

A1, A2 y CA. Separación y Propiedades

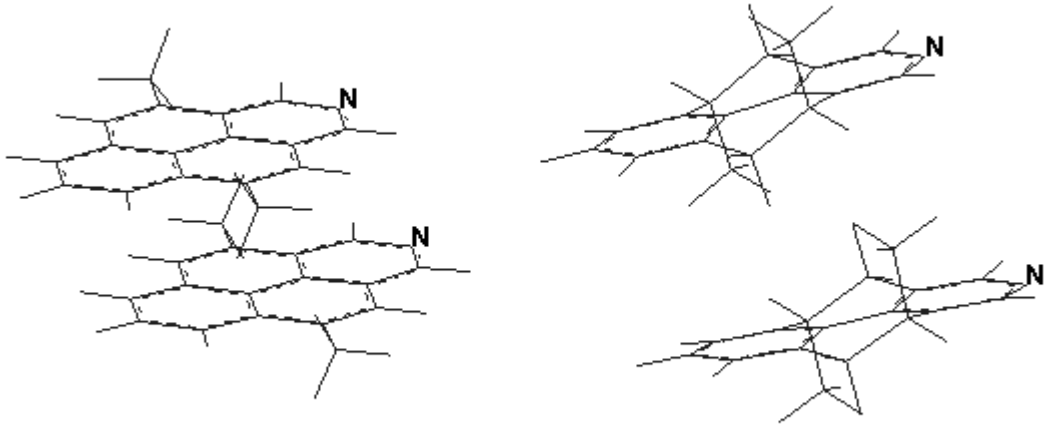


MTA1 MTA2

Modelo	Ef/Kcal/mol	V molar	PS/Mpa^0.5
A1	-12.71	221.12	15.50
A2	-7.31	235	11.40

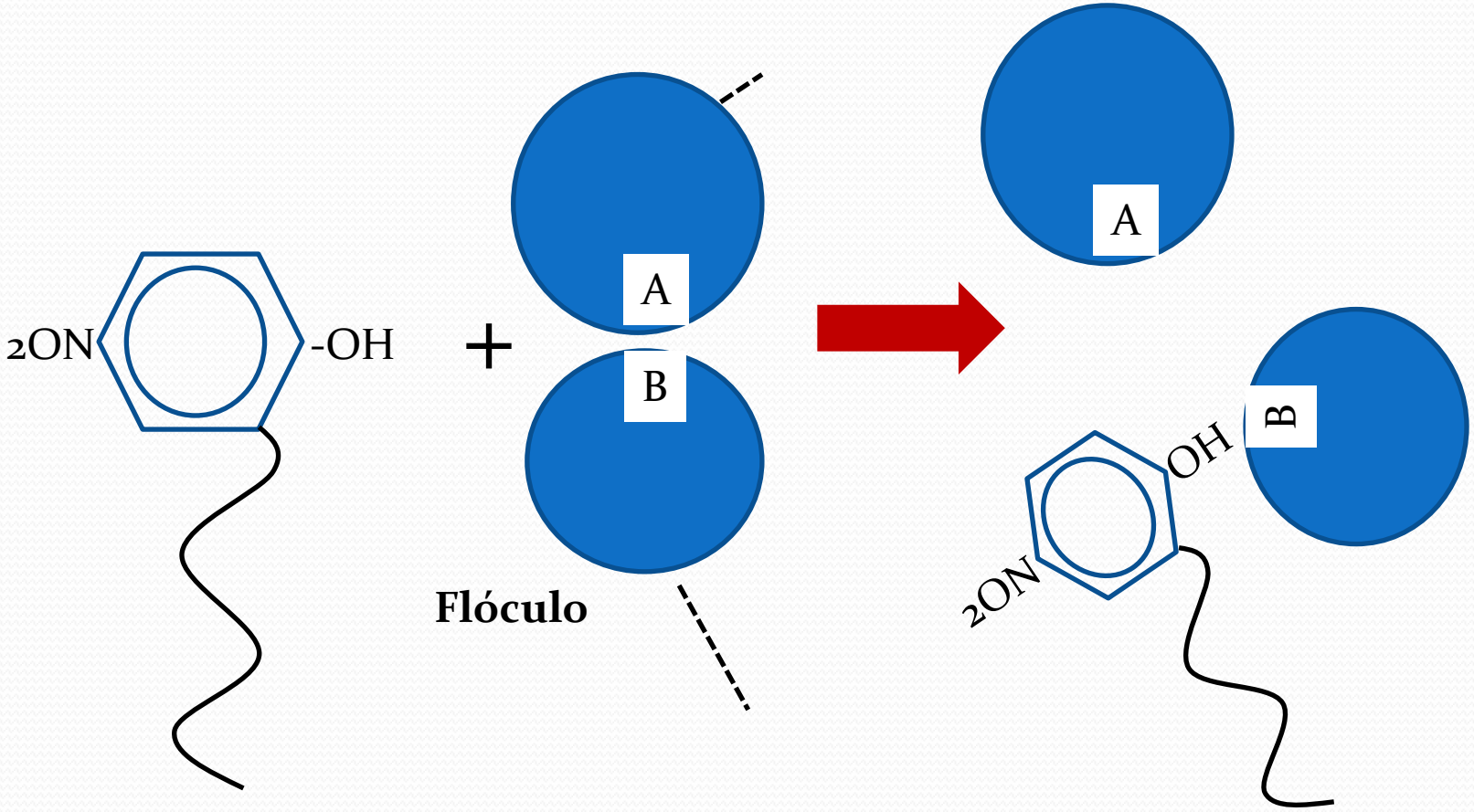
A1 A2

Cálculos mediante mecánica molecular



A1, A2 y CA. Separación y Propiedades

Derivado de PNF como posible dispersante de asfaltenos

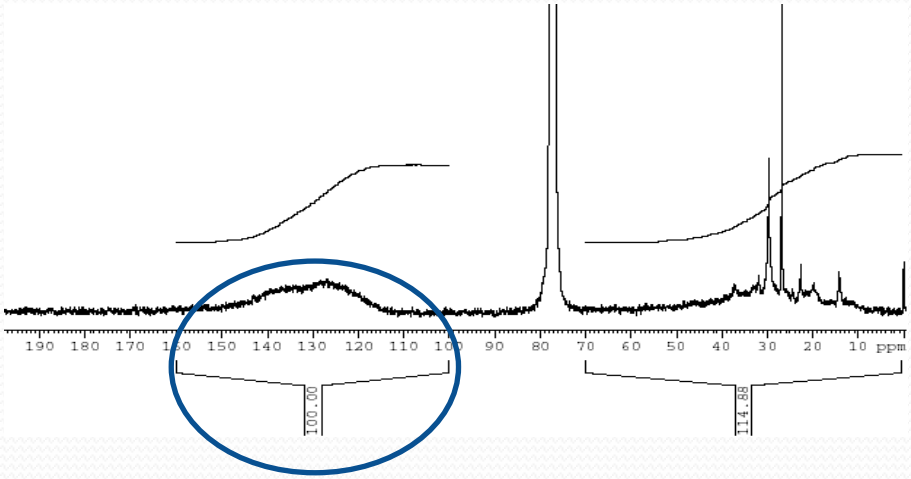


A1, A2 y CA. Separación y Propiedades

Muestras	Elementos (%)					Relaciones atómicas				I*
	C	H	N	S	O	H/C	N/C	S/C	O/C	
Asf	80,3	7,21	1,51	4,29	2,10	1,08	0,016	0,020	0,019	47
A1	80,7	7,16	1,6	4,68	3,29	1,06	0,017	0,021	0,030	48
A2	80,6	7,47	1,3	4,51	4,4	1,11	0,013	0,020	0,044	46

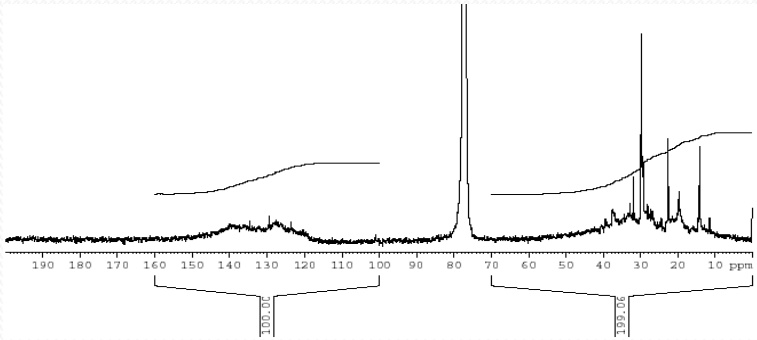
*Corresponde al número de insaturaciones normalizada por 100 átomos de C.

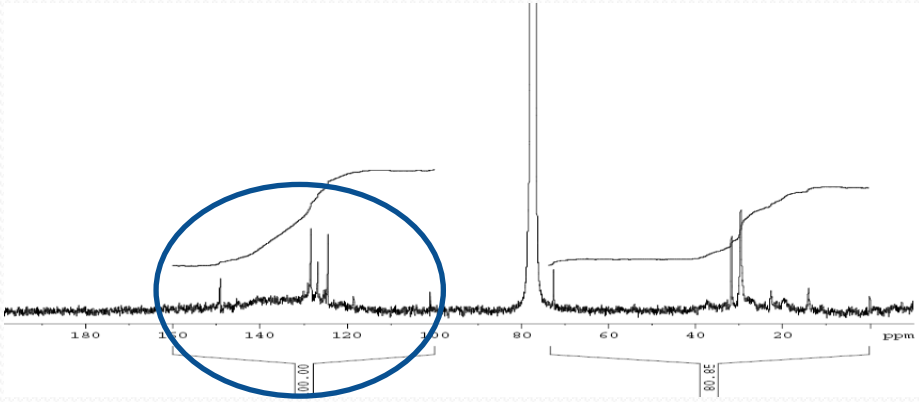
A1, A2 y CA. Separación y Propiedades



Fracciones del RVCH

Asfaltenos





CA

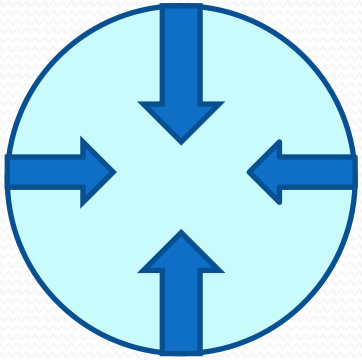
Resinas

A1, A2 y CA. Separación y Propiedades

Muestra	Análisis elemental (%)					Relaciones				I
	C	H	N	O	S	H/C	N/C	O/C	S/C	
Asf	83,40	7,60	1,80	2,70	4,50	1,080	0,018	0,024	0,020	48
CA	84,44	8,72	1,72	0,30	4,72	1,239	0,017	0,003	0,021	40
Resinas	80,84	9,89	0,93	1,82	3,73	1,405	0,009	0,016	0,017	31

PARÁMETRO DE SOLUBILIDAD

Medida de solubilidad y de
Interacciones intermoleculares



$$\delta^2 = \frac{E_V}{V} = p \text{ interna} = \frac{\Delta H_V^0 - RT}{V}$$

Parámetro de Solubilidad

Tabla.14 Parámetro de solubilidad δ, valores S usados para calcular los RED y los HSP de asfaltenos provenientes del crudo Boscán.

Nº	Solventes	δt(MPa)$^{0.5}$			S	Ra^{A}	RED^{B}
		D	P	H			
1	Nitrobenceno	20	8,6	4,1	1	1,32	0,16
2	3-bromotolueno	19,3	6,8	4,1	1	1,30	0,16
3	o-diclorobenceno	19,2	6,3	3,3	1	1,86	0,23
4	3-clorotolueno	19,1	6,2	2,6	1	2,39	0,29
5	Quinolina	19,8	5,6	5,7	1	2,41	0,29
6	Piridina	19	8,8	5,9	1	3,02	0,37
7	3-flourotolueno	18,7	6,1	2	1	3,35	0,41
27	Metiletilcetona	16	9	5,1	0	8,06	0,98
28	Benceno	18,4	0	2	1	8,14	0,99
29	Disulfuro de carbono	20,5	0	0,6	1	8,14	0,99
30	Ácido tricloroacético	18,3	5,8	11,4	1	8,20	1,00
31	1,4-dioxano	17,5	1,8	9	0	8,85	1,08
57	2-propanol	16	6,8	17,4	0	15,51	1,89
58	Etanol	15,8	8,8	19,4	0	17,51	2,14
59	Dietilenglicol	16,6	12	20,7	0	18,56	2,26
60	Acetato de metilo	13	7,3	17,3	0	19,17	2,34
61	Metanol	15,1	12,3	22,3	0	21,26	2,59

Alta

Intermedia

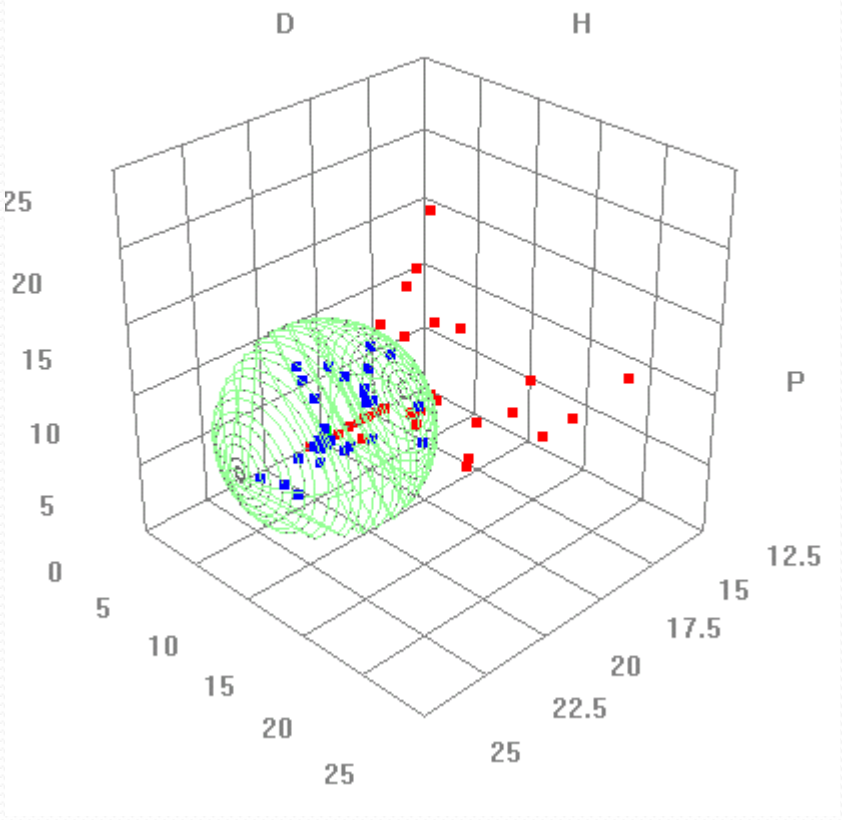
Baja

$RED < 1$: Soluble; RED>1: Insoluble

Parámetro de Solubilidad

Método de Hansen

Asume que el PS se divide en tres tipos: Dispersión (D), Polar (P) y PDH



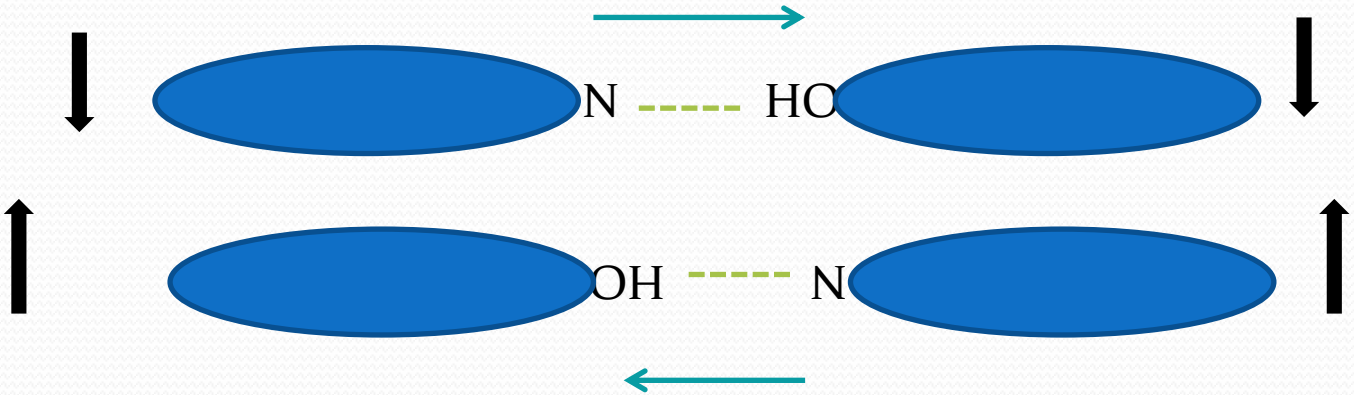
Parámetro de Solubilidad

Tabla 19. Tabla comparativa de las componentes del parámetro de solubilidad ob
empleando los HSP para las subfracciones A1 y A2.

Obtenidos por:	*Parámetro de solubilidad (MPa $^{0.5}$)*			
	Muestra	δ_D	δ_P	δ_H
Acevedo y col.[23]	AsfH	19,5	4,7	**4,9**
	A1	20,9	5,6	**6,8**
	A2	19,6	5,8	**4,4**
Presente trabajo	AsfB	19,9	7,3	**4,0**
	A1	19,9	7,4	**8,5**
	A2	**20,1**	**7,9**	**4,1**

Parámetro de Solubilidad

Sinergia entre PDH, momentos dipolares y fuerzas de dispersión dan lugar a la formación del coloide



Parámetro de Solubilidad

Valores de RED entre varios materiales; cuando RED < 1, los materiales son miscibles.

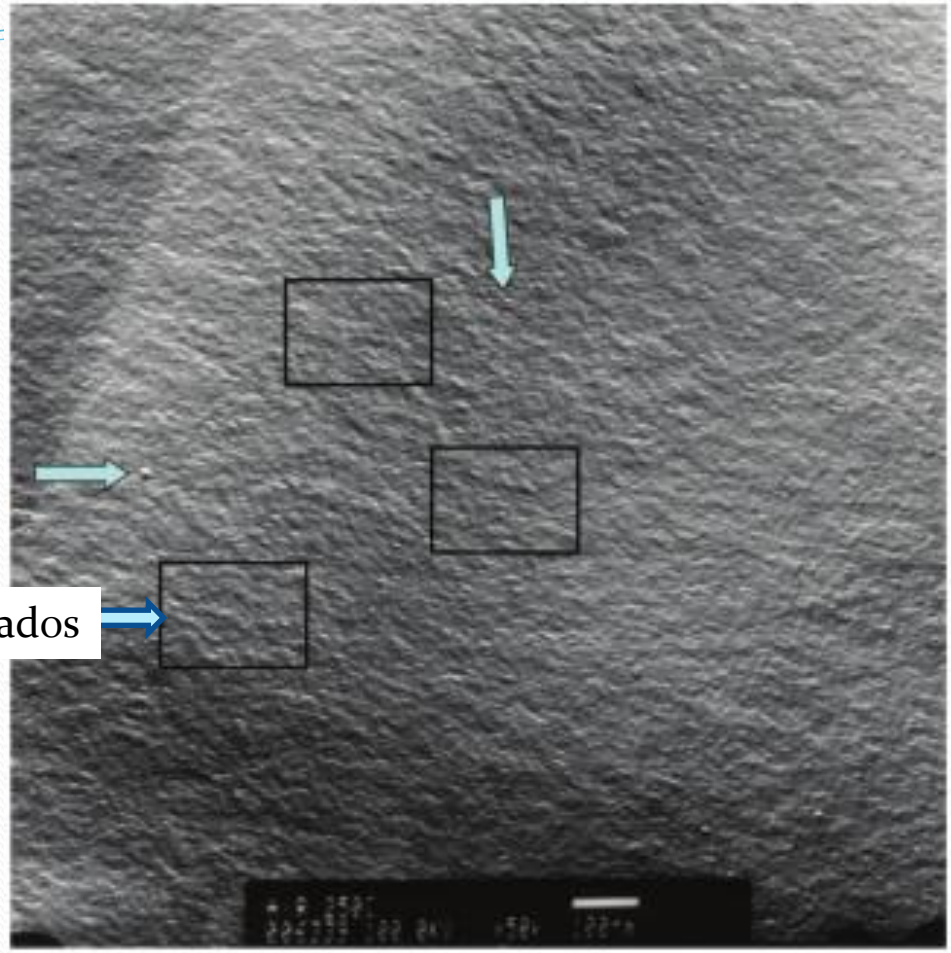
AsH		0.37
A2	resins	0.41
A1		0.9
A1	As^e	0.6
A1	As^e	0.6
A1	$A2^e$	0.5
A2	As^e	0.2

Acevedo, et al. Energy Fuels, 2010, 24, 5921

Criofractura Combinada con MET

Observación de Coloides y Conglomerados

Mezclas al 3% de A-Resinas;
A: As o A2 o A1



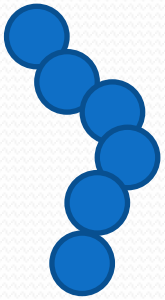


Figure 2. Microphotography corresponding to the asphaltene–resins mixture heated at 250 °C and taken at an augmentation of 100000×. Arrows points to selected particles that look like spheroids. Each particle has a bright and a shadow zone, where the bright zone is the one exposed to metal irradiation at 45°. Square surfaces of 100 nm^2, chosen at random, were used for density measurements. In these, and all over the surface, aggregates of different dimensions and forms could be seen. The white calibration bar, equal to 100 nm, is shown in the inset at the bottom right of the photo.

Coloides: CF-MET

Físico Química de Hidro

Diámetros y otros parámetros estadísticos propios de los crudos estudiados

Crudo	Dp[a] (nm)	δ[b] (nm)	D_M[c] (nm) ± 0.2	Dm[d](nm) ± 0.2	Densidad x 10^4 (partícula/nm^2)[e]	Moda[f] (nm) ±0.2
*CN	9.2	1.0	11.7	8.3	24 ±2	9.2
DM-153	7.1	1.4	10.8	5.0	20 ±2	7.1
*Furrial	7.1	2.3	12.1	5.0	17± 2	7.2
Ceuta	8.8	2.0	11.5	5.8	6.0± 0.9	9.0

a: Diámetro promedio, b: Desviación estándar, c: Diámetro Máximo, d: Diámetro mínimo
e: Número de partícula en un área determinada, f: Diámetro más frecuente en la réplica

Coloides: CF-MET

La consideración de los asfaltenos en términos de coloides , en lugar de moléculas, tiene implicaciones fisicoquímicas conceptuales muy importantes pues reduce sus componentes aparentes a uno: Partículas coloidales semejantes. Por ello no sorprende que en un número importante de situaciones reales la mezcla se comporte como lo haría un componente.

Ejemplos

1. CFMET, SAXS, SANS
2. Adsorción en interfases
3. Formación de Conglomerados
4. Fusión
5. Masa Molar
6. Cromatografía
7. Sedimentación
8. Viscosidad
9. Difusión

Agregación

- Coloides y Conglomerados
- Resultados Experimentales y Modelos Matemáticos

Primera Evidencia Mundial de la Agregación de Asfaltenos a concentraciones ultrabajas. Lentes Térmicas, Tolueno

Thermo-optical studies of asphaltene solutions: evidence for solvent–solute aggregate formation

S. Acevedo[a,*], M.A. Ranaudo[a], J.C. Pereira[a], J. Castillo[b], A. Fernández[b], P. Pérez[b], M. Caetano[b]

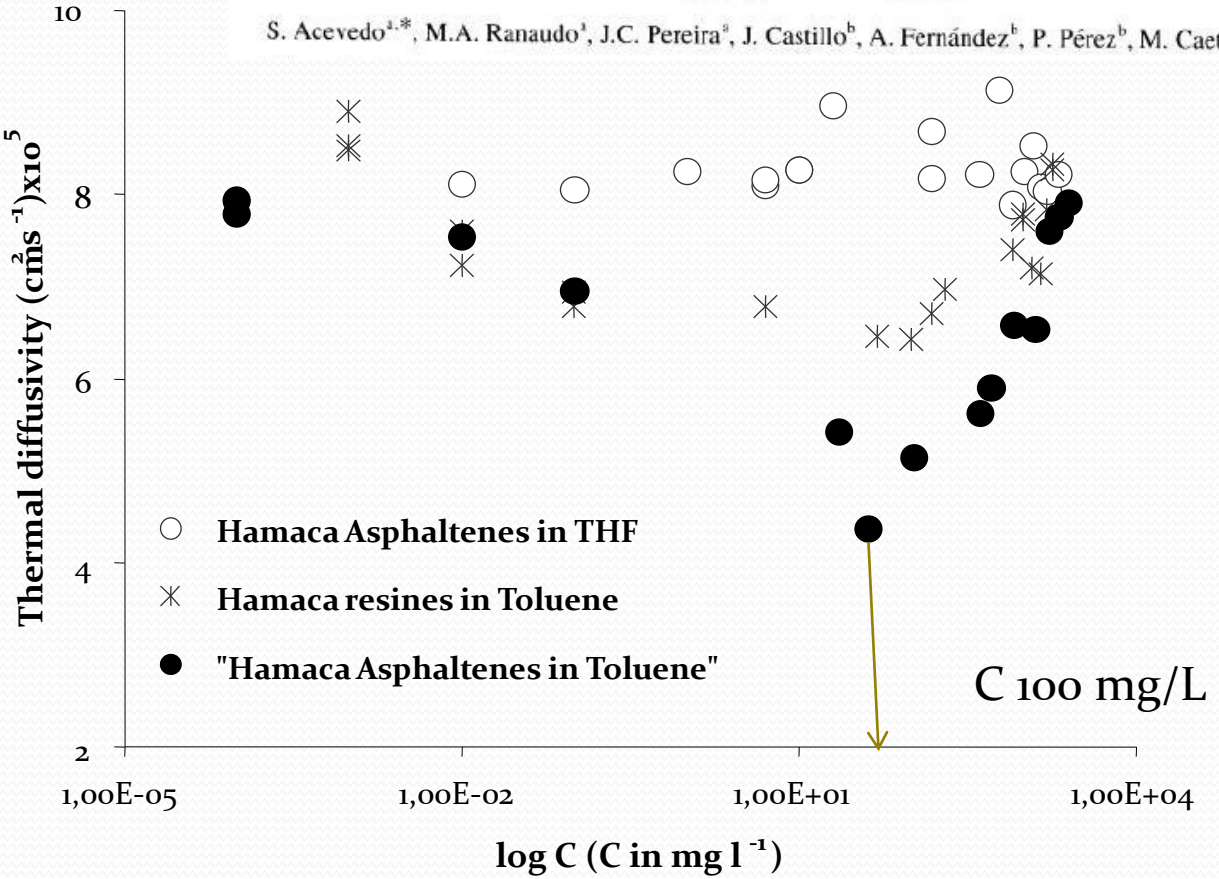


Figure 1. Plot of thermal diffusivities *D* vs log *c*, for several samples solutions in toluene or THF at room temperature.

Agregación

- Agregación promovida por rechazo del tolueno a MTA**1**
- Por ello, además de MTA**1**, el agregado coloidal también contiene MTA**2** y otras
- A mayores concentraciones se forman conglomerados
- La situación se ha simulado mediante un modelo de equilibrios consecutivos

$$nA \underset{}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} A_n$$

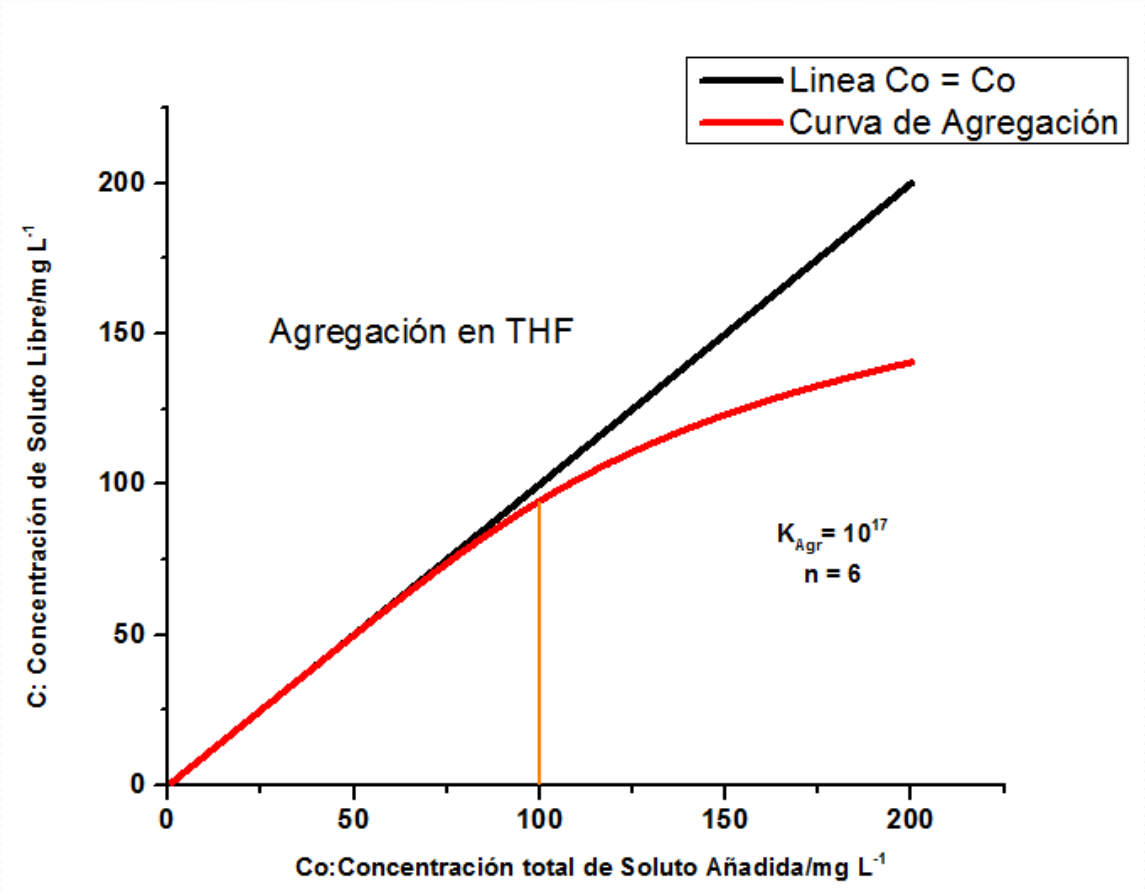
$$mA + A_n \overset{K_2}{\rightleftharpoons} A_{n+m}$$

Energy and Fuels, 2011

Agregación

$$nA \rightleftarrows A_n ; K_{Agr} = \frac{A_n}{A^n}$$

$$C_0 = C + nMK_{Agr}\left(\frac{C}{M}\right)^n$$



Agregación

Empleo del modelo en la predicción de propiedades

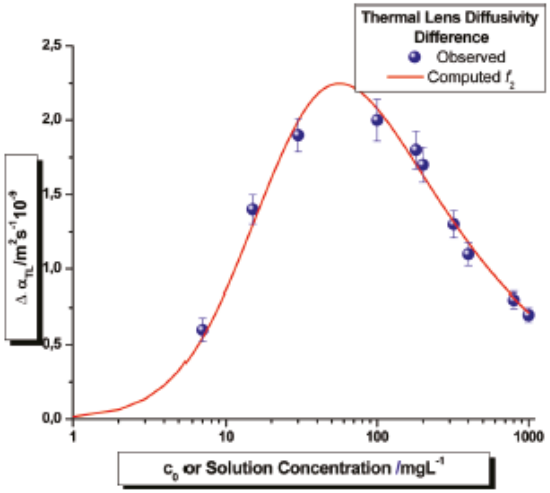


Figure 4. Fitting of eq 11 to $\Delta\alpha_{LT}$ data using parameters shown in Table 1, with a maximum at (56, 2.24). Experimental data are from ref 5.

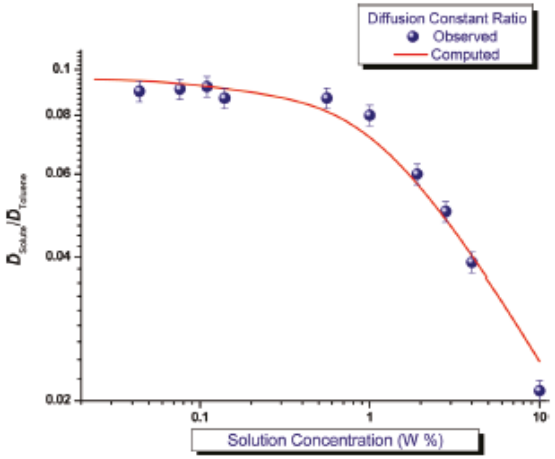


Figure 6. Comparison of the observed diffusion ratio to simulation computed using eq 13, with parameters shown in Table 1. Experimental data are from ref 12.

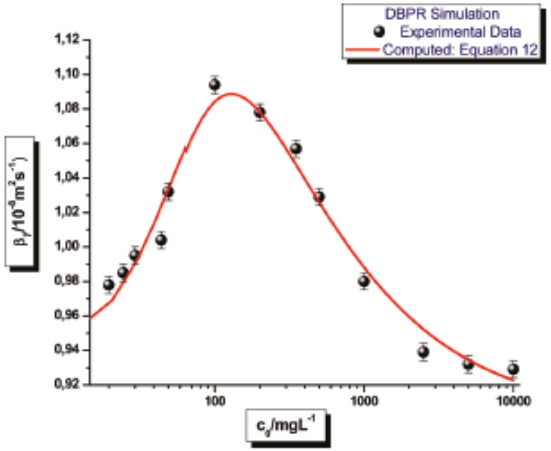


Figure 5. Fitting of eq 12 to β_T experimental data. Calculated maximum are at (129, 1.09). Calculations were performed using parameters shown in Table 1. Experimental data are from ref 11.

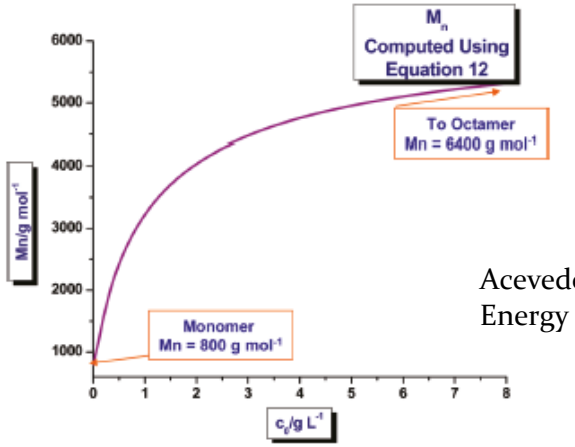


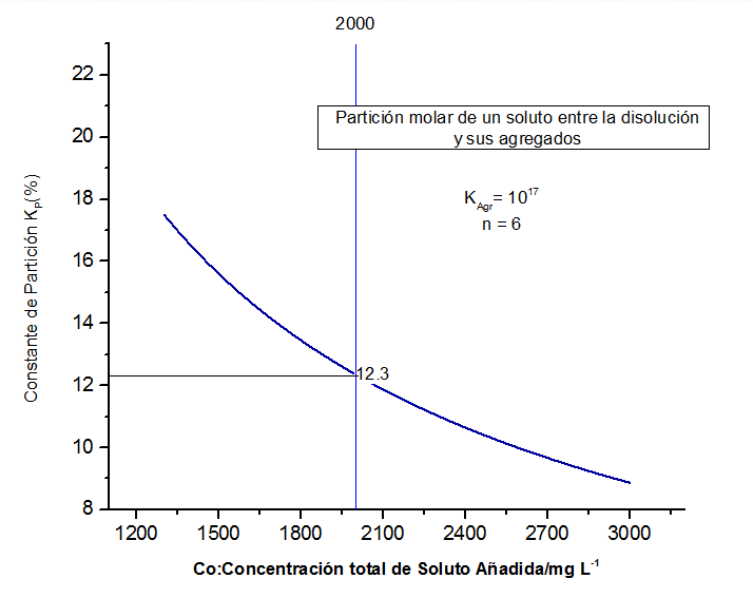
Figure 7. Plot of M_n as a function of c_0 for the mixture of A, A_m, and A_{n+m} computed using eq 16. As shown, the plot has the right M_n limits (800 and 6400 g mol^{-1}).

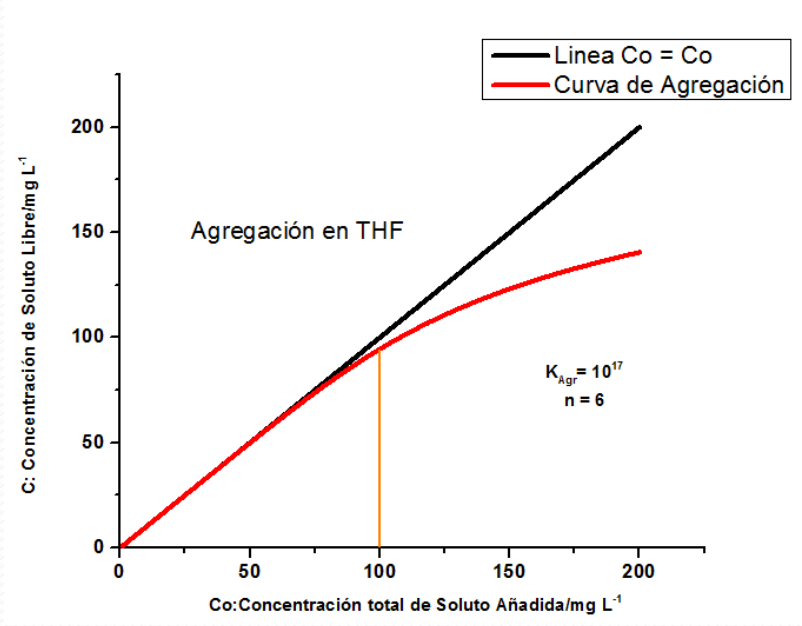
Acevedo, Caetano, Ranaudo, Jaimes
Energy Fuels, 2012

Modelo Matemático de la Agregación en THF

$$nA \rightleftarrows A_n ; K_{Agr} = \frac{A_n}{A^n}$$

$$C_0 = C + nMK_{Agr}\left(\frac{C}{M}\right)^n$$





$$\frac{\Delta G^0_{Ag}}{6RT} \approx 8$$

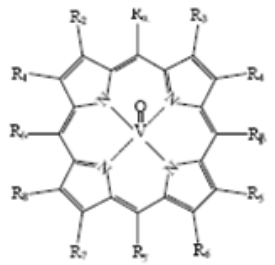
GPC ICP MS

HPGPC Combinada con Espectroscopia de Masas con Plasma Inductivamente Acoplado
GPC ICP MS

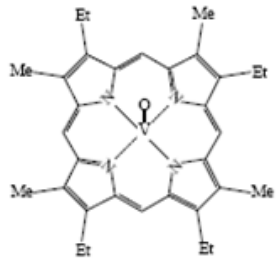
- Se obtiene el perfil de la distribución de MM
- Análisis multielemental (S, V, Ni, Fe, etc.)
- Análisis de PPM con detectores específicos de V y Ni
- Excelente calidad de resultados
- Alta reproducibilidad y sensibilidad

GPC ICP MS

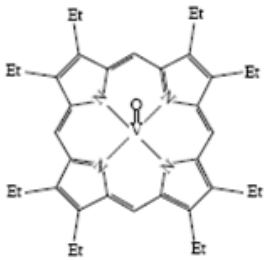
Estructuras de Vanadil Porfirinas



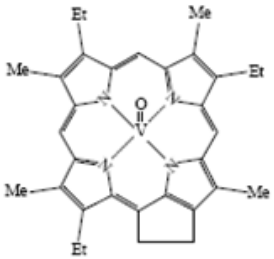
a) Estructura general de porfirina de vanadilo



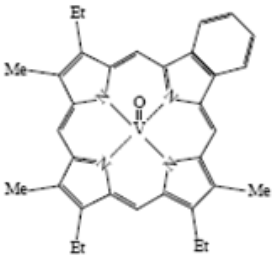
b) Etioporfirina de vanadio III (VOEtio III)



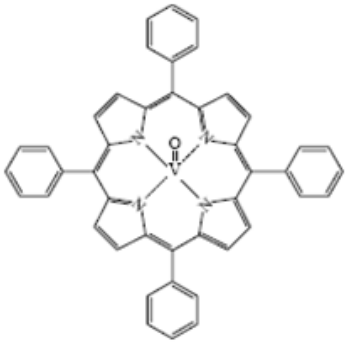
c) Octaetilporfirina de vanadilo (VOOEP)



d) Deoxofiloeritroetioporfirina de vanadilo (VODPEP)



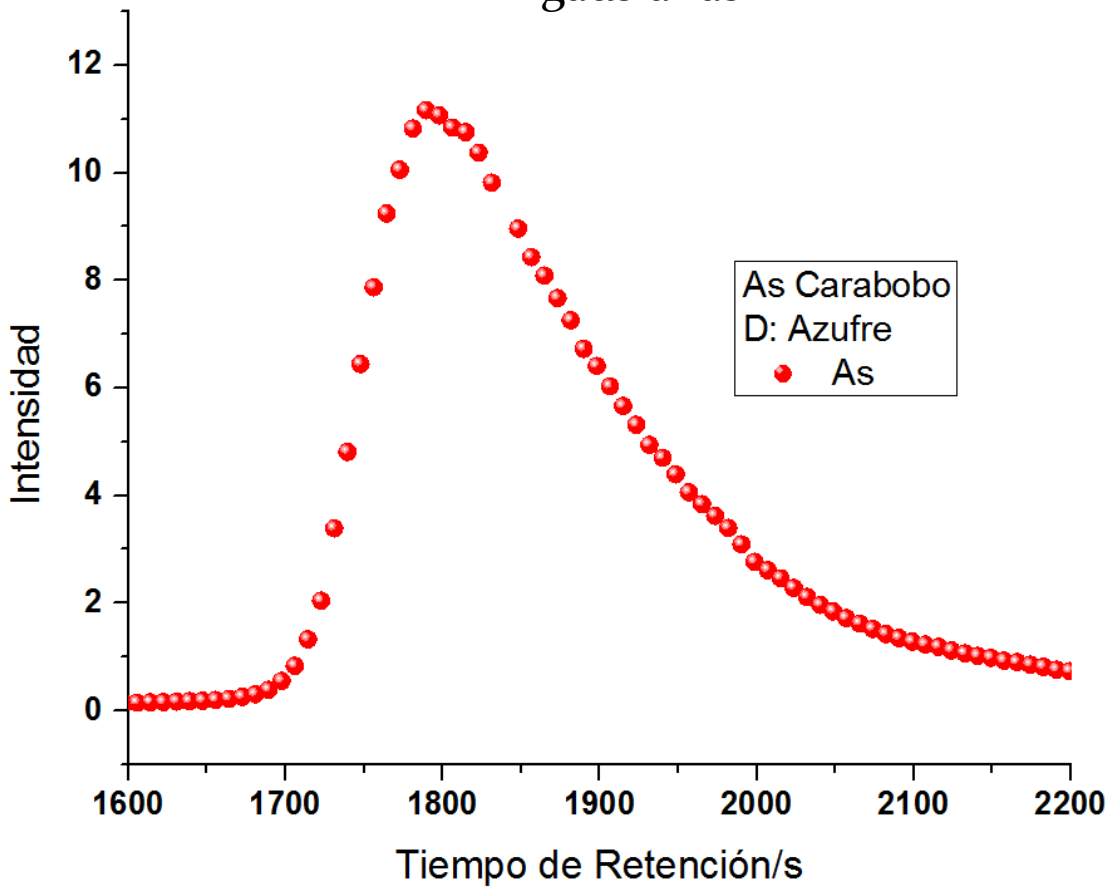
e) Benzoetiporfirna de vanadilo (VOBenzo)



f) meso-tetrafenilporfirina de vanadilo (VOTPP)

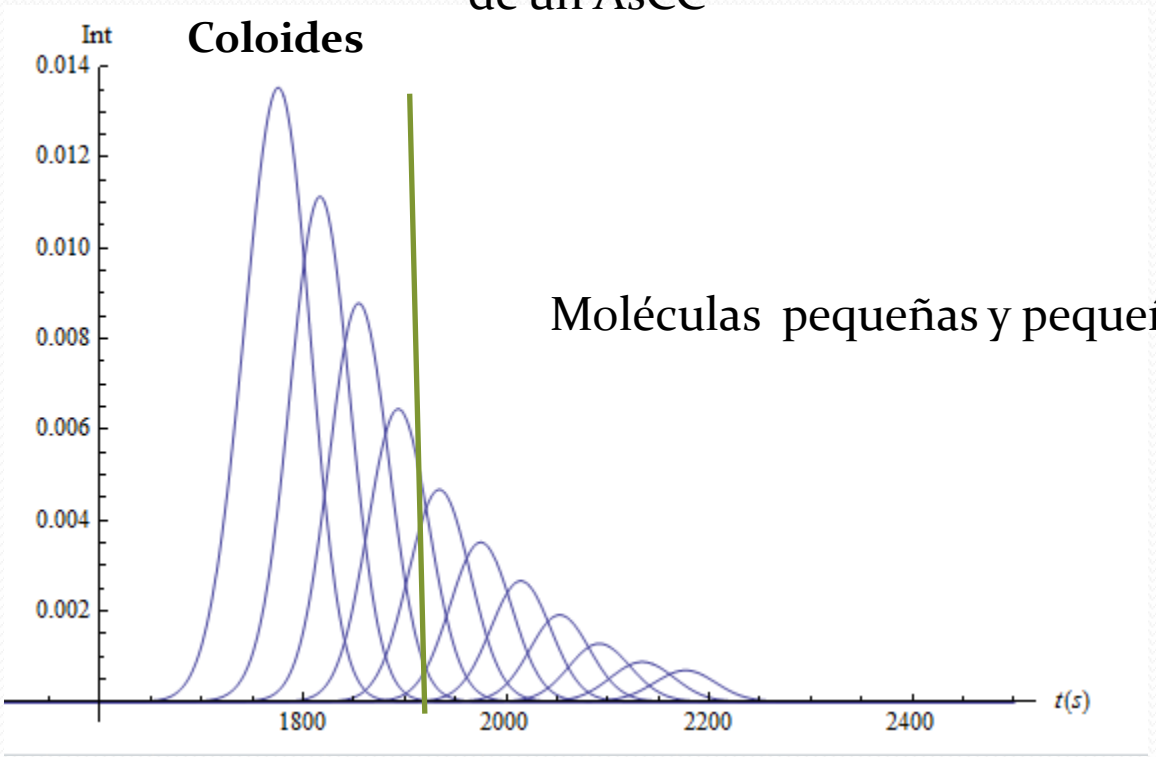
GPC ICP MS

Simulación del siguiente perfil GPC mediante solapamiento de gausianas



GPC ICP MS

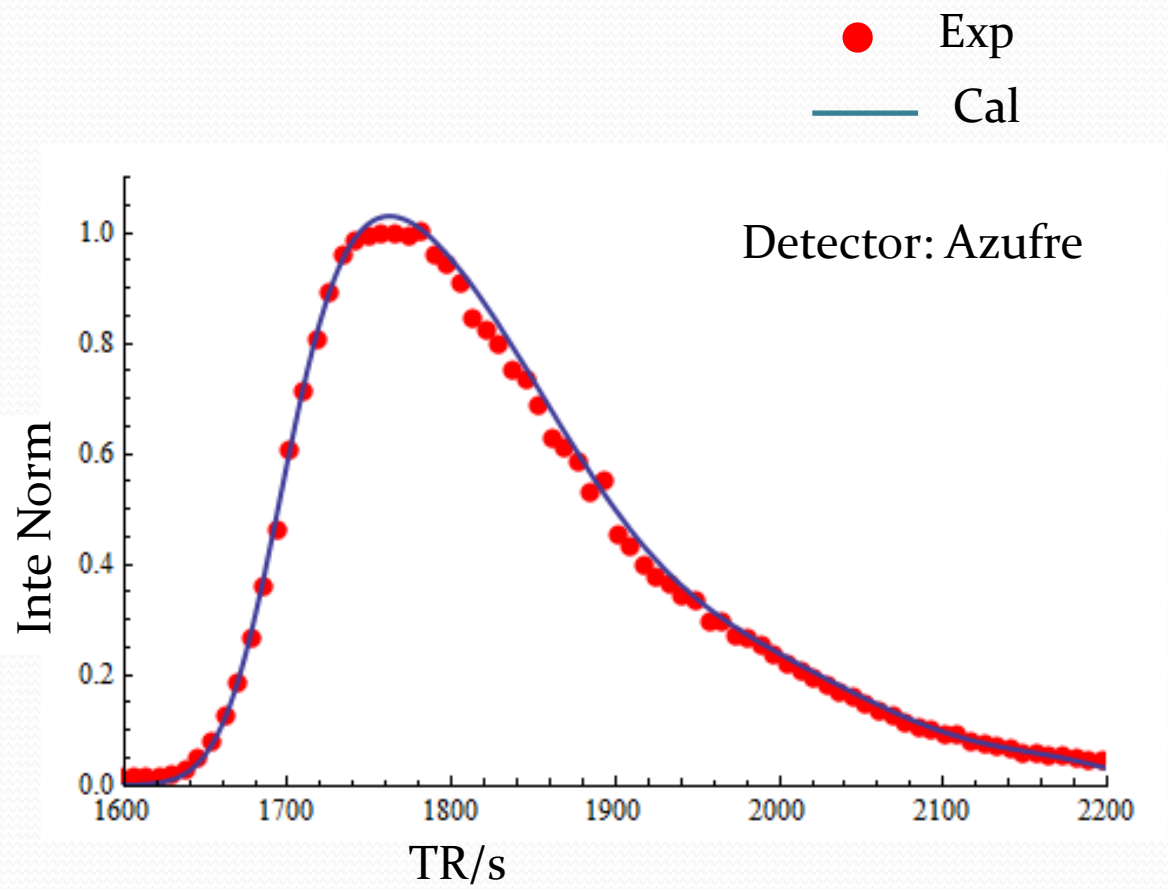
Simulación de la DMM de Agregados y Componentes de un AsCC



Moléculas pequeñas y pequeños coloides

Tiempo de Retención/s

GPC ICP MS

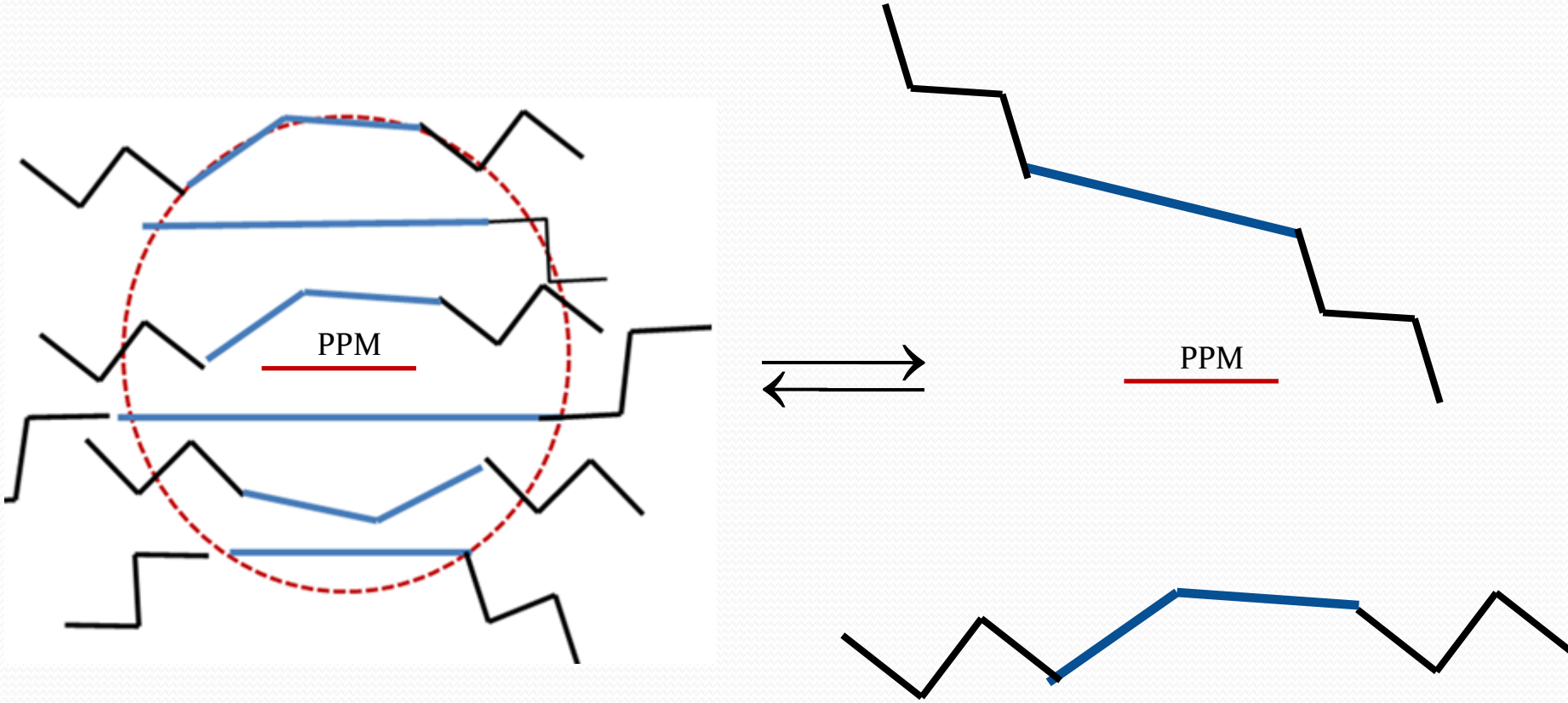


Comparación de los perfiles GPC ICP MS experimental y calculado.
Asfaltenos crudo Carabobo

GPC ICP MS

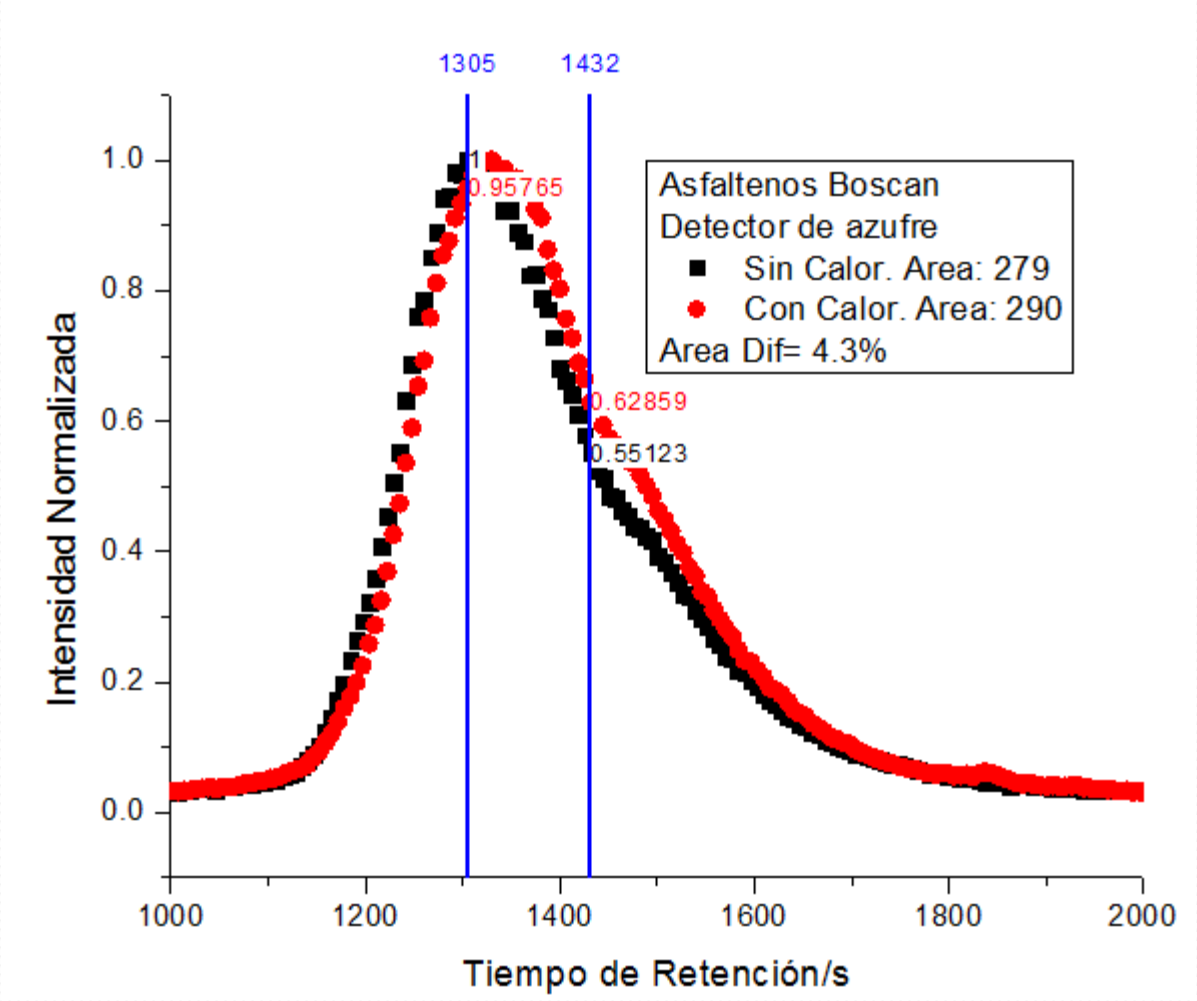
Hipótesis: El coloide de As está en equilibrio con las moléculas que lo constituyen y ese hecho se refleja en los perfiles de cromatografía. En ellos habrá así un sector a bajo TR correspondiente a los coloides y otro situado a mayores TR, correspondiente a las moléculas. Ambos sectores quedarán identificados usando las PPM como trazadoras del perfil

GPC ICP MS

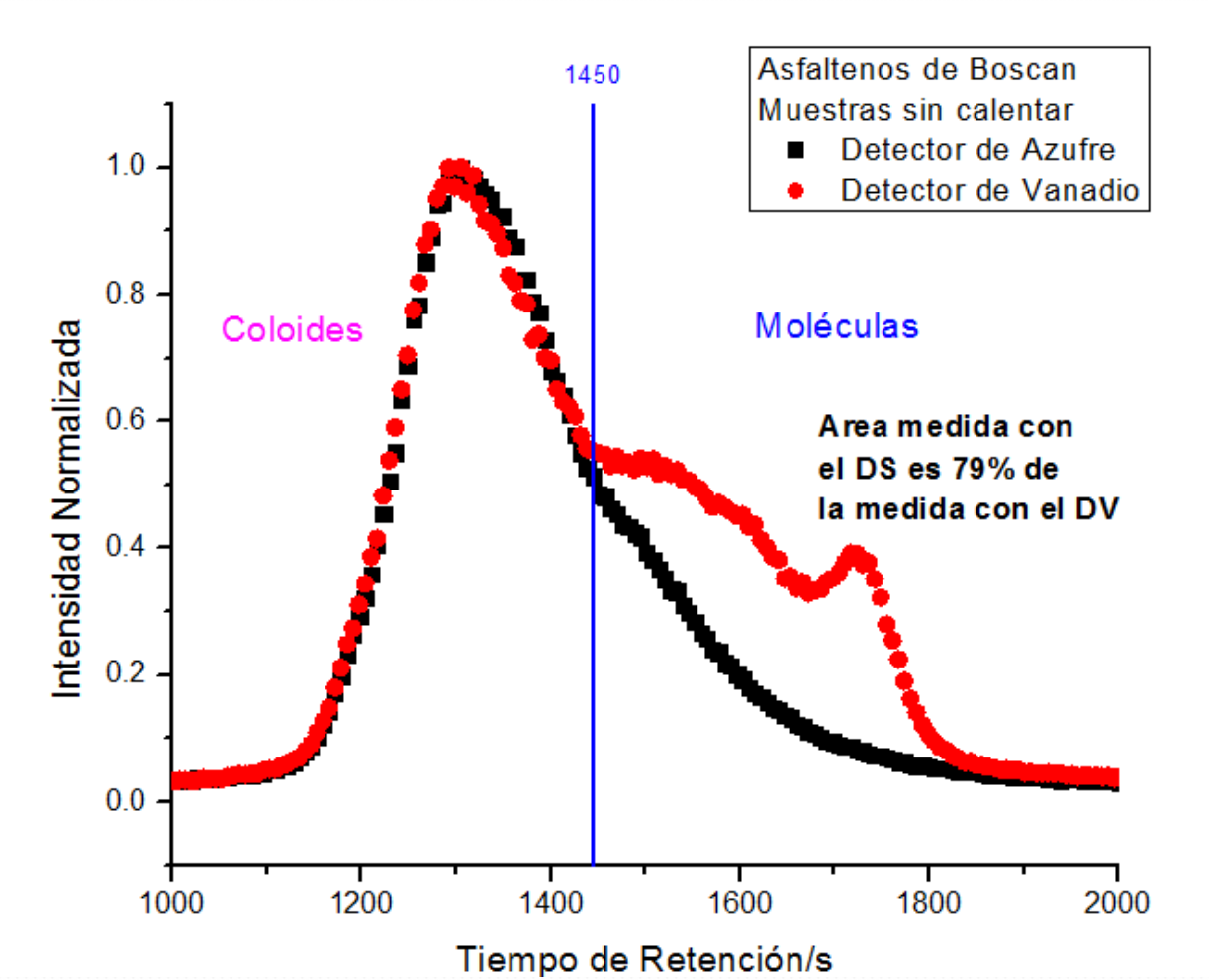


Empleo de la PPM (V, Ni) para observar la disociación del coloide

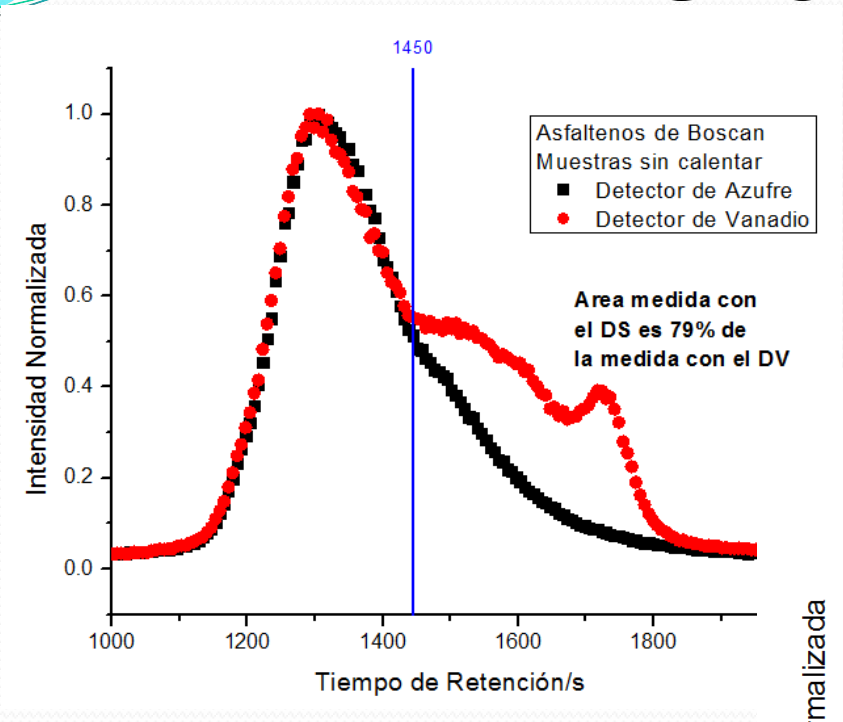
GPC ICP MS

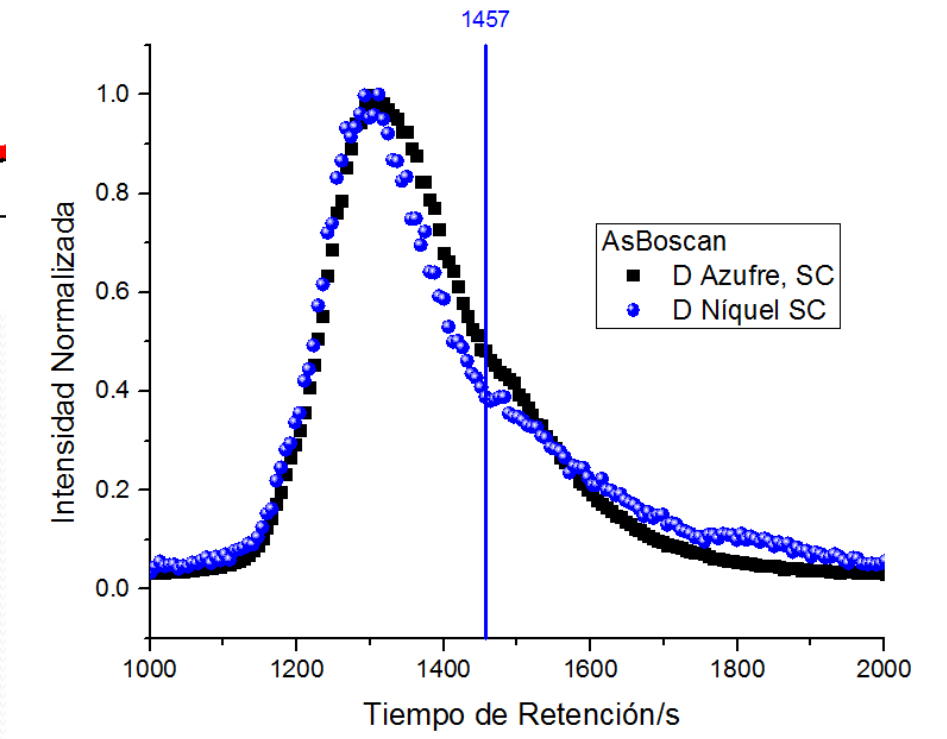

1305
1432
1
0.95765
0.62859
0.55123
Asfaltenos Boscan
Detector de azufre
Sin Calor. Area: 279
Con Calor. Area: 290
Area Dif= 4.3%
Intensidad Normalizada
Tiempo de Retención/s
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1000
1200
1400
1600
1800
2000

GPC ICP MS

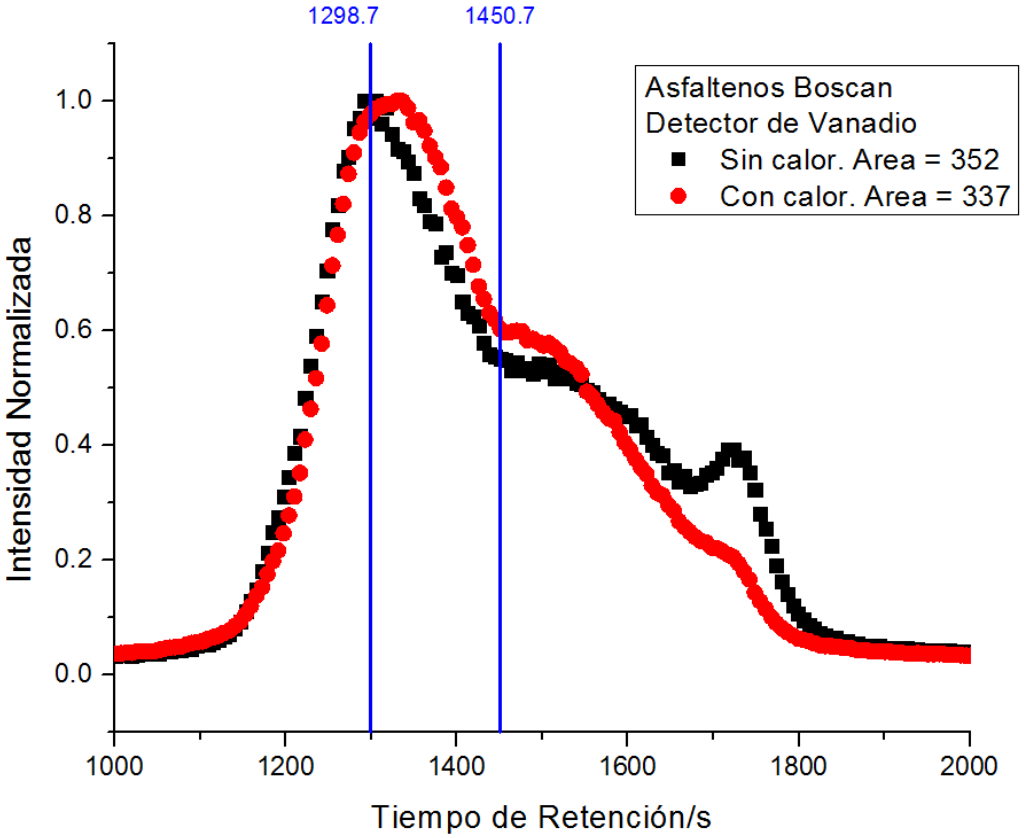

Asfaltenos de Boscan
Muestras sin calentar
Detector de Azufre
Detector de Vanadio
1450
Coloides
Moléculas
Area medida con
el DS es 79% de
la medida con el DV
Intensidad Normalizada
Tiempo de Retención/s
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
1000
1200
1400
1600
1800
2000

GPC ICP MS


1450
Asfaltenos de Boscan
Muestras sin calentar
Detector de Azufre
Detector de Vanadio
Area medida con
el DS es 79% de
la medida con el DV
Intensidad Normalizada
Tiempo de Retención/s
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
1000
1200
1400
1600
1800


1457
AsBoscan
D Azufre, SC
D Níquel SC
Intensidad Normalizada
Tiempo de Retención/s
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
1000
1200
1400
1600
1800
2000

GPC ICP MS


1298.7
1450.7
Asfaltenos Boscan
Detector de Vanadio
Sin calor. Area = 352
Con calor. Area = 337
Intensidad Normalizada
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
1000
1200
1400
1600
1800
2000
Tiempo de Retención/s

GPC ICP MS

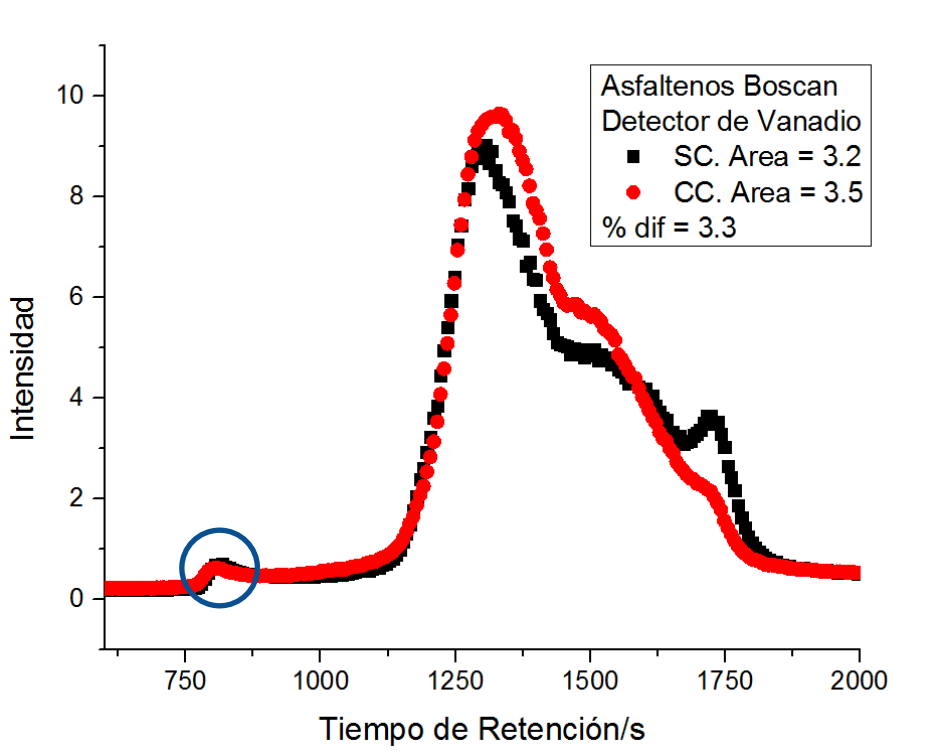
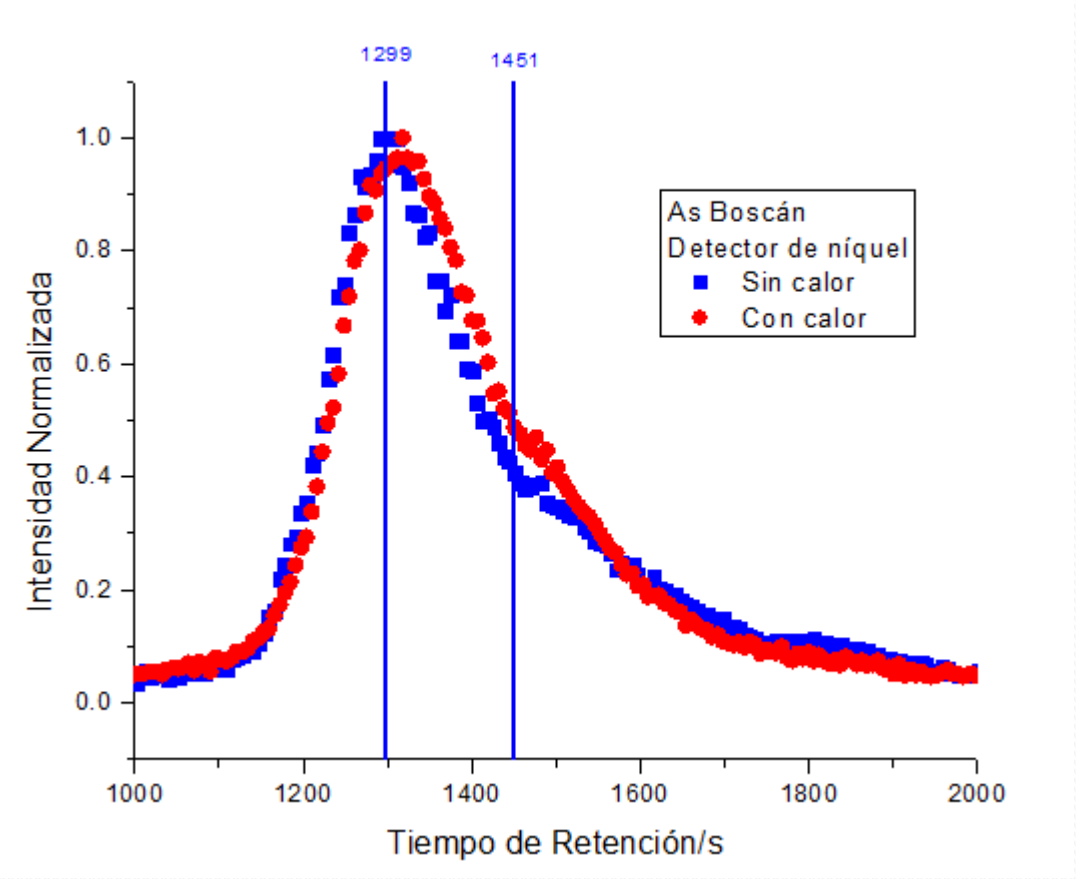
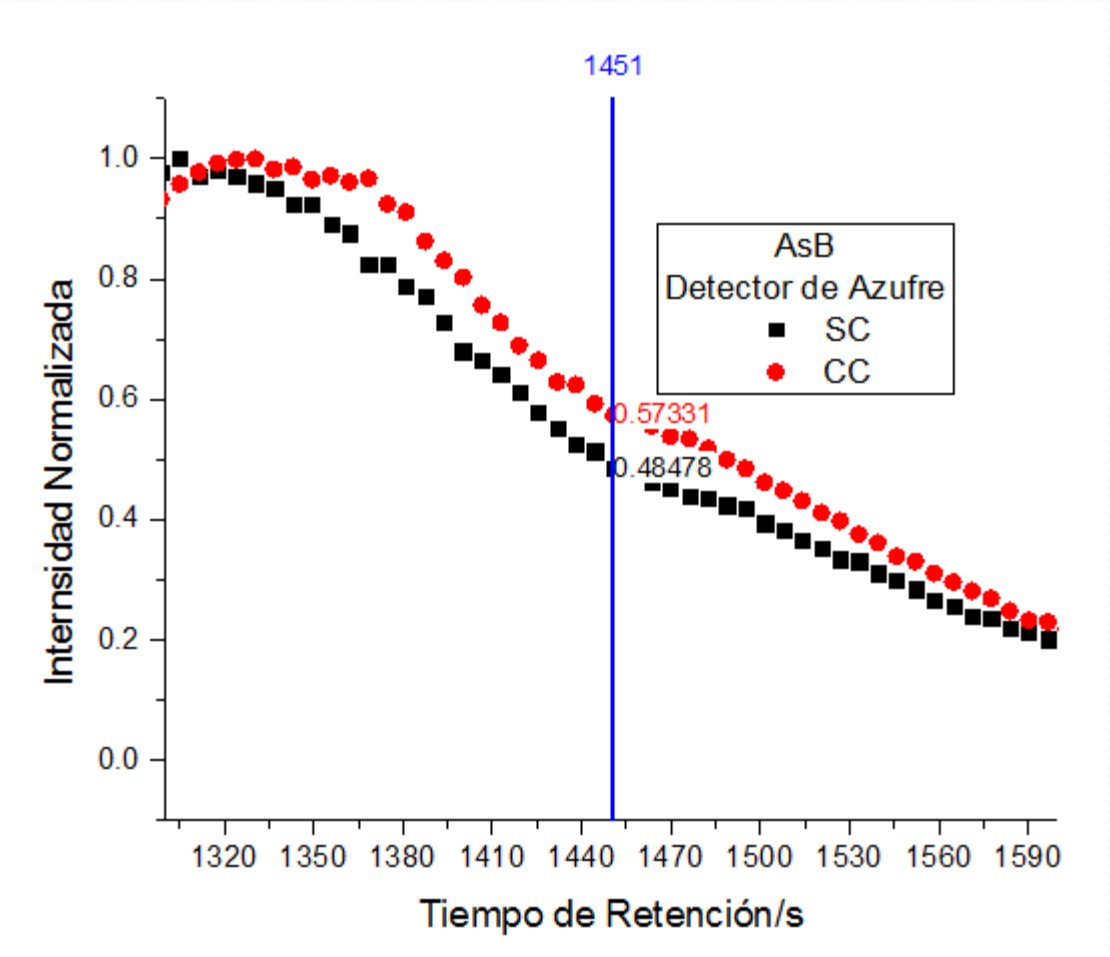


Figura 57. Comparación de los perfiles sin (SC) y con (CC) calentamiento correspondientes a los asfaltenos provenientes del crudo Boscán medidos con el detector de vanadio

GPC ICP MS

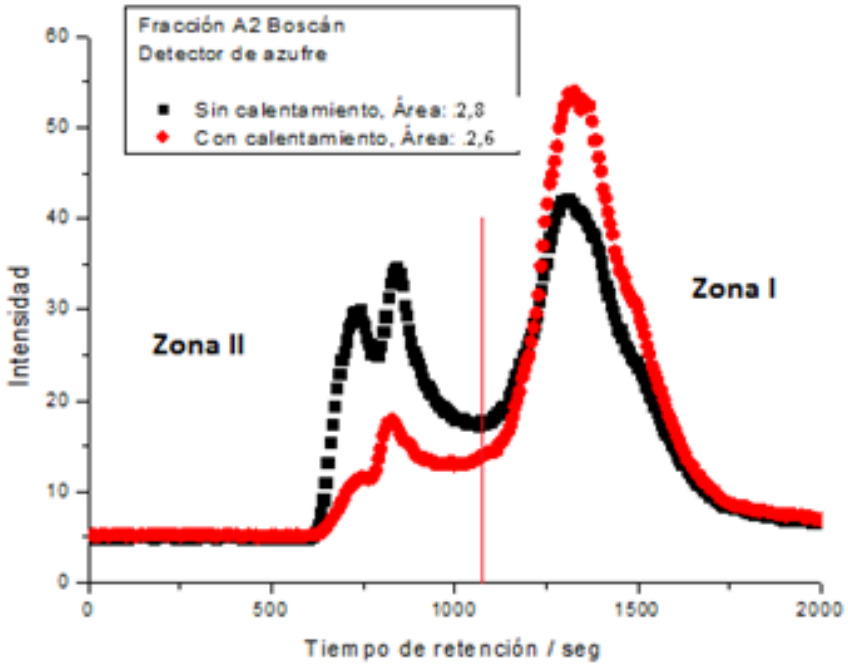

1299
1451
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
Intensidad Normalizada
1000
1200
1400
1600
1800
2000
Tiempo de Retención/s
As Boscán
Detector de níquel
Sin calor
Con calor

GPC ICP MS


1451
AsB
Detector de Azufre
SC
CC
0.57331
0.48478
Internsidad Normalizada
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
1320
1350
1380
1410
1440
1470
1500
1530
1560
1590
Tiempo de Retención/s

GPC ICP MS

Formación de Conglomerados a Partir de Coloides



Aumento de T promueve
La disociación de conglomerados
A coloides

Figura 55. Perfiles de la subfracción A2 medidos con el detector de azufre que muestra dos zonas principales. La zona I posee un perfil de agregado similar al hallado para los asfaltenos. La zona II, de masas molares mucho más altas, que llamaremos conglomerados.

GPC ICP MS

Formación de Conglomerados a Partir de Coloides

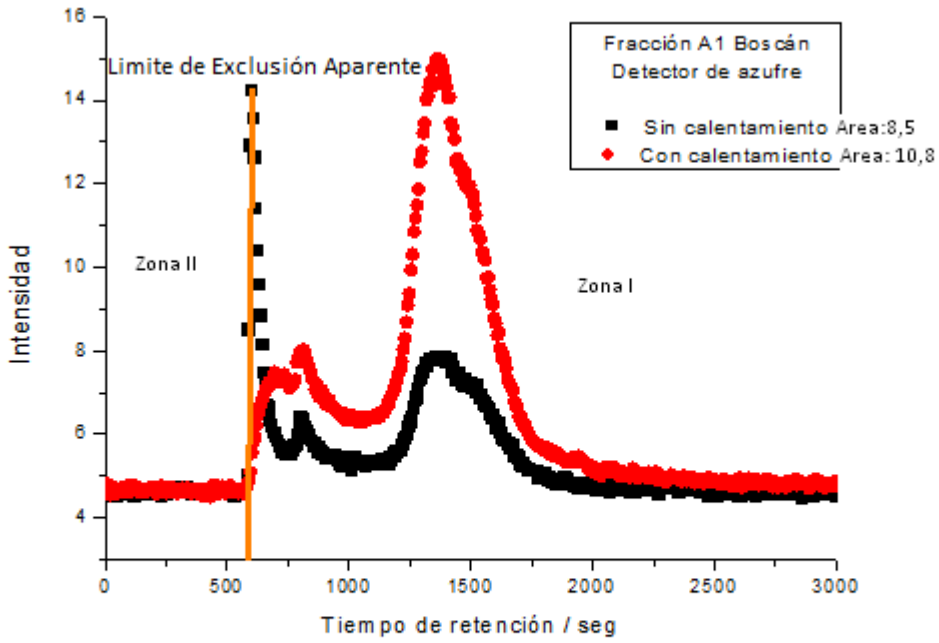


Figura 56. Perfiles correspondientes a la subfracción A1. La forma del perfil correspondiente al caso sin calor sugiere una porción excluida de las columnas, señalada mediante la recta vertical cercana a 600s

Comentarios Finales

✓Se distinguen al menos tres tipos de cuerpos: moléculas, coloides y conglomerados. Al aumentar progresivamente la concentración de soluto en el medio, los primeros coloides aparecen a concentraciones ultrabajas, promovidos

por MTA1 que también contienen MTA2 , y otros componentes como resinas y CA. A mayores concentraciones, los coloides se agregan formando conglomerados.

✓Si las condiciones durante la producción no son las mejores, el conglomerado coagula o flocula mediante conexiones ácido-base.

✓Mediante el desplazamiento del ácido o la base con un surfactante, a la manera descrita para PNF, es posible dispersar los conglomerados.

Bajo casi cualquier condición de operación la cantidad de moléculas no es significativa. En el crudo, los asfaltenos deben imaginarse como coloides, conglomerados o flóculos

Comentarios Finales

- ✓De haber separación de fases durante la producción, ella sucede en la cara del pozo pues allí ocurre la mayor caída de presión. El flóculo se deposita sobre la arena presente y debe desalojarse rápidamente. De no hacerse así, este envejece y se hace más difícil su remoción.
- ✓De haber agua en la producción, se formarán emulsiones estabilizadas por películas muy resistentes (viscoelásticas) formadas en la interfase luego de la floculación de los conglomerados. La deshidratación de las emulsiones formadas (w/o)se logra con el empleo de surfactantes poliméricos del tipo de óxidos de etileno combinado con óxidos de propileno.

Comentarios Finales

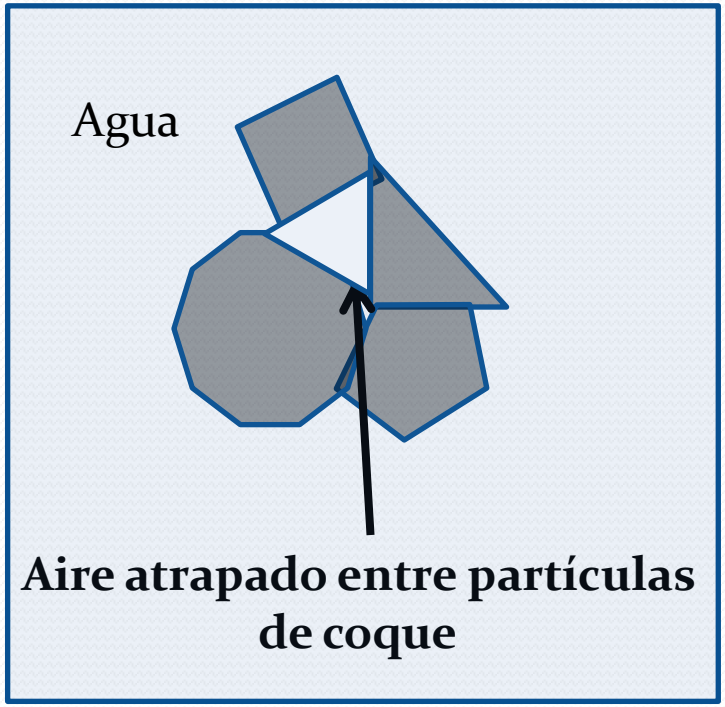
Durante la refinación, la pirólisis profunda ocurre cerca de 450 ºC, según los TGA de asfaltenos. A tales temperaturas, además de coloides, habrá una cantidad importante de moléculas y tanto los unos como las otras, pierden cerca del 50% de su peso, lo que coincide aproximadamente con el contenido de alifáticos de la muestra. La perdida de alifáticos e hidrógeno, conduce a la formación de polímeros poliaromáticos insolubles conocidos como coque.

Salvo el caso de refinación, donde la alta temperatura promueve la disociación Coloidal , y a concentraciones extremadamente diluidas, los asfaltenos Deben considerarse como coloides y conglomerados. Ello facilita la interpretación de su comportamiento en términos de una propuesta realista.

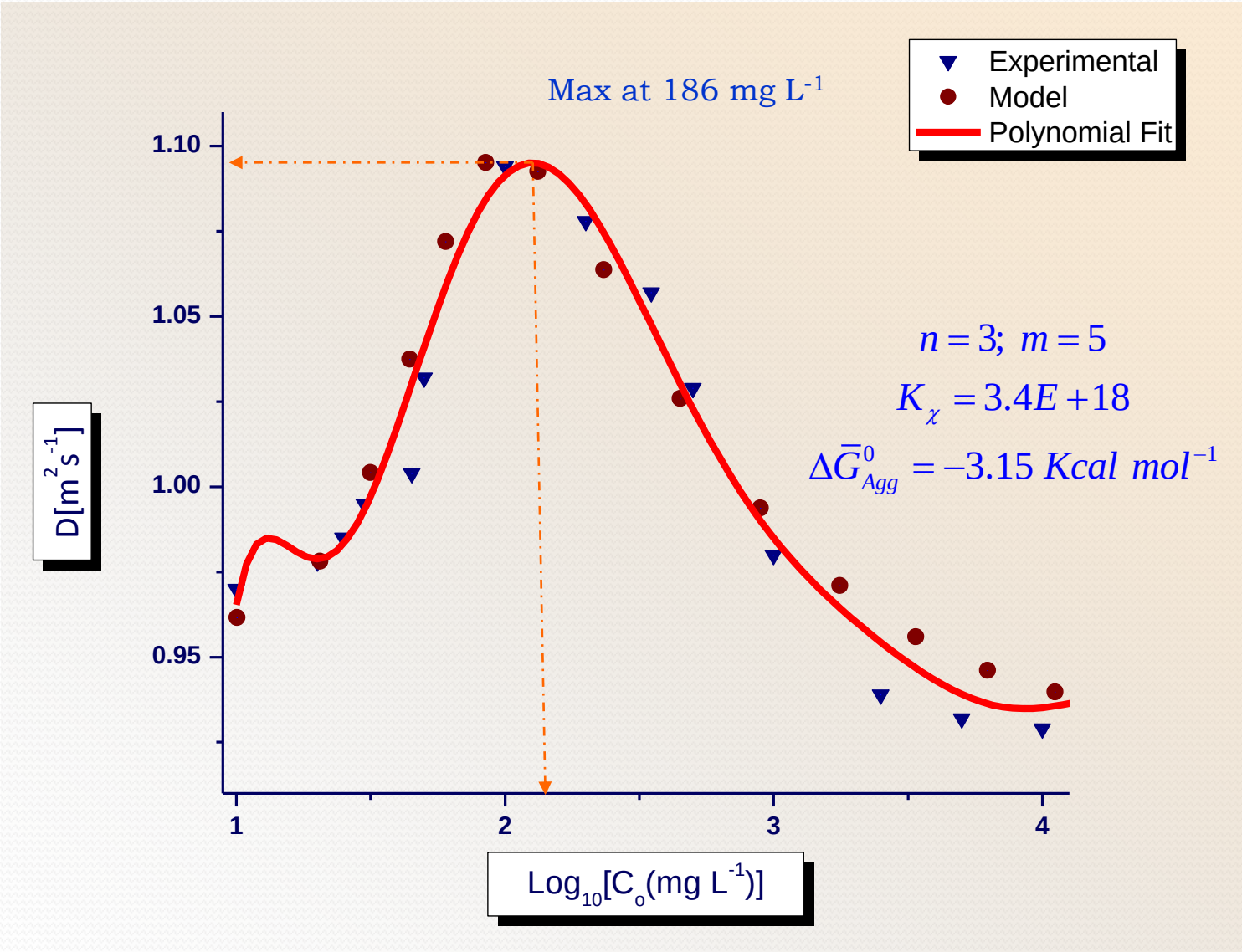
Reconocimientos

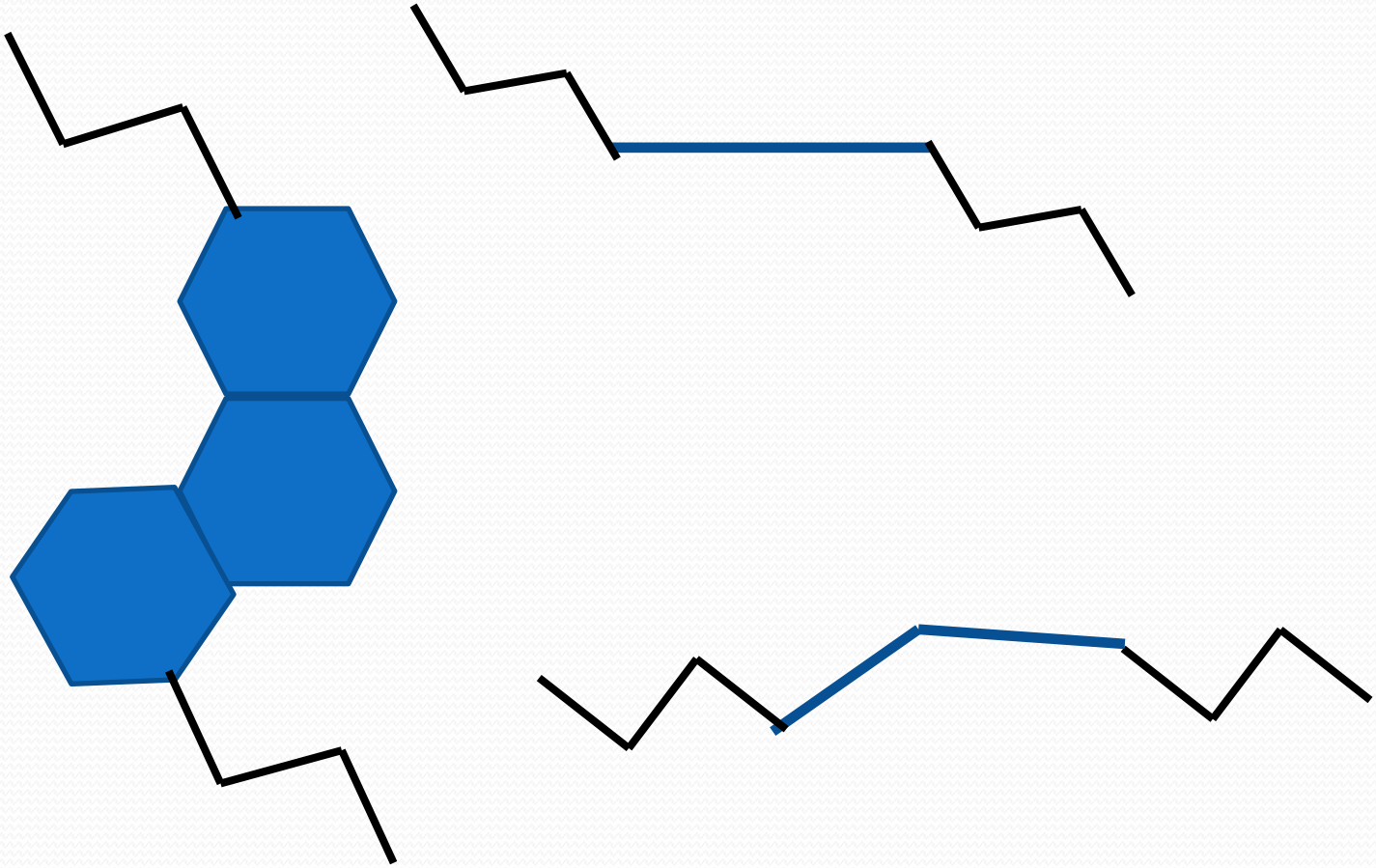
Mi más sentida palabra de agradecimiento al Comité Organizador y en especial al Profesor, colega y amigo Dr. Juan Carlos Pereira por su amable invitación a participar en este importante evento

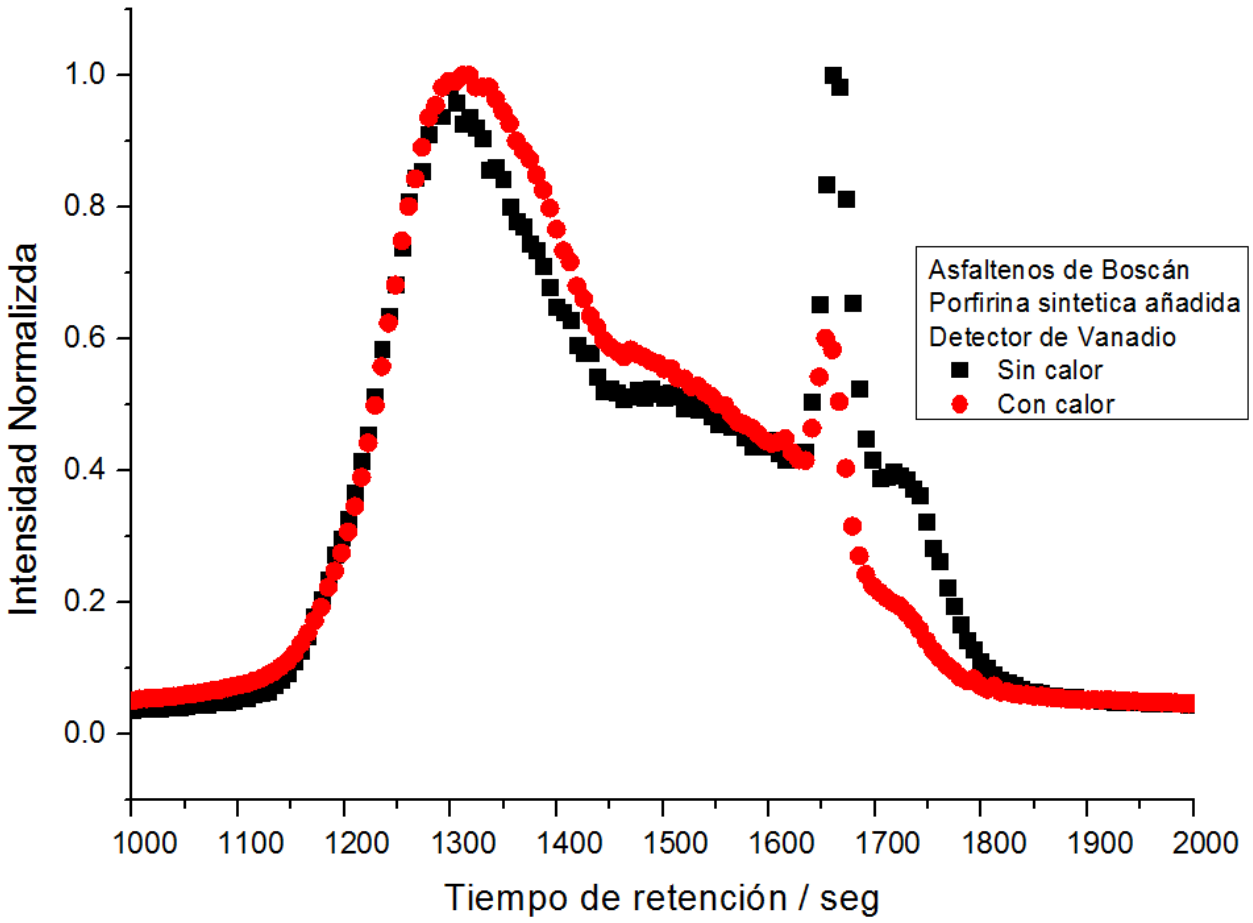
MUCHAS GRACIAS


Agua
Aire atrapado entre partículas de coque

Comparison of Observed And Calculated Diffusivities






Intensidad Normalizda
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
1000
1100
1200
1300
1400
1500
1600
1700
1800
1900
2000
Tiempo de retención / seg
Asfaltenos de Boscán
Porfirina sintetica añadida
Detector de Vanadio
Sin calor
Con calor