

Dimensión fractal de asfaltenos en capa delgada en presencia de un estabilizante

Fractal Dimension of Asphaltenes on thin Layer in Presence of a Stabilizer

MSc. Edgardo J. Suárez-Domínguez¹, MSc. Juvencio A. Betancourt-Mar¹, Lic. José A. Llanos-Pérez¹,
Dr. José M. Nieto-Villar², Dr. Arturo Palacio-Pérez³, Dra. Elena Izquierdo-Kulich²
jsd@mics.edu.mx 

¹Mexican Institute of Complex Systems, Tamaulipas, México; ²Departamento de Química-Física, Universidad de la Habana, La Habana, Cuba; ³Instituto de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México, México D.F.

● Resumen

Los asfaltenos son compuestos polinucleares polares de alto peso molecular que forman una suspensión coloidal en el petróleo crudo. Estos compuestos tienden a precipitar en la superficie interna de los ductos y equipos, lo que puede provocar problemas tecnológicos en los procesos de extracción y fraccionamiento de crudo. Por esta razón se han desarrollado productos químicos que estabilizan los agregados coloidales, permitiendo que el crudo fluya al modificar sus características reológicas. En la presente investigación se utilizan herramientas de los sistemas dinámicos para estudiar el efecto de un estabilizante de asfaltenos, denominado BRV, en petróleo. Se propone además un modelo para evaluar el coeficiente de precipitación de los asfaltenos, que puede cuantificar la efectividad de un reductor de viscosidad, encontrándose que el incremento en la concentración del dispersante permite disminuir el coeficiente de precipitación.

Palabras clave: estructura fractal de sólidos desordenados, petróleo, coloides.

● Abstract

Asphaltenes are polar polynuclear compounds of high molecular weight, which form a colloidal suspension in crude oil. These compounds tend to precipitate on the internal surface of pipelines and equipment, which may cause extraction and crude fractionation technological processes problems. For this reason, we have developed chemicals that stabilize the colloidal aggregates, allowing the oil to flow and modify their rheological properties. We used dynamical systems tools to study the effect of an asphaltene stabilizer called BRV, in oil. It is further proposed a model for assessing the ratio of precipitation of asphaltenes, which can quantify the effectiveness of a viscosity reducer, finding that the increase in the concentration of the dispersant can reduce the coefficient of precipitation.

Keywords: fractals structure of disordered solids, fossil fuels petroleum, colloids.

● Introducción

Los asfaltenos son sustancias orgánicas que se encuentran en el petróleo crudo /1-4/. Su estructura consiste en un núcleo aromático condensado que puede contener desde 4 hasta 20 anillos bencénicos, los cuales están ligados

con cadenas alquílicas y cicloalcanos, además de compuestos heterocíclicos que poseen nitrógeno, azufre y oxígeno /5, 6/.

Estas moléculas presentan partes relativamente polares, dadas por los anillos aromáticos, y partes apolares dadas por las cadenas alifáticas.

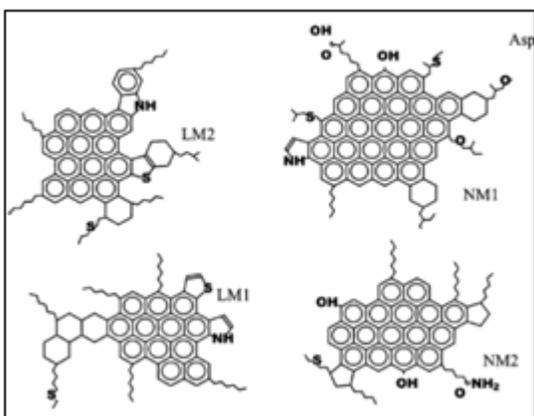


Fig. 1 Estructuras moleculares de los asfaltenos /6/.

El establecimiento de puentes de hidrógeno y de interacciones dipolo-dipolo causan la agregación de las moléculas de asfaltenos para formar miscelas /7/. La estabilidad del sistema coloidal depende de las características del medio de dispersión, de la temperatura y de la presión /8-10/. En presencia de hidrocarburos apolares, como el n-heptano, estos agregados coloidales tienden a flocular y precipitar, mientras que las poliefinas y esteres de ácidos grasos forman una doble capa eléctrica que incrementan la estabilidad del sistema disperso, disminuyendo la cantidad de precipitado formado /7, 11, 12/.

La precipitación de asfaltenos en el petróleo crudo se ha descrito considerando que este es el resultado de uno o varios mecanismos que actúan de forma simultánea, entre los que se puede mencionar 1) efecto de la polidispersidad; 2) efecto estérico coloidal; 3) efecto de agregación y 4) efecto electrocinético. En la actualidad no se conoce con exactitud el mecanismo real por el cual ocurre este proceso /13/.

Los agregados de asfaltenos y sus precipitados forman estructuras espaciales complejas, muy difíciles de caracterizar a través de la geometría euclidiana, por lo que resulta más plausible el empleo de la geometría fractal /14/. En este sentido, los patrones que forman los precipitados, como el que se muestra en la figura 2A, se pueden caracterizar a través de la dimensión fractal de capacidad f /15/, definida como:

$$f = -\lim_{r \rightarrow 0} \frac{\ln N_0(r)}{\ln \frac{1}{r}} \quad (1)$$

donde r es el tamaño de los N sitios en los cuales se divide la imagen bidimensional y N_0 es el número de sitios en los cuales se detecta la presencia de precipitado.

El valor de la dimensión fractal de un patrón determinado depende de los procesos dinámicos que tienen lugar durante su formación y de la naturaleza aleatoria de estos procesos, por lo que puede emplearse el formalismo de los métodos estocásticos para establecer la relación entre la dimensión fractal y la dinámica de los procesos a escala microscópica que ocurren en el sistema estudiado /16/.

Estableciendo como hipótesis que la dimensión fractal de los agregados precipitados constituye una manifestación de la dinámica de los procesos estocásticos que ocurren a escala molecular, se propone un modelo mesoscópico a partir del cual es posible obtener una relación entre la dimensión fractal del patrón precipitado y las constantes de velocidad de los procesos de precipitación y disolución. El modelo propuesto fue aplicado para estudiar el efecto del surfactante BRV, compuesto por esteres de ácidos grasos e hidrocarburos de bajo peso molecular /17/, sobre la precipitación de los asfaltenos en presencia de n-heptano.

● Materiales y métodos

Los asfaltenos fueron obtenidos a partir de petróleo crudo a través de su precipitación con n-heptano, preparándose una solución de composición 1,8% de asfaltenos en tolueno (P/V). Con esta solución se prepararon soluciones 1:1 con n-heptano, al que se añadieron diversos porcentajes de BRV®. Se colocó un volumen de 400 μL de cada mezcla sobre un porta-objetos de 2·1,5 cm, dejándose secar a 25 °C y presión atmosférica. La película formada por los precipitados de asfaltenos se observó con un microscopio *Konus College #5302*, ocular *WF 15x*, con aumento 10X. Los patrones fueron fotografiados con una cámara *SONY DSC-W530 Cyber Shot* de 14,1 Megapíxeles de resolución, lente *Carl Zeiss* y zoom óptico 4X con una resolución de 7 Megapíxeles.

A los patrones formados se les determinó la dimensión fractal por conteo de caja mediante el programa *ImageJ v1.40g* /18/. Cada imagen a color

se convierte en una imagen de 8 bits, a partir de la cual se obtiene una imagen binaria del patrón formado por el precipitado, a la cual se le determina la dimensión fractal f (figura 2 B).

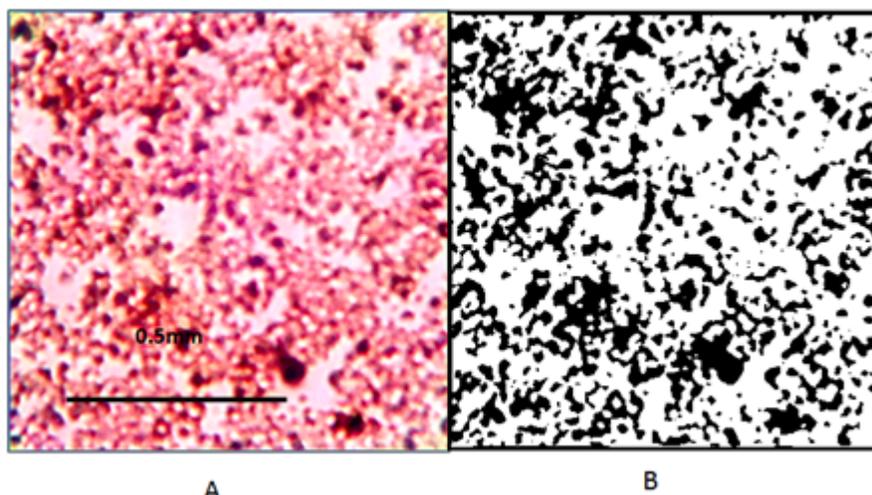


Fig. 2 Patrón formado por asfalto precipitado en presencia de n heptano observado con un nivel de magnificación de 10x. A: fotografía del precipitado. B: imagen del patrón formado por el precipitado, cuya dimensión fractal es 1,60.

Obtención del modelo matemático

El sistema se visualiza como una región en 2D de tamaño Ω , en la cual, a escala microscópica, existen dos tipos de entidades: las moléculas de asfaltenos α precipitadas y las moléculas de asfaltenos β que se encuentran disueltas. Se supone que tienen lugar dos procesos fundamentales: i) la disolución del precipitado, el cual se representa como:



y cuya probabilidad de transición por unidad de tiempo se supone:

$$W_1 = gn_\alpha \quad (3)$$

donde n_α es el número total de moléculas de asfalto que se encuentran en el precipitado y g (t^{-1}) es la constante de velocidad de disolución, y ii) la precipitación de asfaltenos:



cuya probabilidad de transición por unidad de tiempo se define *a priori* de la forma:

$$W_2 = kn_\beta \quad (5)$$

donde n_β es el número de moléculas que se encuentran disueltas y k (t^{-1}) es la constante de velocidad de precipitación, la cual depende de las fuerzas de atracción de Van der Waals.

Si se toma en cuenta que la presión de vapor es muy baja, entonces el número total N de moléculas de asfalto permanece constante:

$$n_\alpha + n_\beta = N = cte \quad (6)$$

y la ecuación (5) puede ser escrita de la forma:

$$W_2 = k(N - n_\alpha) \quad (7)$$

En la escala microscópica se va a considerar que la variable que describe al sistema es el número total de moléculas de asfalto precipitadas n_α . Tomando en cuenta las probabilidades de transición por unidad de tiempo establecidas *a priori* se obtiene la ecuación maestra /19/:

$$\frac{\partial P(n_\alpha, t)}{\partial t} = (E^{-1} - 1)k(N - n_\alpha)P(n_\alpha, t) + (E^{+1} - 1)gn_\alpha P(n_\alpha, t) \quad (8)$$

$$P(n_0, 0) = 1 \quad (9)$$

la cual describe el comportamiento temporal de la probabilidad $P(n_\alpha, t)$ de tener n_α moléculas de asfalto precipitadas al tiempo t . Esta es una ecuación maestra lineal en relación con las probabilidades de transición por unidad de tiempo, por lo que se puede hallar su solución analítica exacta. Si el cambio Δn_α que tiene lugar cuando ocurre un proceso microscópico individual es despreciable en comparación con el número total de moléculas N que existen en la región de tamaño Ω , entonces n_α puede considerarse como una variable continua y la solución de la ecuación (8), obtenida a partir de la ecuación de Fokker Planck correspondiente [20], es una función de distribución gaussiana, donde el comportamiento temporal del valor esperado $\langle n_\alpha \rangle$ y la varianza σ están dados por el sistema de ecuaciones diferenciales:

$$\frac{d\langle n_\alpha \rangle}{dt} = k(N - \langle n_\alpha \rangle) - g\langle n_\alpha \rangle \quad (10)$$

$$\langle n_\alpha \rangle_{t=0} = n_0 \quad (11)$$

$$\frac{d\sigma}{dt} = -2(g + k)\sigma + k(N - \langle n_\alpha \rangle) + g\langle n_\alpha \rangle \quad (12)$$

$$\sigma(0) = 0 \quad (13)$$

Si se definen las variables adimensionales:

$$\phi = \frac{\langle n_\alpha \rangle}{N} \quad (14)$$

$$\sigma_\phi = \frac{\sigma}{N^2} \quad (15)$$

$$\tau = gt \quad (16)$$

y el parámetro adimensional μ , que al representar la relación entre las constantes de velocidad de precipitación k y de disolución g , respectivamente, se va a denominar como coeficiente de precipitación μ del sistema:

$$(17)$$

entonces las ecuaciones diferenciales (10) y (12) se reescriben de la forma:

$$\frac{d\phi}{d\tau} = \mu(1 - \phi) - \phi \quad (18)$$

$$\phi(0) = \phi_0 \quad (19)$$

$$\frac{d\sigma_\phi}{d\tau} = -2(1 + \mu)\sigma_\phi + \varepsilon(\mu(1 - \phi) + \phi) \quad (20)$$

$$\sigma_\phi(0) = 0 \quad (21)$$

donde $\varepsilon = \frac{1}{N}$ es el factor de escalado que involucra al inverso del tamaño del sistema observado, ya que $N \equiv \Omega$.

En estado estacionario se tiene:

$$\phi = \frac{\mu}{\mu + 1} \quad (22)$$

$$\sigma_\phi = \varepsilon \frac{\phi - \mu(\phi - 1)}{2\mu + 2} \quad (23)$$

Evidentemente:

$$\sigma_\phi = \varepsilon \frac{\mu}{(\mu + 1)^2} \quad (24)$$

Las ecuaciones (22) y (23) representan el modelo mesoscópico del sistema en estado estacionario [19, 20], donde la función $P(x)$, que representa la probabilidad de que en estado estacionario la fracción de moléculas de asfaltos precipitadas sea igual a x , está dada por:

$$P(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_\alpha}} \exp\left(-\frac{(x - \phi)^2}{2\sigma_\phi}\right) \quad (25)$$

A escala macroscópica la variable que se va a seleccionar para describir el estado del sistema en estado estacionario es la dimensión fractal f correspondiente al patrón que exhibe el precipitado. Para estimar teóricamente el valor de f a partir del modelo mesoscópico se toman en cuenta las siguientes consideraciones: 1) la probabilidad $P(x)$ se visualiza desde el punto de vista del conjunto [19], de tal forma que su valor esperado se identifica con la densidad ρ del precipitado en el sistema:

$$\rho = \int (P(x))P(x)dx \equiv \frac{1}{\sqrt{\sigma_\alpha}} \quad (26)$$

y 2) la morfología fractal del patrón precipitado constituye una manifestación de las fluctuaciones internas, las cuales escalan de forma inversa con el tamaño del sistema, por lo que el factor de escalado ε se selecciona considerando que la magnitud de las fluctuaciones sea comparable al valor esperado, de tal manera que $\phi \rightarrow \varepsilon$. Expresando entonces la varianza como una función de potencias de ε .

$$\sigma_{\phi} = \varepsilon^{\varphi} \quad (27)$$

donde:

$$\varphi = \lim_{\varepsilon \rightarrow 1} \lim_{\phi \rightarrow \varepsilon} \left(\frac{d \ln \sigma_{\phi}}{d \phi} \left(\frac{d \ln \phi}{d \phi} \right)^{-1} \right) = 1 - \mu \quad (28)$$

La cantidad de precipitado Φ presente en un sistema de tamaño L puede ser estimado a partir de la dimensión fractal de capacidad f definida de acuerdo con la ecuación (1), y a su vez se relaciona con la densidad ρ de precipitado, de tal forma que:

$$\Phi \equiv L^f \equiv \lim_{\varepsilon \rightarrow L} \iint_0^L \rho(\varepsilon) d\varepsilon d\varepsilon \quad (29)$$

Sustituyendo la ecuación (27) en la ecuación (26), y la ecuación resultante en la ecuación (29) se obtiene una expresión que relaciona la dimensión fractal f con el coeficiente de precipitación μ :

$$\begin{aligned} f &= 2 - 0,5 \varphi \\ &= A\mu + B \end{aligned} \quad (30)$$

Los parámetros A y B que aparecen en la ecuación (30) se calculan tomando en cuenta que la dimensión fractal se encuentra entre 1 y 2 y el intervalo de valores que puede tomar el coeficiente de precipitación μ . En este sentido, se va a establecer que μ toma valores entre 0 y 1, de tal manera que cuando $\mu \rightarrow 0$ prácticamente no ocurre precipitación y $f \rightarrow 1$, mientras que para $\mu \rightarrow 1$ prácticamente todas las moléculas de asfaltenos se encuentran precipitadas, de tal manera que $f \rightarrow 2$. A partir de estas consideraciones se obtiene la expresión que permite cuantificar el grado de precipitación de los asfaltenos mediante el coeficiente de precipitación μ a partir de la dimensión fractal que exhibe el patrón formado por el precipitado:

$$\mu = f - 1 \quad (31)$$

● Resultados y discusión

El modelo propuesto para determinar el coeficiente de precipitación fue utilizado para evaluar el efecto del BRV /17/ sobre la precipitación de los asfaltenos. Los resultados experimentales obtenidos se muestran en la tabla 1.

TABLA 1. DIMENSIÓN FRACTAL DETERMINADA EXPERIMENTALMENTE

Concentración de BRV (%)	Dimensión fractal promedio
0	1,62 ± 0,05
1	1,64 ± 0,05
2	1,51 ± 0,07
3	1,42 ± 0,07
4	1,18 ± 0,20
5	1,20 ± 0,08
7	1,20 ± 0,10

A partir de la dimensión fractal promedio se determinó el coeficiente de precipitación μ de cada muestra de acuerdo con la ecuación (31), y se utilizaron técnicas estadísticas para determinar el efecto de la concentración C (%) de BRV sobre el cociente de precipitación μ . En este caso se ajustó un modelo polinomial de segundo orden:

$$(32)$$

para el cual se obtuvo $R^2 = 88,5397\%$, $R^2_{g.l.} = 82,8095\%$ y un error estándar del estimado igual a 0,0853. El modelo ajustado explica el 88,5391% de la variabilidad de los datos con un 95% de confiabilidad, donde existe una relación estadísticamente significativa entre μ y la concentración C de BRV. El estadístico de Durbin-Watson (1,98836) para $P = 0,0941$ mostró que no existe autocorrelación serial de los residuos, por lo que el modelo estadístico fue aceptado.

En la figura 3 se muestra el comportamiento experimental observado y el modelo estadístico ajustado.

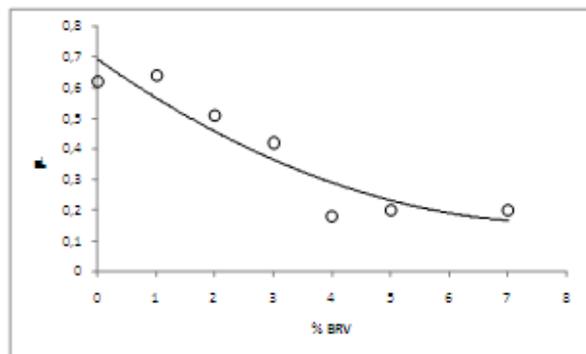


Fig. 3 Comportamiento del coeficiente de precipitación con respecto a la concentración C de BRV. (○): experimental; (-): modelo ajustado.

Como se observa, el incremento de la concentración de BRV disminuye la formación de asfalteno precipitado, lo cual indica que este producto puede actuar como surfactante para incrementar la estabilidad del sistema coloidal de los asfaltenos en el petróleo crudo. Este comportamiento se debe a que los ésteres de ácidos grasos, los cuales tienen una parte polar en su estructura molecular, se adsorben sobre la superficie de los agregados de asfaltenos, formándose una doble capa eléctrica que incrementa las interacciones de repulsión entre los agregados.



Conclusiones

Se obtuvo un modelo basado en el formalismo estocástico a partir del cual fue posible establecer la relación entre la dimensión fractal de los patrones que forma el precipitado de asfaltenos y el coeficiente de precipitación, que expresa la relación entre las constantes de velocidad de los procesos de precipitación y disolución.

El modelo obtenido fue empleado para analizar el efecto del BRV sobre los asfaltenos en presencia de n-heptano, encontrándose experimentalmente que el incremento en la concentración de BRV disminuye el coeficiente de precipitación del sistema.

La dimensión fractal por conteo de caja correspondiente a los patrones formados por los precipitados de asfaltenos puede ser una herramienta para estudiar la eficacia de diferentes agentes dispersantes.

Agradecimientos

La presente investigación se realizó con el auspicio de la empresa mexicana Geo Estratos SA de CV.



Bibliografía

1. RIAZI, M. R. "Characterization and Properties of Petroleum Fractions. Vol. 50. West Conshohocken". PA: *ASTM International*. 2005.
2. BALL, R.; JONES, J. C. "Thermodynamics of the Deposition of Complex Waxes and Asphaltenes in Crude Oil". *The Open Thermodynamics Journal*. 2009, 3, p. 34-37.
3. EVDOKIMOV, I. N. "Importance of Asphaltene Content in Petroleum II: Multi-peak Viscosity Correlations". *Petroleum Science and Technology*. 2010, 28/9, p. 920-924.
4. FRIGERIO, F. "Nanoaggregation and Solubility of Crude Oil Asphaltenes from Molecular Dynamics Simulations". In: International Conference. Proceedings. *Recent Advances in Biology and Biomedicine*. Bulucea C. A., Mladenov, V., Pop E., Leba M., Mastorakis N. (eds). WSEAS, 2009.
5. SPEIGHT, J. G. *The chemistry and technology of petroleum*. Marcel Dekker (ed.). New York: 1980, p. 401-471.
6. GROENZIN, H.; MULLINS, O. C. "Asphaltene Molecular Size and Structure". *The Journal of Physical Chemistry A*. 1999, 103/50, p. 11237-11245.
7. YANG, X.; LU, W.; ESE, M.; SJOBLUM, J. "Film Properties of Asphaltenes and Resins". *Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology*. 2001, p. 525-540.
8. KALLEVIK, H.; KVALHEIM, O.; SJOBLUM, J. "Asphaltene Molecular Size and Structure". *Journal of Colloid and Interface Science*. 2000, 225, p. 494-504.
9. BAUGET, F.; LANGEVIN, D.; LENORMAND, R. "Dynamic Surface Properties of Asphaltenes and Resins at the Oil-Air Interface". *Journal of Colloid And Interface Science*. 2001, 239, p. 501-508.
10. GAFONOVA, O.; YARRANTON, H. "The Stabilization of Water-in-Hydrocarbon Emulsions by Asphaltenes and Resins". *Journal Of Colloid And Interface Science*. 2001, 241, p. 469-478.
11. SPIECKER, P. M.; GAWRYS, K. L.; TRAIL, C. B.; KILPATRICK, P. K. "Effects of Petroleum Resins on Asphaltene Aggregation and Water-in-Oil Emulsion Formation". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2003, 220/1, p. 9-27.

-
12. SIROTA, E. B. "Physical Structure of Asphaltenes". *Energy & Fuels*. 2005, 19/4, p. 1290-1296.
 13. MANSOORI, A. "Asphaltene Flocculation and Collapse from Petroleum Fluids". *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2001, 17, p. 101.
 14. CALLEJAS FERNÁNDEZ, J.; TIRADO MIRANDA, M.; SMITH, A.; FERNÁNDEZ BARBERO, A. "Determinación de la dimensión fractal de los agregados coloidales". *Anales de Física*. 1998, 94/2, 73-78.
 15. MANDELBROT, B. B. *The Fractal Geometry of Nature*. New York: Ed. Freeman, 1982.
 16. IZQUIERDO KULICH, E.; DE QUESADA, M. A.; PÉREZ AMOR, C. M.; TEXEIRA, M. L.; NIETO VILLAR, J. M. "The Dynamics of Tumor Growth and Cell Pattern Morphology". *Mathematical Biosciences and Engineering*. 2009, 6/3, p. 547.
 17. GONZÁLEZ DÁVILA, V.; SUÁREZ DOMÍNGUEZ, E. J. "Study of Sustainable Viscosity Reduction for Extra-Heavy Crude Oil: BRV". *ENERLAC*. 2012, 4, p. 142-150.
 18. ROSBAND, W. *ImageJ 1.40g* [en línea]. National Institutes of Health USA 2013. Disponible en Internet: <<http://rsb.info.nih.gov/ij/>>.
 19. VAN KAMPEN, N. G. *Stochastic Processes in physics and chemistry*. New York: Ed. N H publications Elsevier, 1992.
 20. GARDINER, C. W. *Handbook of Stochastic Methods*. Verlag, Berlin: Ed. Springer, 2004.