

**SIMULACIÓN MOLECULAR DEL EFECTO DE LA AGREGACIÓN  
DE ASFALTENOS EN LA VISCOSIDAD DE SISTEMAS  
ASFALTENO-SOLVENTE**

Por

Ana Milena Velásquez Velásquez

Trabajo presentado como requisito parcial  
para optar al título de

Magister en Ingeniería- Ingeniería Química

Director:

Bibian Hoyos Madrigal, Ph.D.

UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA  
Sede Medellín

Facultad de Minas

Departamento de Procesos y Energía

Marzo de 2016

Este trabajo ha sido apoyado por Ecopetrol S. A. mediante el acuerdo de cooperación “AC”  
No. 04 derivado del convenio marco 5211385.

# **Agradecimientos**

Quiero agradecer a Ecopetrol por el apoyo económico brindado, a la Universidad Nacional de Colombia sede Medellín por su soporte logístico y contribución en mi formación como profesional y ser humano. Al profesor Bibian Hoyos Madrigal por su paciencia y disposición para guiarme en este proceso. A Wilson Cañas Marín por haber sido un enlace y apoyo desde la industria.

Doy gracias a mi madre y hermanas por su apoyo y paciencia. Finalmente, quisiera agradecer a todas aquellas personas que de una u otra forma han contribuido en el cumplimiento de este objetivo.

# Resumen

En este trabajo se determina el efecto de la concentración y el tipo de estructura de los asfaltenos en la agregación y la viscosidad de sistemas asfalteno/solvente, mediante el uso de técnicas de simulación molecular. El estudio se realiza para representaciones formadas por una mezcla de cuatro moléculas de asfalteno y sistemas compuestos exclusivamente por asfaltenos tipo archipiélago y tipo isla, usando concentraciones en peso de asfaltenos del 15 y 30 % en tolueno y n-heptano.

Inicialmente se determina el valor de la viscosidad de mezclas de n-heptano y tolueno usando tres técnicas de simulación molecular, con el objetivo de validar la herramienta de simulación y la forma de cálculo de la viscosidad. Entre estas técnicas de simulación se encuentra que: el método de G-K produce los mejores resultados y presenta el mejor balance entre la calidad de los resultados y el tiempo de simulación requerido. La técnica de NEMD genera resultados aceptables para la viscosidad del sistema, pero requiere mayor tiempo de simulación y la determinación de valores apropiados de la velocidad de cizallamiento. Por su lado, la técnica de rNEMD es rápida, elimina la necesidad de determinar un grupo de valores para la velocidad de cizallamiento pero presenta grandes fluctuaciones en la medida de la velocidad de cizallamiento y de la viscosidad.

En el estudio del efecto de la estructura molecular de los asfaltenos en el tamaño promedio de agregación, se obtiene que las moléculas de asfalteno usadas presentan una fuerte consistencia con la definición de solubilidad de los asfaltenos en tolueno y la insolubilidad en solventes como el n-heptano. Por otro lado el número de moléculas por agregado en tolueno y n-heptano, se encuentra entre dos y cuatro moléculas. Se determina que las moléculas tipo archipiélago presentan poca agregación en tolueno y n-heptano. Finalmente se encuentra que en n-heptano la agregación aumenta con la concentración de los asfaltenos en la solución, mientras que en tolueno la agregación permanece en valores pequeños sin importar la concentración o la molécula de asfalteno que se use.

Por último se determina la viscosidad de las diferentes representaciones de asfalteno en n-heptano y tolueno. Se encuentra que el valor de la viscosidad no se ve directamente afectado por la forma estructural de la representación del asfalteno, sin embargo sí se ve afectado por la concentración y el tipo de solvente. Finalmente, se obtiene que el valor de la viscosidad no presenta un cambio considerable con el tamaño promedio de agregación, es decir que la agregación varía en el tiempo pero la herramienta de cálculo no es lo suficientemente sensible para percibir el cambio en el valor de la viscosidad por efecto de la variación en el tamaño de agregación.

# Prólogo

La explotación de hidrocarburos constituye uno de los principales motores económicos en Colombia. En este importante sector de la economía confluyen factores políticos, sociales, económicos e investigativos. En este último, la participación de las universidades y centros de investigación han tenido un crecimiento importante en los últimos años. Debido, principalmente, al rol de promotor de soluciones enfocado a los retos de producción, a los que a diario se enfrenta la industria petrolera nacional.

En este sentido, los esfuerzos investigativos han abordado trabajos tanto experimentales como teóricos. Los trabajos experimentales son los de mayor aplicación en la evaluación de inyección de tratamientos y pronósticos de tasas de recobro generadas por la aplicación de diferentes tecnologías de estimulación de pozos. Otro aporte importante, es la cuantificación del daño de formación asociados a factores inducidos y naturales dentro del yacimiento.

Debido a que este tipo de trabajos empíricos operan como modelos de caja negra, muchos de los fenómenos presentes en el proceso de extracción de hidrocarburos no tienen un esclarecimiento concertado. Razón por la cual, los estudios teóricos han cobrado importancia en el estudio de diferentes aspectos asociados a la producción y extracción de hidrocarburos. En esta línea de investigación, las técnicas de simulación molecular son una alternativa promisoriosa para la industria petrolera, cuya industria a nivel mundial presenta un crecimiento importante, aunque a nivel nacional aún es insipiente.

En la presente tesis se realiza un estudio del efecto de la agregación de asfaltenos en la viscosidad de sistemas asfalteno-solvente mediante simulación molecular. Este estudio es presentado en cuatro secciones. En la primera sección se realiza una introducción al estudio de los asfaltenos, desde una aproximación experimental y teórica. Se abordan los trabajos que estudian la arquitectura molecular de los asfaltenos y su representación computacional.

La segunda sección se enfoca en el estudio de la viscosidad y la determinación de una metodología de cálculo mediante técnicas de simulación. Se realiza una comparación de las características de aplicabilidad y desempeño de tres técnicas de simulación molecular en el cálculo de la viscosidad de mezclas de n-heptano y tolueno (conocidas como heptol).

En la tercera sección se introduce el tema de los modelos de agregación de asfaltenos. Se determina el efecto de la estructura molecular de los asfaltenos en el tamaño promedio de agregación, usando varias concentraciones de asfalteno en tolueno y n-heptano.

Por último en la cuarta sección se aplica la metodología desarrollada en la sección dos, para calcular la viscosidad de sistemas de asfaltenos en solución. Se determina el efecto en la viscosidad de varias estructuras de asfalteno bajo diferentes concentraciones en tolueno y n-heptano.

# Índice general

Índice de figuras .....	vi
Índice de tablas .....	viii
<b>Capítulo 1 .....</b>	<b>1</b>
<b>Introducción .....</b>	<b>1</b>
Referencias.....	9
<b>Capítulo 2 .....</b>	<b>19</b>
<b>Comparación de modelos moleculares para el cálculo de la viscosidad de mezclas heptano-tolueno .....</b>	<b>19</b>
2.1.    Métodos para el cálculo de la viscosidad.....	21
2.1.1.    Métodos de contribución de grupos .....	21
2.1.2.    Técnicas de simulación molecular.....	26
2.2.    Resultados y discusión.....	31
2.2.1.    Métodos de contribución de grupos .....	31
2.2.2.    Métodos de simulación molecular .....	33
2.2.3.    Comparación entre las cinco técnicas.....	39
2.3.    Conclusiones .....	40
Referencias.....	42
<b>Capítulo 3 .....</b>	<b>46</b>
<b>Efecto de la estructura molecular en la agregación de asfaltenos.....</b>	<b>46</b>
3.1.    Modelo .....	49
3.2.    Resultados .....	54
3.3.    Conclusiones .....	62

Referencias.....	63
<b>Capítulo 4</b> .....	68
<b>Efecto de la concentración y la estructura molecular de los asfaltenos en la viscosidad</b> .....	68
4.1. Modelo .....	70
4.2. Resultados .....	72
4.3. Conclusiones .....	76
Referencias.....	77
<b>Recomendaciones</b> .....	80

# Índice de figuras

Figura 1.1. Estructuras típicas de los asfaltenos. Izquierda: estructura continental. Derecha: estructura archipiélago. Tomado de [32].	3
Figura 1.2. Izquierda: representación de la molécula de asfalto con heteroátomos en su estructura. Tomado de [48]. Derecha: estructura de la porfirina de níquel. Tomado de [49].	6
Figura 1.3. Estructura típica de asfalto con problemas de efecto pentano en su estructura. Tomado de [95].	9
Figura 2.1. Estructura del n-heptano y el tolueno con sus respectivas cargas parciales.	30
Figura 2.2. Viscosidad de mezclas tolueno- n-heptano obtenidos con las técnicas UNIFAC-VISCO y G-N.	33
Figura 2.3. Densidad experimental y densidad obtenida por simulación molecular, a 293 K y 1atm.	34
Figura 2.4. Determinación de la viscosidad a cero esfuerzo para mezclas de tolueno-heptano con NEMD.	36
Figura 2.5. Determinación de la viscosidad a cero esfuerzo para mezclas de tolueno-heptano con r-NEMD.	37
Figura 2.6. Viscosidad de mezclas n-heptano- tolueno obtenidos con las técnicas UNIFAC-VISCO, G-N, NEMD, rNEMD y G-K.	40

Figura 3.1. Estructura de las moléculas modelo para la representación de los asfaltenos. ..	51
Figura 3.2. Esquema de la medición de la distancia entre moléculas de asfalteno. ....	52
Figura 3.3. Tamaño promedio de los agregados de tres representaciones de asfaltenos.....	55
Figura 3.4. Tamaño promedio de agregación de la mezcla de asfaltenos en tolueno y n-heptano. ....	56
Figura 3.5. Distribución del tamaño de los agregados presentes en la mezcla de asfaltenos en tolueno y n-heptano. ....	57
Figura 3.6. Tamaño promedio de agregación de los asfaltenos modelo al 30wt% en n-heptano. ....	59
Figura 3.7. Tamaño promedio de agregación de los asfaltenos modelo al 15wt% en n-heptano. ....	60
Figura 3.8. Tamaño promedio de agregación de los asfaltenos modelo al 30wt% en tolueno. ....	61
Figura 3.9. Tamaño promedio de agregación de los asfaltenos modelo al 15wt% en tolueno. ....	61
Figura 4.1. Determinación de la viscosidad a cero esfuerzo de los asfaltenos modelo en tolueno. ....	73
Figura 4.2. Determinación de la viscosidad a cero esfuerzo de los asfaltenos modelo en n-heptano. ....	75

# Índice de tablas

Tabla 2.1. Parámetros de volumen y área superficial para los grupos que constituyen al tolueno y n-heptano usados en el método de UNIFAC-VISCO [23]. .....	23
Tabla 2.2. Parámetros de interacción $anm$ de los grupos del tolueno y n-heptano, usados en el método UNIFAC-VISCO [23]. .....	24
Tabla 2.3. Parámetros de contribución de grupos para el tolueno y el n-heptano para el método G-N (a 298 K) [8]. .....	25
Tabla 2.4. Resultados de la viscosidad de mezclas tolueno-heptano obtenidos con las técnicas UNIFAC-VISCO y G-N. ....	32
Tabla 2.5. Valores de la densidad experimentales y obtenidos por simulación molecular a 293 K y 1atm. ....	34
Tabla 2.6. Resultados de la viscosidad de mezclas tolueno-heptano obtenidos con las técnicas NEMD, r-NEMD y G-K. ....	37
Tabla 3.1. Atributos considerados en la descripción de los asfaltenos [36]. .....	50
Tabla 4.1. Resultados de la viscosidad de los asfaltenos modelo en tolueno y n-heptano... ..	73
Tabla 4.2. Resultados de la viscosidad para la mezcla de asfaltenos en tolueno al 30wt% obtenidos para varios índices de agregación. ....	76

# Capítulo 1

## Introducción

El petróleo crudo es una mezcla amplia de hidrocarburos, variando desde gases hacia hidrocarburos complejos de alto peso molecular. El término *asfaltenos* se originó en 1837 para referirse a los residuos de la destilación del bitumen. Actualmente, los asfaltenos se definen como la fracción más pesada del petróleo, solubles en solventes polares como tolueno, e insolubles en solventes no polares, típicamente pentano o heptano. Esta definición, en lugar de cerrar la noción de asfaltenos en una especie química en particular, abre la idea sobre una familia de estructuras que comparten un comportamiento de solubilidad [1].

Experimentalmente, los asfaltenos se obtienen a partir del petróleo muerto –luego de retirar los componentes volátiles- mediante precipitación con n-alcano. El peso molecular del n-alcano utilizado para la precipitación es un factor relevante, no solo en la cantidad de precipitado, sino en las características de los asfaltenos recuperados. Buenrosto-González *et al.* [2] evaluaron asfaltenos obtenidos a partir de adición de n-pentano, n-heptano, n-nonano y n-dodecano, encontrando que para una relación volumétrica dada entre el crudo y el agente precipitante, la cantidad de precipitado disminuye a medida que aumenta el número de carbono del precipitante. Considerando este resultado, es de esperarse que los experimentos de separación de asfaltenos se conduzcan utilizando n-alcanos de bajo peso molecular. Típicamente, los asfaltenos se obtienen utilizando n-heptano como precipitante [3]–[7], aunque recientemente la tendencia se inclina hacia la precipitación con n-pentano [8]–[11], quizás debido a que la precipitación con n-pentano brinda un rango más amplio de constituyentes de la familia de asfaltenos que la precipitación con n-heptano.

La presencia de asfaltenos en el crudo no necesariamente es evidencia de problemas relacionados con asfaltenos. Los aceites con mayor contenido asfáltico generalmente son aceites pesados altamente compatibles con los asfaltenos, por tanto no presentan problemas de inestabilidad de asfaltenos en su vida productiva. Los aceites livianos en cambio, aunque su contenido de asfaltenos sea mínimo, pueden presentar problemas de precipitación debido a una alta incompatibilidad de los asfaltenos con el medio.

Inicialmente se pensaba que los asfaltenos se encontraban en el petróleo crudo en forma de micelas, formadas por un núcleo asfáltico rodeado por resinas, las cuales cumplían la función de estabilizar las micelas [12], [13]. Sin embargo, las tendencias actuales sugieren que los asfaltenos se encuentran como partículas sólidas en una suspensión coloidal, con el petróleo actuando como solvente [14].

Por otro lado con lo que respecta a la arquitectura molecular de los asfaltenos, estudios experimentales determinan que los asfaltenos están definidos como una clase de solubilidad, por consiguiente representan una familia de estructuras que comparten un comportamiento específico, esto es, autoasociación y consecuente precipitación frente a la adición de n-alcano de bajo peso molecular. El comportamiento autoasociativo de los asfaltenos ha representado una gran dificultad a la hora de diseñar los experimentos para determinar parámetros estructurales como peso molecular, fórmula química, etc. Esto se debe a la dificultad de aislar una molécula de asfalteno para poder obtener una medición adecuada [15].

Composicionalmente, los asfaltenos son moléculas polares, con anillos aromáticos fusionados, unidos con cadenas alifáticas de distinta longitud. Adicionalmente, estos presentan heteroátomos, principalmente azufre, nitrógeno, oxígeno, y en menor medida metales pesados como níquel y vanadio. Las técnicas empleadas en el estudio de asfaltenos y otras fracciones pesadas incluyen espectrometría de masa (MS), microscopía electrónica (SEM, TEM), resonancia magnética nuclear (NMR), barrido neutrónico de ángulo angosto (SANS), barrido de rayos X de ángulo amplio (WAXS) y de ángulo angosto (SAXS), barrido dinámico de luz (DLS), despolarización fluorescente (FD), osmometría de presión de vapor (VPO) y cromatografía de permeación de gel (GPC).

Con respecto al peso molecular de los asfaltenos, este ha sido objeto de debate por décadas. Debido a la alta tendencia autoasociativa de estas moléculas, los resultados de las primeras medidas de peso molecular de asfaltenos los ubicaban en un rango que superaba los 20000 Da [12]. Sin embargo, a medida que las técnicas experimentales han ido ganando exactitud, especialmente al separar e identificar diferentes tipos de estructuras, el rango de peso molecular de los asfaltenos se ha reducido notablemente.

Distintas mediciones de espectroscopía de masa (FI MS, ESI FT-ICR MS, APPI MS, FD/FI MS, LDI MS) sugieren que el peso molecular de los asfaltenos oscila entre 400 y 1200 Da, con una media de 750 Da [16]–[29]. Diferentes técnicas de fluorescencia (difusión magnética nuclear, TRFD, FCS) corroboran este rango de peso [16], [30].

Las principales estructuras asociadas a las moléculas de asfalto son los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs). De acuerdo con el número y la organización de los PAHs en la molécula, se habla de dos tipos de estructura: (1) la estructura condensada, o tipo isla, en la que existe un solo centro de anillos aromáticos, rodeados por cicloalcanos y cadenas alifáticas; y (2) la estructura tipo archipiélago, en la cual existen varios PAHs que consisten en dos o tres anillos aromáticos, unidos entre sí por cadenas alifáticas [31]. La figura 1.1 muestra ejemplos típicos de estructuras continentales y archipiélago.

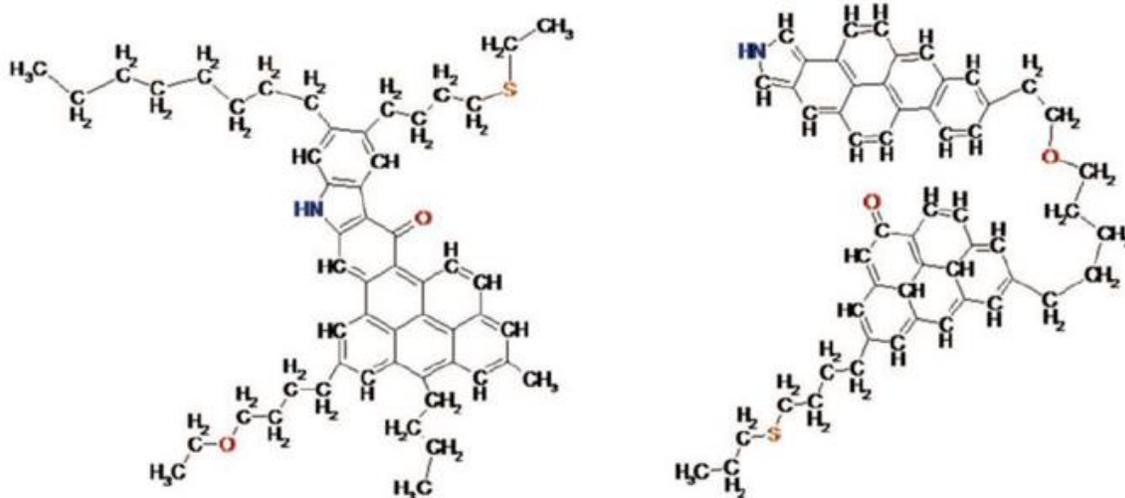


Figura 1.1. Estructuras típicas de los asfaltenos. Izquierda: estructura continental. Derecha: estructura archipiélago. Tomado de [32].

El número de anillos aromáticos fusionados en cada PAH también ha sido objeto de controversia. Algunos estudios como análisis de emisión, acoplados con estudios de orbital molecular indican que el número más probable de anillos aromáticos en cada PAH está entre cuatro y diez, con un valor promedio de siete [33]; sin embargo, experimentos de resonancia magnética nuclear (NMR) indican que los asfaltenos consisten en PAHs más pequeños [17].

La estructura verdadera de los asfaltenos, isla o archipiélago, sigue siendo un debate. Teniendo en cuenta un peso molecular promedio de 750 Da, si se considera una molécula con siete anillos aromáticos, la única estructura posible que se ajusta al peso molecular es una estructura tipo isla, quedando del todo descartada la molécula tipo archipiélago, como sugieren algunos autores [17], [18], [34], [35]. Sin embargo, si se consideran grupos más pequeños de anillos aromáticos, es posible obtener una estructura con dos o tres grupos de anillos, lo cual se ajusta a una estructura tipo archipiélago [36]. Estudios recientes de mecánica cuántica sugieren que existe un impedimento en las técnicas de medición ópticas, como la despolarización fluorescente resuelta en el tiempo (TRFD), para determinar la arquitectura de la molécula, asegurando que los instrumentos de medida pueden identificar moléculas tipo archipiélago como condensada, ya que los distintos grupos de PAHs actúan como un mismo cromóforo [17], [37].

Las técnicas de medida parecen ser el foco de debate de la arquitectura molecular de los asfaltenos. Técnicas no destructivas, como las distintas mediciones de rayos X, parecen dar evidencia de la existencia de estructuras no condensadas, mientras que las técnicas destructivas, como la Pirólisis-Cromatografía de Gas-Espectroscopía de Masa (Py-GC-MS), parecen indicar que la estructura condensada predomina, ya que esta es más estable y presenta menor pérdida de masa en las mediciones [31], [38].

La definición de asfaltenos como una clase de solubilidad indica que los asfaltenos, en lugar de tener una estructura definida, son una familia de estructuras, y la dificultad de las técnicas de medición para identificar claramente uno u otro tipo de estructura sugiere que en la realidad los asfaltenos no se ajustan a uno u otro modelo, sino que son una mezcla, en mayor o menor proporción, de ambos tipos de estructura [37].

Los principales heteroátomos presentes en la estructura de los asfaltenos son azufre, nitrógeno, oxígeno, níquel y vanadio [32], [39]. La manera cómo estos heteroátomos están presentes en la estructura es el verdadero interrogante.

Para el caso del azufre, la estructura observada con mayor frecuencia fue el azufre tiofénico [7], [40]. Los sulfóxidos ( $R-S=O$ ), las cetonas ( $C=O$ ) y los sustituyentes alcohólicos ( $R-O-H$ ) aparecen como grupos funcionales frecuentes en estudios de envejecimiento de las moléculas, lo cual sugiere que hacen parte de la estructura [41].

Para el nitrógeno y los metales aún no hay un consenso. Algunos autores, teniendo en cuenta que las mediciones de nitrógeno son mucho mayores que las mediciones de los metales como níquel y vanadio, sugieren desprestigiar la presencia de los metales en la estructura y representar los nitrógenos en la proporción adecuada, haciendo parte de los anillos aromáticos como pirroles o piridinas [38]. Sin embargo, existen modelos más exhaustivos que indican que todos los metales presentes en los asfaltenos contribuyen a explicar las fuertes interacciones que tienen estas sustancias con las superficies metálicas, como las tuberías de producción y transporte [42]. Estudios recientes sugieren que el níquel y el vanadio no hacen parte de la estructura de los asfaltenos, sino que se encuentran atrapados dentro de los agregados en forma de porfirinas [6], [43]–[47]. Estas estructuras de porfirinas también serían responsables del alto contenido de nitrógeno encontrado en asfaltenos, ya que este hace parte fundamental de la estructura. La figura 1.2 muestra una estructura modelo típica con heteroátomos, incluyendo el nitrógeno, y una estructura típica de porfirina metálica de níquel, que se encontraría atrapada en los agregados, y que da cuenta de la presencia de níquel y de nitrógeno. La presencia de nitrógeno dentro de la estructura o como compuesto atrapado en los agregados es un tema que sigue siendo objeto de debate.

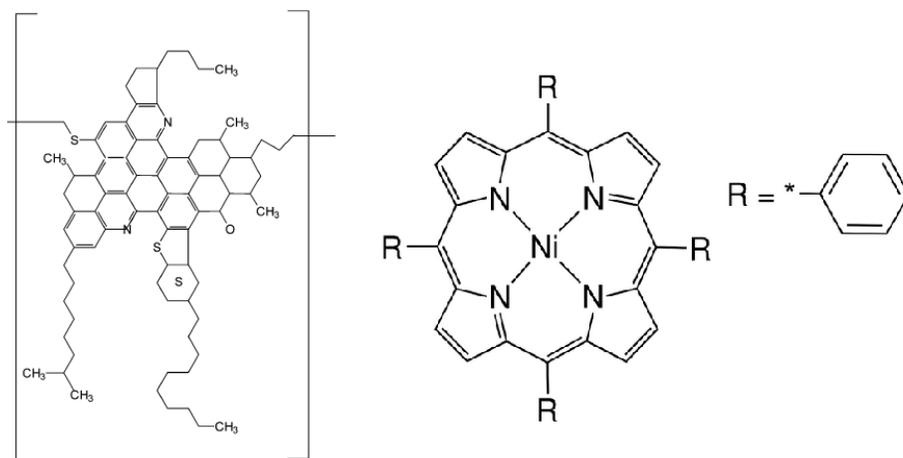


Figura 1.2. Izquierda: representación de la molécula de asfalteno con heteroátomos en su estructura. Tomado de [48]. Derecha: estructura de la porfirina de níquel. Tomado de [49].

En resumen, las técnicas experimentales disponibles en la actualidad sugieren que los asfaltenos tienen un peso molecular que oscila alrededor de 750 Da, y tienen entre 6 y 8 anillos aromáticos; estos constituyentes del petróleo no se ajustan a un tipo de estructura, sino que son una mezcla de los distintos tipos de estructuras en distintas proporciones, dependiendo de su origen. Adicionalmente, presentan azufre y oxígeno incrustados en su estructura como sustituyentes aromáticos (en tiofenos) o como sulfóxidos, grupos OH y cetonas. Además, los asfaltenos son capaces de “atrapar” porfirinas metálicas, adicionando nitrógeno y metales pesados como níquel y vanadio a los resultados de las mediciones composicionales.

Por otro lado desde el punto de vista teórico, múltiples técnicas se han utilizado para describir el sistema crudo-asfaltenos, las cuales se pueden separar en dos grandes grupos: ecuaciones de estado y técnicas de simulación molecular [50]. Las ecuaciones de estado buscan hacer modificaciones a ecuaciones ya conocidas, como la ecuación de Peng-Robinson, para tener en cuenta los asfaltenos y su componente asociativo [2], [51]–[61]. Las ecuaciones de estado de SAFT y PC-SAFT, originalmente empleadas para predecir el comportamiento de polímeros, son el ejemplo más popular de estas ecuaciones de estado adaptadas para representar el comportamiento asociativo de los asfaltenos, asemejándolos con los procesos de polimerización [62]–[66]. El mayor inconveniente al representar asfaltenos utilizando ecuaciones de estado radica en que estas ecuaciones a menudo

recurren a parámetros experimentales, y en ocasiones arbitrarios, que se vuelven difíciles de determinar, cohibiendo su uso extensivo para todos los sistemas.

Con esto en mente, las técnicas computacionales como Dinámica Molecular y Monte Carlo surgen como una alternativa promisoría, ya que permiten el estudio de un sinnúmero de sistemas utilizando información de las moléculas (como las cargas parciales de los átomos en la molécula o las distancias de enlace), que se encuentra disponible en la literatura o que se pueden obtener utilizando técnicas ab-initio.

Debido a la complejidad de los sistemas de asfaltenos y los altos costos computacionales que estos conllevan, existe la tendencia de simplificar el sistema al representarlo como una sola molécula modelo que reúna las características más importantes de los asfaltenos [67]. Típicamente, esta molécula promedio se postula a partir de mediciones experimentales (espectroscopía de masa de alta resolución, SAXS, SANS, WAXS, NMR espectroscopía UV, espectroscopía IR-Fourier, MALDI y análisis dieléctrico, entre otros) [18], [68]–[70] de asfaltenos provenientes de un crudo en particular. En esta estructura se condensan características como peso molecular, contenido de heteroátomos (generalmente los más abundantes, dejando de lado los metales) relaciones de aromaticidad, composición elemental, etc. Este enfoque ha sido muy utilizado para estudios computacionales de sistemas de asfaltenos, especialmente para la determinación de propiedades como parámetro de solubilidad y mecanismos de agregación [4], [17], [31], [71]–[78].

La idea de emplear una molécula que permita representar operacionalmente los asfaltenos en simulaciones computacionales parece simple en principio, pero implica grandes suposiciones. La utilización de una molécula modelo necesariamente lleva a dejar de lado los atributos que inicialmente se pueden pensar como menos representativos o poco importantes, como por ejemplo la presencia de metales pesados. Sin embargo, el no considerar estas características conlleva necesariamente a dejar de explicar comportamientos clave en el estudio de los asfaltenos, como la interacción con superficies de todo tipo, o la oclusión de moléculas de solvente al interior de los agregados, observada experimentalmente [79]. Es así como nace el modelo de agregación supramolecular, que considera un conjunto de moléculas como la manera más adecuada para representar los asfaltenos [42].

Sin embargo, la representación de los asfaltenos mediante una molécula modelo que reúna las características más relevantes de estos ha sido el punto de partida para la simulación molecular de estas especies. Diversas estructuras han sido propuestas a partir de la experimentación con el objetivo de simplificar el sistema de modo que se pueda simular de manera más sencilla, sin alejarse demasiado del sistema real. Es así como la investigación se enfoca en algoritmos que permitan proponer estructuras a partir de resultados experimentales [80]. De estos algoritmos se observan dos tendencias: la primera sugiere “armar” las moléculas de asfalto a partir de correlaciones empíricas utilizadas para obtener información estructural (como el número de anillos aromáticos o la longitud de cadenas alifáticas, etc.) a partir de datos experimentales, como análisis elemental, factor de aromaticidad, etc. [81]–[84]. La segunda tendencia sugiere identificar rasgos específicos de la estructura, e ir construyendo la molécula por un proceso estocástico [20], [83], [85]–[94]. Sin embargo, la mayoría de las estructuras propuestas y disponibles en la literatura tienen serios problemas estructurales, especialmente ligados al efecto pentano [95], el cual se manifiesta como una superposición de los átomos de hidrógeno enlazados con átomos de carbono en estructuras morfológicamente parecidas al pentano. Estas estructuras presentan una alta energía interna, por lo cual son altamente reactivas y por tanto poco probables de existir, mucho menos a escalas de tiempo geológicas como es el caso del petróleo crudo [96]. Sin embargo, un gran número de referencias en la literatura muestran estudios de sistemas de asfalto con estructuras con problemas de efecto pentano [2], [17], [18], [79], [97]–[101]. La figura 1.3 muestra una estructura típica de asfalto, representativa del modelo de Yen-Mullins, en la cual se evidencian problemas de efecto pentano.

Adicional a los problemas de efecto pentano ya identificados en numerosas estructuras propuestas, recientemente diversas estructuras han sido analizadas a la luz de lo que se conoce como la teoría del sexteto de Clar [102]. Esta teoría sugiere que dos anillos adyacentes no pueden ser resonantes, y que la estructura más estable entre isómeros con el mismo número de anillos es la que contenga la mayor cantidad de anillos aromáticos resonantes [102]. Nuevamente resulta evidente como un gran número de estructuras en la literatura no cumplen con este criterio de estabilidad [97], [98].

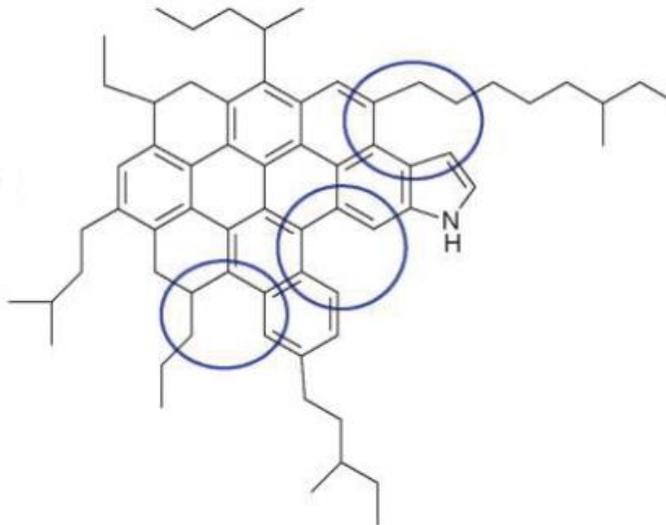


Figura 1.3. Estructura típica de asfalteno con problemas de efecto pentano en su estructura. Tomado de [95].

Se concluye que las técnicas de simulación computacional ofrecen grandes ventajas a la hora de representar sistemas tan diversos y complejos como disponga el programador y en el caso de los modelos de dinámica molecular permiten estudiar propiedades estructurales de las especies, así como interacciones moleculares [103]–[105]. Finalmente es fundamental tener en cuenta que la ciencia de los asfaltenos es muy cambiante y temporal y por lo tanto cualquier modelo o técnica que se adopte debe ser usado con precaución. No se debe tomar ningún modelo o técnica como el definitivo o definitiva.

## Referencias

- [1] F. Marcano, M. A. Ranaudo, J. Chirinos, J. Castillo, J. L. Daridon, and H. Carrier, “Study of Asphaltenes Aggregation in Toluene/n-Heptane/CO<sub>2</sub> Mixtures under High-Pressure Conditions,” *Energy & Fuels*, no. 27, pp. 4598–4603, 2013.
- [2] E. Buenrostro-Gonzalez, C. Lira-Galeana, A. Gil-Villegas, and J. Wu, “Asphaltene precipitation in crude oils: Theory and experiments,” *AIChE J.*, vol. 50, no. 10, pp. 2552–2570, Oct. 2004.

- [3] P. M. Spiecker, K. L. Gawrys, C. B. Trail, and P. K. Kilpatrick, "Effects of petroleum resins on asphaltene aggregation and water-in-oil emulsion formation," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 220, no. 1–3, pp. 9–27, Jun. 2003.
- [4] T. Takanohashi, S. Sato, and R. Tanaka, "Structural Relaxation Behaviors of Three Different Asphaltenes Using MD Calculations," *Pet. Sci. Technol.*, vol. 22, no. 7–8, pp. 901–914, Jan. 2004.
- [5] M. Sedghi and L. Goual, "Role of Resins on Asphaltene Stability †," *Energy & Fuels*, vol. 24, no. 4, pp. 2275–2280, Apr. 2010.
- [6] S. Acevedo, K. Guzmán, H. Labrador, H. Carrier, B. Bouyssiere, and R. Lobinski, "Trapping of Metallic Porphyrins by Asphaltene Aggregates: A Size Exclusion Microchromatography With High-Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometric Detection Study," *Energy & Fuels*, vol. 26, no. 8, pp. 4968–4977, Aug. 2012.
- [7] R. I. Rueda-Velásquez, H. Freund, K. Qian, W. N. Olmstead, and M. R. Gray, "Characterization of Asphaltene Building Blocks by Cracking under Favorable Hydrogenation Conditions," *Energy & Fuels*, vol. 27, no. 4, pp. 1817–1829, Apr. 2013.
- [8] J. Eyssautier, D. Espinat, P. Levitz, M. Becerra, and J. Shaw, "Mesoscale Organization in a Physically Separated Vacuum Residue : Comparison to Asphaltenes in a Simple Solvent," *Energy & Fuels*, vol. 26, p. 2680–2687, 2011.
- [9] J. Eyssautier, H. Isabelle, P. Levitz, D. Espinat, L. Barr, and U. M. R. Cnrs, "Organization of Asphaltenes in a Vacuum Residue : A Small-Angle X-ray Scattering ( SAXS ) À Viscosity Approach at High Temperatures," *Energy & Fuels*, vol. 26, pp. 2696–2704, 2012.
- [10] M. Derakhshesh, A. Bergmann, and M. R. Gray, "Occlusion of Polyaromatic Compounds in Asphaltene Precipitates Suggests Porous Nanoaggregates," *Energy & Fuels*, vol. 27, no. 4, pp. 1748–1751, Apr. 2013.
- [11] K. a. Lawal, J. P. Crawshaw, E. S. Boek, and V. Vesovic, "Experimental Investigation of Asphaltene Deposition in Capillary Flow," *Energy & Fuels*, vol. 26, no. 4, pp. 2145–2153, Apr. 2012.
- [12] J. Wu, J. M. Prausnitz, and A. Firoozabadi, "Molecular-thermodynamic framework for asphaltene-oil equilibria," *AIChE J.*, vol. 44, no. 5, pp. 1188–1199, May 1998.
- [13] J. H. Pacheco-Sanchez and G. Ali Mansoori, "Prediction of the Phase Behavior of Asphaltene Micelle / Aromatic Hydrocarbon Systems," *Pet. Sci. Technol.*, vol. 16, no. 3–4, pp. 377–394, Mar. 1998.
- [14] a. K. Manshad, M. K. Manshad, H. Rostami, S. M. Mohseni, and M. Vaghefi, "The Association Thermodynamics Modeling of Asphaltene Precipitation," *Pet. Sci. Technol.*, vol. 32, no. 1, pp. 51–60, Jan. 2014.
- [15] D. M. Barrera, D. P. Ortiz, and H. W. Yarranton, "Molecular Weight and Density Distributions of Asphaltenes from Crude Oils," *Energy & Fuels*, vol. 27, no. 5, pp. 2474–2487, May 2013.

- [16] O. C. Mullins, E. Sheu, and A. Hammami, *Asphaltenes, heavy oils and petroleomics*, First Edit. New York: Springer, 2007.
- [17] O. C. Mullins, H. Sabbah, A. E. Pomerantz, A. B. Andrews, Y. Ruiz-morales, F. Mostow, R. Mcfarlane, L. Goual, R. Lepkowicz, T. Cooper, J. Orbulescu, R. M. Leblanc, J. Edwards, and R. N. Zare, “Advances in Asphaltene Science and the Yen – Mullins Model,” *Energy & Fuels*, vol. 26, pp. 3986–4003, 2012.
- [18] R. D. Majumdar, M. Gerken, R. Mikula, and P. Hazendonk, “Validation of the Yen – Mullins Model of Athabasca Oil-Sands Asphaltenes using Solution-State <sup>1</sup>H NMR Relaxation and 2D HSQC Spectroscopy,” *Energy & Fuels*, vol. 27, p. 6528–6537, 2013.
- [19] S. Wang, C. Yang, C. Xu, S. Zhao, and Q. Shi, “Separation and characterization of petroleum asphaltene fractions by ESI FT-ICR MS and UV-vis spectrometer,” *Sci. China Chem.*, vol. 56, no. 7, pp. 856–862, Jun. 2013.
- [20] H. K. Al Halwachi, D. S. Yakovlev, and E. S. Boek, “Systematic Optimization of Asphaltene Molecular Structure and Molecular Weight Using the Quantitative Molecular Representation Approach,” *Energy & Fuels*, vol. 26, no. 10, pp. 6177–6185, Oct. 2012.
- [21] H. W. Yarranton, D. P. Ortiz, D. M. Barrera, E. N. Baydak, L. Barre, D. Frot, J. Eyssautier, H. Zeng, Z. Xu, G. Dechaine, M. Becerra, J. M. Shaw, A. M. McKenna, M. M. Mapolelo, C. Bohne, Z. Yang, and J. Oake, “On the Size Distribution of Self-Associated Asphaltenes,” *Energy & Fuels*, vol. 27, pp. 5083–5106, 2013.
- [22] A. M. McKenna, J. M. Purcell, R. P. Rodgers, and A. G. Marshall, “Heavy Petroleum Composition. 1. Exhaustive Compositional Analysis of Athabasca Bitumen HVGO Distillates by Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry: A Definitive Test of the Boduszynski Model,” *Energy & Fuels*, vol. 24, no. 5, pp. 2929–2938, May 2010.
- [23] A. M. McKenna, G. T. Blakney, F. Xian, P. B. Glaser, R. P. Rodgers, and A. G. Marshall, “Heavy Petroleum Composition. 2. Progression of the Boduszynski Model to the Limit of Distillation by Ultrahigh-Resolution FT-ICR Mass Spectrometry,” *Energy & Fuels*, vol. 24, no. 5, pp. 2939–2946, May 2010.
- [24] A. M. McKenna, L. J. Donald, J. E. Fitzsimmons, P. Juyal, V. Spicer, K. G. Standing, A. G. Marshall, and R. P. Rodgers, “Heavy Petroleum Composition. 3. Asphaltene Aggregation,” *Energy & Fuels*, vol. 27, no. 3, pp. 1246–1256, Mar. 2013.
- [25] A. M. McKenna, A. G. Marshall, and R. P. Rodgers, “Heavy Petroleum Composition. 4. Asphaltene Compositional Space,” *Energy & Fuels*, vol. 27, no. 3, pp. 1257–1267, Mar. 2013.
- [26] D. C. Podgorski, Y. E. Corilo, L. Nyadong, V. V. Lobodin, B. J. Bythell, W. K. Robbins, A. M. McKenna, A. G. Marshall, and R. P. Rodgers, “Heavy Petroleum Composition. 5. Compositional and Structural Continuum of Petroleum Revealed,” *Energy & Fuels*, vol. 27, no. 3, pp. 1268–1276, Mar. 2013.

- [27] S. Acevedo, K. Guzman, and O. Ocanto, "Determination of the Number Average Molecular Mass of Asphaltenes (  $M_n$  ) Using Their Soluble A2 Fraction and the Vapor Pressure Osmometry (VPO) Technique," *Energy & Fuels*, vol. 24, no. 3, pp. 1809–1812, Mar. 2010.
- [28] S. Ashoori, M. Jamialahmadi, S. H. Müller, M. Fathi, K. Q. Neshaghi, a. Abedini, and H. Malakkolahi, "Determining the Particle Size of Asphaltenes," *Pet. Sci. Technol.*, vol. 30, no. 16, pp. 1639–1646, Jun. 2012.
- [29] Z. Wang, J. Hu, H. Shui, S. Ren, C. Wei, C. Pan, Z. Lei, and X. Cui, "Study on the structure and association of asphaltene derived from liquefaction of lignite by fluorescence spectroscopy," *Fuel*, vol. 109, pp. 94–100, Jul. 2013.
- [30] L. Zhang, Q. Shi, C. Zhao, N. Zhang, K. H. Chung, C. Xu, and S. Zhao, "Hindered Stepwise Aggregation Model for Molecular Weight Determination of Heavy Petroleum Fractions by Vapor Pressure Osmometry (VPO)," *Energy & Fuels*, vol. 27, no. 3, pp. 1331–1336, Mar. 2013.
- [31] O. C. Mullins, "The Modified Yen Model," *Energy & Fuels*, vol. 24, no. 4, pp. 2179–2207, Apr. 2010.
- [32] A. K. Tharanivasan, "Asphaltene Precipitation from Crude Oil Blends , Conventional Oils , and Oils with Emulsified Water," University of Calgary, 2012.
- [33] Y. Ruiz-morales and O. C. Mullins, "Singlet – Triplet and Triplet – Triplet Transitions of Asphaltene PAHs by Molecular Orbital Calculations," *Energy & Fuels*, vol. 27, pp. 5017–5028, 2013.
- [34] H. Sabbah, A. L. Morrow, A. E. Pomerantz, and R. N. Zare, "Evidence for Island Structures as the Dominant Architecture of Asphaltenes," *Energy & Fuels*, vol. 25, no. 4, pp. 1597–1604, Apr. 2011.
- [35] D. Borton, D. S. Pinkston, M. R. Hurt, X. Tan, K. Azyat, A. Scherer, R. Tykwinski, M. Gray, K. Qian, and H. I. Kenttämä, "Molecular Structures of Asphaltenes Based on the Dissociation Reactions of Their Ions in Mass Spectrometry," *Energy & Fuels*, vol. 24, no. 10, pp. 5548–5559, Oct. 2010.
- [36] A. H. Alshareef, A. Scherer, X. Tan, K. Azyat, J. M. Stryker, R. R. Tykwinski, and M. R. Gray, "Effect of Chemical Structure on the Cracking and Coking of Archipelago Model Compounds Representative of Asphaltenes," *Energy & Fuels*, vol. 26, no. 3, pp. 1828–1843, Mar. 2012.
- [37] F. Alvarez-Ramirez and Y. Ruiz-Morales, "Island versus Archipelago Architecture for Asphaltenes : Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Dimer Theoretical Studies," *Energy & Fuels*, vol. 27, pp. 1791–1808, 2013.
- [38] L. Zhang, Y. Zhang, S. Zhao, C. Xu, K. H. Chung, and Q. Shi, "Characterization of heavy petroleum fraction by positive-ion electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry and collision induced dissociation: Bond dissociation behavior and aromatic ring architecture of basic nitrogen compounds," *Sci. China Chem.*, vol. 56, no. 7, pp. 874–882, Jun. 2013.

- [39] A. E. Pillay, G. Bassioni, S. Stephen, and F. E. Kühn, "Depth profiling (ICP-MS) study of trace metal 'grains' in solid asphaltenes.," *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, vol. 22, no. 8, pp. 1403–8, Aug. 2011.
- [40] Q. Shi, D. Hou, K. H. Chung, C. Xu, S. Zhao, and Y. Zhang, "Characterization of Heteroatom Compounds in a Crude Oil and Its Saturates, Aromatics, Resins, and Asphaltenes (SARA) and Non-basic Nitrogen Fractions Analyzed by Negative-Ion Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry," *Energy & Fuels*, vol. 24, no. 4, pp. 2545–2553, Apr. 2010.
- [41] T. Pan, L. Sun, and Q. Yu, "An atomistic-based chemophysical environment for evaluating asphalt oxidation and antioxidants.," *J. Mol. Model.*, vol. 18, no. 12, pp. 5113–26, Dec. 2012.
- [42] M. R. Gray, R. R. Tykwinski, J. M. Stryker, and X. Tan, "Supramolecular Assembly Model for Aggregation of Petroleum Asphaltenes," *Energy & Fuels*, vol. 25, no. 7, pp. 3125–3134, Jul. 2011.
- [43] M. Derakhshesh, M. R. Gray, and G. P. Dechaine, "Dispersion of Asphaltene Nanoaggregates and the Role of Rayleigh Scattering in the Absorption of Visible Electromagnetic Radiation by These Nanoaggregates," *Energy & Fuels*, vol. 27, no. 2, pp. 680–693, Feb. 2013.
- [44] F. Chen, Q. Liu, Z. Xu, X. Sun, Q. Shi, and S. Zhao, "Adsorption Kinetics and Thermodynamics of Vanadyl Etioporphyrin on Asphaltene in Pentane," *Energy & Fuels*, vol. 27, no. 11, pp. 6408–6418, Nov. 2013.
- [45] D. V. Milordov, M. R. Yakubov, S. G. Yakubova, G. V. Romanov, and P. Chemistry, "COMPARATIVE ANALYSIS OF EXTRACTIVE METHODS OF PORPHYRIN SEPARATION FROM HEAVY OIL ASPHALTENES D. V. Milordov, G. Sh. Usmanova, M. R. Yakubov, S. G. Yakubova, and G. V. Romanov," *Chemistry Technol. Fuels Oils*, vol. 49, no. 3, pp. 29–32, 2013.
- [46] S. R. Stoyanov, C.-X. Yin, M. R. Gray, J. M. Stryker, S. Gusarov, and A. Kovalenko, "Computational and experimental study of the structure, binding preferences, and spectroscopy of nickel(II) and vanadyl porphyrins in petroleum.," *J. Phys. Chem. B*, vol. 114, no. 6, pp. 2180–8, Feb. 2010.
- [47] F. Marcano, R. Flores, J. Chirinos, and M. a. Ranaudo, "Distribution of Ni and V in A1 and A2 Asphaltene Fractions in Stable and Unstable Venezuelan Crude Oils," *Energy & Fuels*, vol. 25, no. 5, pp. 2137–2141, May 2011.
- [48] S. Acevedo, A. Castro, J. G. Negrin, A. Ferna, F. Delolme, and G. Dessalces, "Relations between Asphaltene Structures and Their Physical and Chemical Properties: The Rosary-Type Structure So," *Energy & Fuels*, vol. 21, pp. 2165–2175, 2007.
- [49] M. Dongol, a. El-Denglawey, a. F. Elhady, and a. a. Abuelwafa, "Structural properties of nano 5, 10, 15, 20-Tetraphenyl-21H,23H-porphine nickel (II) thin films," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 12, no. 5, pp. 1334–1339, Sep. 2012.

- [50] M. L. Greenfield, "Molecular modelling and simulation of asphaltenes and bituminous materials," *Int. J. Pavement Eng.*, vol. 12, no. 4, pp. 325–341, Aug. 2011.
- [51] A. H. Mohammadi, A. Eslamimanesh, and D. Richon, "Monodisperse Thermodynamic Model Based on Chemical + Flory – Huggins Polymer Solution Theories for Predicting Asphaltene Precipitation," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 51, pp. 4041–4055, 2012.
- [52] B. Shirani, M. Nikazar, and S. a. Mousavi-Dehghani, "Prediction of asphaltene phase behavior in live oil with CPA equation of state," *Fuel*, vol. 97, pp. 89–96, Jul. 2012.
- [53] S. A. Mousavi-Dehghani, B. Mirzayi, and M. Vafaie-Sefti, "Polymer Solution and Lattice Theory Applications for Modeling of Asphaltene Precipitation in Petroleum Mixtures," *Brazilian J. Chem. Eng.*, vol. 25, no. 03, pp. 523–534, 2008.
- [54] C. Dong, D. Petro, A. E. Pomerantz, R. K. Nelson, A. S. Latifzai, X. Nouvelle, J. Y. Zuo, C. M. Reddy, and O. C. Mullins, "New thermodynamic modeling of reservoir crude oil," *Fuel*, vol. 117, pp. 839–850, Jan. 2014.
- [55] M. Tavakkoli, R. Kharrat, M. Masihi, M. H. Ghazanfari, and S. Fadaei, "Phase Behavior Modeling of Asphaltene Precipitation for Heavy Crudes: A Promising Tool Along with Experimental Data," *Int. J. Thermophys.*, vol. 33, no. 12, pp. 2251–2266, Oct. 2012.
- [56] J. Y. Zuo, O. C. Mullins, D. Freed, H. Elshahawi, C. Dong, and D. J. Seifert, "Advances in the Flory–Huggins–Zuo Equation of State for Asphaltene Gradients and Formation Evaluation," *Energy & Fuels*, vol. 27, no. 4, pp. 1722–1735, Apr. 2013.
- [57] H. Son, Y. Lee, J. Seo, S. Kim, W. Lee, and W. Sung, "Phase behavior analysis of heavy oil containing asphaltene," *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 28, no. 11, pp. 2163–2169, Aug. 2011.
- [58] B. Shirani, M. Nikazar, A. Naseri, and S. a. Mousavi-Dehghani, "Modeling of asphaltene precipitation utilizing Association Equation of State," *Fuel*, vol. 93, pp. 59–66, Mar. 2012.
- [59] M. Mehranfar, R. Gaikwad, S. Das, S. K. Mitra, and T. Thundat, "Effect of temperature on morphologies of evaporation-triggered asphaltene nanoaggregates," *Langmuir*, vol. 30, no. 3, pp. 800–4, Jan. 2014.
- [60] S. Das, R. Prasanna Misra, T. Thundat, S. Chakraborty, and S. K. Mitra, "Modeling of Asphaltene Transport and Separation in the Presence of Finite Aggregation Effects in Pressure-Driven Microchannel Flow," *Energy & Fuels*, vol. 26, pp. 5851–5857, 2012.
- [61] O. C. Mullins, D. J. Seifert, J. Y. Zuo, and M. Zeybek, "Clusters of Asphaltene Nanoaggregates Observed in Oil field Reservoirs," *Energy & Fuels*, vol. 27, pp. 1752–1761, 2013.
- [62] S. R. Panuganti, F. M. Vargas, D. L. Gonzalez, A. S. Kurup, and W. G. Chapman, "PC-SAFT characterization of crude oils and modeling of asphaltene phase behavior," *Fuel*, vol. 93, pp. 658–669, Mar. 2012.

- [63] S. Punnapala and F. M. Vargas, "Revisiting the PC-SAFT characterization procedure for an improved asphaltene precipitation prediction," *Fuel*, vol. 108, no. January, pp. 417–429, Jun. 2013.
- [64] F. M. Vargas, J. L. Creek, and W. G. Chapman, "On the Development of an Asphaltene Deposition Simulator," *Energy & Fuels*, vol. 24, no. 4, pp. 2294–2299, Apr. 2010.
- [65] I. A. Wiehe, "Asphaltene Solubility and Fluid Compatibility," *Energy & Fuels*, vol. 26, no. 7, pp. 4004–4016, Jul. 2012.
- [66] A. S. Kurup, F. M. Vargas, J. Wang, J. Buckley, J. L. Creek, J. Subramani, Hariprasad, and W. G. Chapman, "Development and Application of an Asphaltene Deposition Tool (ADEPT) for Well Bores," *Energy & Fuels*, vol. 25, no. 10, pp. 4506–4516, Oct. 2011.
- [67] A. Scherer, F. Hampel, M. R. Gray, J. M. Stryker, and R. R. Tykwinski, "Incorporation of steroidal biomarkers into petroleum model compounds," *J. Phys. Org. Chem.*, vol. 25, no. 7, pp. 597–606, Jul. 2012.
- [68] M. P. Hoepfner and H. S. Fogler, "Multiscale scattering investigations of asphaltene cluster breakup, nanoaggregate dissociation, and molecular ordering," *Langmuir*, vol. 29, no. 49, pp. 15423–32, Dec. 2013.
- [69] T. Fergoug and Y. Bouhadda, "Determination of Hassi Messaoud asphaltene aromatic structure from <sup>1</sup>H & <sup>13</sup>C NMR analysis," *Fuel*, vol. 115, pp. 521–526, Jan. 2014.
- [70] L. M. Petrova, N. A. Abbakumova, D. N. Borisov, M. R. Yakubov, I. M. Zaidullin, and G. V. Romanov, "Interrelation of flocculation, precipitation, and structure of asphaltene fractions," *Chem. Technol. Fuels Oils*, vol. 49, no. 1, pp. 18–21, 2013.
- [71] A. Ortega-Rodríguez and S. A. Cruz, "Molecular View of the Asphaltene Aggregation Behavior in Asphaltene - Resin Mixtures," *Energy & Fuels*, vol. 17, no. 11, pp. 1100–1108, 2003.
- [72] J.H. Pacheco Sánchez and I. P. Zaragoza, "Asphaltene Aggregation under Vacuum at Different Temperatures by Molecular Dynamics," *Energy & Fuels*, no. 2, pp. 1346–1355, 2003.
- [73] J. H. Pacheco-Sánchez, F. Álvarez-Ramírez, and J. M. Martínez-Magadán, "Morphology of Aggregated Asphaltene Structural Models," *Energy & Fuels*, vol. 18, pp. 1676–1686, 2004.
- [74] A. N. M. Carauta, J. C. G. Correia, P. R. Seidl, and D. M. Silva, "Conformational search and dimerization study of average structures of asphaltenes," *J. Mol. Struct. Theochem*, vol. 755, no. 1–3, pp. 1–8, Nov. 2005.
- [75] A. N. M. Carauta, P. R. Seidl, and J. C. G. Correia, "Computational Simulation of Asphaltene," in *2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering 4th Mercosur Congress on Process Systems Engineering*, 2005, pp. 1–6.
- [76] A. N. M. Carauta, P. R. Seidl, É. C. A. N. Chrisman, J. C. G. Correia, P. D. O. Menechini, D. M. Silva, K. Z. Leal, S. M. C. De Menezes, W. F. De Souza, and M. A. G. Teixeira,

- “Modeling Solvent Effects on Asphaltene Dimers,” *Energy & Fuels*, vol. 19, no. 4, pp. 1245–1251, 2005.
- [77] L. Vicente, C. Soto, H. Pacheco-Sánchez, J. Hernández-Trujillo, and J. M. Martínez-Magadán, “Application of molecular simulation to calculate miscibility of a model asphaltene molecule,” *Fluid Phase Equilib.*, vol. 239, no. 1, pp. 100–106, Jan. 2006.
- [78] C. Jian, T. Tang, and S. Bhattacharjee, “Probing the Effect of Side-Chain Length on the Aggregation of a Model Asphaltene Using Molecular Dynamics Simulations,” *Energy & Fuels*, vol. 27, pp. 2057–2067, 2013.
- [79] W. Ren, H. Chen, C. Yang, and H. Shan, “Molecular size characterization of heavy oil fractions in vacuum and solution by molecular dynamic simulation,” *Front. Chem. Eng. China*, vol. 4, no. 3, pp. 250–256, Feb. 2010.
- [80] C. Steinbeck, “Recent developments in automated structure elucidation of natural products,” *Nat. Prod. Rep.*, vol. 21, no. 4, pp. 512–8, Aug. 2004.
- [81] M. E. Elyashberg, A. J. Williams, and G. E. Martin, “Computer-assisted structure verification and elucidation tools in NMR-based structure elucidation,” *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, vol. 53, no. 1–2, pp. 1–104, Jul. 2008.
- [82] M. Elyashberg, K. Blinov, S. Molodtsov, Y. Smurnyy, A. J. Williams, and T. Churanova, “Computer-assisted methods for molecular structure elucidation: realizing a spectroscopist’s dream,” *J. Cheminform.*, vol. 1, p. 3, Jan. 2009.
- [83] M. S. Diallo, T. Cagin, J. L. Faulon, and W. A. G. III, “Thermodynamic properties of asphaltenes: a predictive approach based on computer assisted structure elucidation and atomistic simulations,” *Asph. Asph. 2. Dev. Pet. Sci.*, pp. 103–127, 2000.
- [84] R. Todeschini, P. Gramatica, R. Provenzani, and E. Marengo, “Weighted holistic invariant molecular descriptors. Part 2. Theory development and applications on modeling physicochemical properties of polyaromatic hydrocarbons,” *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, vol. 27, no. 2, pp. 221–229, Feb. 1995.
- [85] J. Faulon, “Stochastic Generator of Chemical Structure . 2 . Using Simulated Annealing To Search the Space of Constitutional Isomers,” *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, vol. 2338, no. 95, pp. 731–740, 1996.
- [86] J.-L. Faulon, D. P. Visco, and R. S. Pophale, “The signature molecular descriptor. 1. Using extended valence sequences in QSAR and QSPR studies,” *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, vol. 43, no. 3, pp. 707–20, 2003.
- [87] J.-L. Faulon, C. J. Churchwell, and D. P. Visco, “The signature molecular descriptor. 2. Enumerating molecules from their extended valence sequences,” *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, vol. 43, no. 3, pp. 721–34, 2003.
- [88] L. P. Oliveira, J. J. Verstraete, and M. Kolb, “Molecule-based kinetic modeling by Monte Carlo methods for heavy petroleum conversion,” *Sci. China Chem.*, vol. 56, no. 11, pp. 1608–1622, Oct. 2013.

- [89] L. Pereira de Oliveira, J. J. Verstraete, and M. Kolb, "A Monte Carlo modeling methodology for the simulation of hydrotreating processes," *Chem. Eng. J.*, vol. 207–208, pp. 94–102, Oct. 2012.
- [90] L. Pereira de Oliveira, J. J. Verstraete, and M. Kolb, "Modeling of Hydrotreating Processes Via Molecular Feed Reconstruction and Molecule-Based Monte Carlo Kinetics," *AIChE J.*, pp. 1–10, 2013.
- [91] C. J. Churchwell, M. D. Rintoul, S. Martin, D. P. Visco, A. Kotu, R. S. Larson, L. O. Sillerud, D. C. Brown, and J.-L. Faulon, "The signature molecular descriptor. 3. Inverse-quantitative structure-activity relationship of ICAM-1 inhibitory peptides.," *J. Mol. Graph. Model.*, vol. 22, no. 4, pp. 263–73, Mar. 2004.
- [92] J.-L. Faulon, M. J. Collins, and R. D. Carr, "The signature molecular descriptor. 4. Canonizing molecules using extended valence sequences.," *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, vol. 44, no. 2, pp. 427–36, 2004.
- [93] D. C. Weis, J.-L. Faulon, R. C. LeBorne, and D. P. Visco, "The Signature Molecular Descriptor. 5. The Design of Hydrofluoroether Foam Blowing Agents Using Inverse-QSAR," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 44, no. 23, pp. 8883–8891, Nov. 2005.
- [94] P. Carbonell, L. Carlsson, and J.-L. Faulon, "Stereo signature molecular descriptor.," *J. Chem. Inf. Model.*, vol. 53, no. 4, pp. 887–97, Apr. 2013.
- [95] D. D. Li and M. L. Greenfield, "High Internal Energies of Proposed Asphaltene Structures," *Energy & Fuels*, vol. 25, pp. 3698–3705, 2011.
- [96] D. D. Li and M. L. Greenfield, "Chemical compositions of improved model asphalt systems for molecular simulations," *Fuel*, vol. 115, pp. 347–356, Jan. 2014.
- [97] E. S. Boek, D. S. Yakovlev, and T. F. Headen, "Quantitative Molecular Representation of Asphaltenes and Molecular Dynamics Simulation of Their Aggregation †," *Energy & Fuels*, vol. 23, no. 3, pp. 1209–1219, Mar. 2009.
- [98] E. Rogel, "Simulation of Interactions in Asphaltene Aggregates," *Energy & Fuels*, vol. 14, no. 3, pp. 566–574, May 2000.
- [99] T. F. Headen and E. S. Boek, "Potential of Mean Force Calculation from Molecular Dynamics Simulation of Asphaltene Molecules on a Calcite Surface †," *Energy & Fuels*, vol. 25, no. 2, pp. 499–502, Feb. 2011.
- [100] C. a Lemarchand, T. B. Schröder, J. C. Dyre, and J. S. Hansen, "Cooee bitumen: chemical aging.," *J. Chem. Phys.*, vol. 139, no. 12, p. 124506, Sep. 2013.
- [101] J. S. Hansen, C. a Lemarchand, E. Nielsen, J. C. Dyre, and T. Schröder, "Four-component united-atom model of bitumen.," *J. Chem. Phys.*, vol. 138, no. 9, p. 094508, Mar. 2013.
- [102] F. J. Martín-Martínez, E. H. Fini, and M. J. Buehler, "Molecular asphaltene models based on Clar sextet theory," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 1, pp. 753–759, 2015.

- [103] J. Zhong, P. Wang, Y. Zhang, Y. Yan, S. Hu, and J. Zhang, "Adsorption mechanism of oil components on water-wet mineral surface: A molecular dynamics simulation study," *Energy*, vol. 59, pp. 295–300, Sep. 2013.
- [104] G. Wu, L. He, and D. Chen, "Sorption and distribution of asphaltene, resin, aromatic and saturate fractions of heavy crude oil on quartz surface: molecular dynamic simulation.," *Chemosphere*, vol. 92, no. 11, pp. 1465–71, Sep. 2013.
- [105] R. a. Tarefder and I. Arisa, "Molecular Dynamic Simulations for Determining Change in Thermodynamic Properties of Asphaltene and Resin Because of Aging," *Energy & Fuels*, vol. 25, no. 5, pp. 2211–2222, May 2011.

## Capítulo 2

### Comparación de modelos moleculares para el cálculo de la viscosidad de mezclas heptano-tolueno

En los procesos de extracción de petróleo y en general en la industria petrolera se pueden encontrar mezclas multicomponentes que se caracterizan por presentar un comportamiento reológico que puede cambiar dependiendo de las condiciones de temperatura, presión y concentración en la que se encuentren [1], [2]. Por esta causa es importante poder disponer de una herramienta de cálculo de la viscosidad de sistemas complejos, que tenga en cuenta las diferencias en tamaño y de estructura molecular de sus constituyentes.

En la literatura se han reportado diferentes métodos de modelamiento molecular para el cálculo de la viscosidad de sistemas complejos [3], [4]. Estos métodos incluyen técnicas basadas en relaciones cuantitativas estructura –propiedades (quantitative structure–property relationships - QSPR), ecuaciones de estado (EoS), contribución de grupos (GC) y simulaciones moleculares (MS). Aunque estas dos últimas son las que han recibido mayor atención.

En términos generales, las técnicas experimentales se caracterizan por ser prácticas y rápidas cuando se tienen condiciones de baja temperatura y presión, presentando excelentes resultados en sistemas con n-alcanos, polímeros y mezclas de compuestos iónicos, entre otros [4]–[7]. Sin embargo, a temperaturas o presiones altas estas técnicas son costosas e imprecisas [8], sobre todo si se trata de sistemas complejos de múltiples componentes. En los últimos años se han mejorado las técnicas analíticas para medir viscosidades de fluidos del petróleo con comportamiento Newtoniano, mediante el uso de herramientas como los viscosímetros electromagnéticos.

En la literatura se han presentado estudios experimentales de la viscosidad de sistemas n-heptano - tolueno en función de la fracción molar o másica [9], [10]. También, se han desarrollado estudios del cambio de la viscosidad de sistemas complejos, como el petróleo crudo, con respecto a la temperatura, la presión y la concentración de uno o varios de sus constituyentes [11]. Para estos casos se ha encontrado que al aumentar la temperatura de un sistema disminuye la viscosidad y que a bajas temperaturas la influencia de la presión en la viscosidad es mucho mayor que a temperaturas altas [2].

Dos de las técnicas de contribución de grupos más ampliamente empleadas para el cálculo de la viscosidad son el método de Grunberg – Nissan (G-N) y el método UNIFAC-VISCO. Estas técnicas se han empleado, entre otras aplicaciones, para describir la viscosidad de mezcla de tolueno con n-alcenos, calcular las viscosidades de los sistemas que intervienen en la destilación de los aceites esenciales por extracción líquido-líquido, para el estudio del efecto del agua en la viscosidad de líquidos iónicos y en mezclas de estos con solventes orgánicos como metanol y propanol [4]–[7], el modelamiento de parafinas [12], y en el desarrollo de reglas de mezclado no convencionales [13], [14]. Adicionalmente, en la literatura se presentan trabajos donde se busca mejorar los valores de los parámetros ajustables, con el objetivo de describir de una forma más adecuada un sistema bajo unas condiciones específicas [5], [7].

Por otro lado, buscando solucionar las falencias presentadas en el cálculo de la viscosidad de sistemas simples o complejos a condiciones de presión y temperatura altas, se han propuesto técnicas de simulación molecular que permiten determinar la viscosidad de estos sistemas en un amplio rango de condiciones de temperatura, presión y composición. Los métodos de simulación molecular desarrollados para el cálculo de la viscosidad comprenden simulaciones de equilibrio (como Green-Kubo) y métodos de no equilibrio (como NEMD y r-NEMD). Estas técnicas han sido usadas en el cálculo de la viscosidad de sistemas multicomponentes de n-alcenos, polímeros, compuestos aromáticos y alcoholes polihídricos, entre otros [15]–[19]. Dependiendo del sistema, estos métodos de simulación pueden presentar problemas de convergencia, sobre o sub estimación de los valores de la

viscosidad y tiempos largos de simulación [18]–[21].

El objetivo de este capítulo es comparar las características de aplicabilidad y desempeño de tres técnicas de simulación molecular y dos técnicas de contribución de grupos en el cálculo de la viscosidad de mezclas de n-heptano y tolueno (conocidas como heptol). Esta mezcla constituye un sistema relativamente complejo de modelar ya que al tratarse de una mezcla alifático-aromática, presenta diferencias energéticas y de estructura molecular considerables entre sus constituyentes. Mediante simulación molecular se evalúan los resultados obtenidos con la técnica de equilibrio Green Kubo (G-K) [18], la técnica de dinámica molecular de no-equilibrio (NEMD) [22] y la dinámica molecular de no-equilibrio reversible (rNEMD) [19], mientras que para las técnicas de contribución de grupos se usan los métodos UNIFAC-VISCO y G-N [8]. Los resultados de la viscosidad de los cinco métodos se comparan con los datos experimentales reportados en la literatura y se determinan las ventajas y desventajas que presenta cada método a la hora de llevar a cabo dicho cálculo.

El tolueno y el n-heptano son dos solventes de gran uso en diferentes campos de la industria química y del petróleo. Por nombrar algunos ejemplos, en la industria petrolera estos solventes se emplean para solubilizar y precipitar, respectivamente, los componentes asfálticos presentes en el crudo de petróleo. También en la industria química son usados ampliamente como disolventes para pinturas y revestimientos y en la fabricación de productos farmacéuticos, entre otros [23]. Adicionalmente, esta mezcla ha sido estudiada experimentalmente [4], lo que ha llevado a que se encuentren reportadas muchas de sus propiedades a diferentes condiciones [24], [25]. El estudio realizado en este trabajo busca contribuir a la selección de herramientas apropiadas para el cálculo de la viscosidad de mezclas de sustancias con estructuras moleculares y energías de interacción diferentes y que pueden presentar comportamientos reológicos complejos.

## **2.1. Métodos para el cálculo de la viscosidad**

### **2.1.1. Métodos de contribución de grupos**

Para el estudio comparativo de este trabajo se seleccionaron los métodos de contribución de grupos UNIFAC-VISCO y G-N. Estos métodos son de gran utilidad para el cálculo de la viscosidad de mezcla de sustancias líquidas a temperaturas bajas,  $T_r < 0,7$  [26].

### Método de UNIFAC-VISCO

El método de UNIFAC-VISCO es una modificación del método de coeficientes de actividad de UNIFAC. La ecuación del método es [8]:

$$\ln \eta_m = \sum_i x_i \ln(\eta_i V_i) - \ln V_m + \frac{\Delta * g^{EC}}{RT} + \frac{\Delta * g^{ER}}{RT} \quad (2.1)$$

En la cual  $\eta_m$  y  $V_m$  son la viscosidad y el volumen molar de la mezcla, respectivamente. La ecuación 2.1 contiene, además del aporte a la viscosidad de cada uno de los componentes puros, la contribución de la energía libre de Gibbs en exceso combinatorial  $\Delta * g^{EC}$ , la cual da cuenta de la diferencia en tamaño y forma de las moléculas en la mezcla. Por otro lado, en esta ecuación 2.1 también se considera la contribución de la energía libre de Gibbs en exceso residual  $\Delta * g^{ER}$ , la cual encierra la energía de interacción entre los grupos estructurales contenidos en las moléculas de la mezcla [26]. El término combinatorial se calcula con:

$$\frac{\Delta * g^{EC}}{RT} = \sum_i x_i \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_i q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} \quad (2.2)$$

En esta ecuación  $z$  es el número de coordinación,  $\theta_i$  y  $\phi_i$  son la fracción de área superficial de la molécula y la fracción de volumen molecular, respectivamente, dados por:

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (2.3)$$

y

$$\phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j q_j r_j} \quad (2.4)$$

En las ecuaciones 2.3 y 2.4,  $q_i$  es el área superficial de Van der Waals y  $r_i$  el volumen de Van der Waals del componente  $i$ . Los términos anteriores se determinan mediante la suma de la contribución de los grupos que conforman a las moléculas. Así, si  $n_k^{(i)}$  es el número de grupos de tipo  $k$  en la molécula  $i$ , se tiene que:

$$q_i = \sum_k n_k^{(i)} Q_k \quad (2.5)$$

$$r_i = \sum_k n_k^{(i)} R_k \quad (2.6)$$

En las cuales  $Q_k$  y  $R_k$  son constantes que representan la superficie y el volumen de los grupos, respectivamente.

Dentro de este método el tolueno se considera constituido por seis grupos  $CH_{ar}$  y un grupo  $CH_2$ , mientras el n-heptano está conformado por cinco grupos  $CH_2$  y dos grupos  $CH_3$  [26]. Los valores de  $Q_k$  y  $R_k$  para los grupos que constituyen al tolueno y al n-heptano se presentan en la tabla 2.1.

Tabla 2.1. Parámetros de volumen y área superficial para los grupos que constituyen al tolueno y n-heptano usados en el método de UNIFAC-VISCO [26].

Grupo $k$	$R_k$	$Q_k$
$CH_2, CH_{2cy}$	0.6744	0.540
$CH_3$	0.9011	0.848
$CH_{ar}$	0.5313	0.400

Por otro lado, el término residual de la ecuación 2.1 se calcula con:

$$\frac{\Delta^* g^{ER}}{RT} = - \sum_i x_i \ln \gamma_i^{*R} \quad (2.7)$$

con

$$\ln \gamma_i^{*R} = \sum_k n_k^{(i)} [\ln \gamma_k^* - \ln \gamma_k^{*(i)}] \quad (2.8)$$

y

$$\ln \gamma_k^* = Q_k \left[ 1 - \ln \left( \sum_m \theta_m \psi_{mk}^* \right) - \sum_m \frac{\theta_m \psi_{km}^*}{\sum_n \theta_n \psi_{nm}^*} \right] \quad (2.9)$$

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_k X_k Q_k} \quad (2.10)$$

En la cual  $\theta_m$  es la fracción de área superficial del grupo  $m$  en la mezcla de grupos;  $X_m$  es su fracción molar en la mezcla de grupos;  $\gamma_k^*$  es el coeficiente de actividad del grupo  $k$  presente en la mezcla real de grupos y  $\gamma_k^{*(i)}$  es el coeficiente de actividad del grupo  $k$  presente en una mezcla formada únicamente por los grupos del componente  $i$ .

El parámetro de interacción  $\psi_{nm}^*$  se calcula con:

$$\psi_{nm}^* = \exp \left( \frac{-\alpha_{nm}}{298} \right) \quad (2.11)$$

Los valores de  $\alpha_{nm}$  para los grupos que constituyen al tolueno y al n-heptano se presentan en la tabla 2.2.

Tabla 2.2. Parámetros de interacción  $\alpha_{nm}$  de los grupos del tolueno y n-heptano, usados en el método UNIFAC-VISCO [26].

n/m	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2cy</sub>	CH <sub>ar</sub>
CH <sub>2</sub>	0	66.53	224,9	406.7
CH <sub>3</sub>	-709.5	0	-130.7	-119.5
CH <sub>2cy</sub>	-538.1	187.3	0	8.958
CH <sub>ar</sub>	-623.7	237.2	50.89	0

### Método Grunberg - Nissan (G-N)

El método de G-N depende solo de un parámetro de interacción  $G_{ij}$ , el cual es proporcional

a la energía de intercambio y función de los grupos de los componentes y el número de carbonos [4]. La ecuación del método G-N está dada por [4], [8]:

$$\ln n_m = \sum_i x_i \ln n_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=i}^n x_i x_j G_{ij} \quad (2.12)$$

$G_{ij}$  se calcula mediante:

$$G_{ij} = \sum \Delta_i - \sum \Delta_j + W \quad (2.13)$$

Los términos  $\sum \Delta_i$  y  $\sum \Delta_j$  determinan la sumatoria de la contribución de los grupos de los compuestos  $i$  e  $j$ , respectivamente. En este caso el tolueno se considera conformado por un grupo benceno y un grupo  $\text{CH}_3$ , mientras que el n-heptano está conformado por cinco grupos  $\text{CH}_2$  y dos grupos  $\text{CH}_3$ . Los parámetros de contribución de estos grupos se presentan en la tabla 2.3.

Tabla 2.3. Parámetros de contribución de grupos para el tolueno y el n-heptano para el método G-N (a 298 K) [8].

Grupo	Valor de $\Delta_i$
- $\text{CH}_3$	-0.100
> $\text{CH}_2$	0.096
>CH-	0.204
>C<	0.433
Añillo bencénico	0.766

Por otro lado, el parámetro  $W$  está dado por:

$$W = \frac{(0.3161)(N_i - N_j)^2}{N_i - N_j} - (0.1188)(N_i - N_j) \quad (2.14)$$

En la cual  $N_i$  y  $N_j$  determinan el número de carbonos en los compuestos  $i$  y  $j$ , respectivamente.

El parámetro  $G_{ij}$  es independiente de la temperatura para mezclas constituidas únicamente por alcanos o mezclas entre compuestos asociativos y compuestos no asociativos. Por otro lado, es función de la temperatura en el caso de mezclas de compuestos asociativos o mezclas de compuestos no asociativos con al menos una especie diferente de alcano [8].

El valor de  $G_{ij}$  a temperaturas diferentes a 298 K se puede obtener con la ecuación 2.15:

$$G_{ij}(T) = 1 - [1 - G_{ij}(298)] \frac{573 - T}{275} \quad (2.15)$$

con T dada en K.

### 2.1.2. Técnicas de simulación molecular

Para el cálculo de la viscosidad mediante el uso de simulación molecular existen tanto técnicas de equilibrio como de no equilibrio. El método de dinámica molecular de no equilibrio (NEMD) es una técnica de no equilibrio. Inicialmente se fija un valor de la velocidad de cizallamiento  $\gamma$  en el plano  $xy$ , que genera un flujo Couette. La aplicación de esta fuerza externa desplaza al sistema del equilibrio y produce un campo de flujo de velocidad  $v(y) = \gamma y_i \hat{x}$  en el sistema, una asimetría en la presión interna y una anisotropía en el sistema. Buscando describir esta asimetría, se usa un análogo a la presión interna, el tensor de presión  $p_{xy}$ , que contiene una dependencia a una dirección espacial específica y corresponde al componente  $xy$ , fuera de la diagonal, del tensor de presión [22]. Empleando el algoritmo SLLOD se determina la velocidad y posición de las partículas en el sistema fuera del equilibrio mediante las ecuaciones de movimiento microscópicas (ecuaciones 2.16 y 2.17) [22], [27]. A su vez estas ecuaciones permiten definir la expresión para el tensor de presión, como se muestra en la ecuación 2.18. Por último la viscosidad se determina con el negativo de la relación entre el promedio del tensor de presión  $P_{xy} = \langle p_{xy} \rangle$  cuando  $t \rightarrow \infty$  y el cambio de la velocidad con la posición  $\gamma$ , expresado en la ecuación 2.19.

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} + \gamma y_i \hat{x} \quad (2.16)$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = \mathbf{F}_i - \gamma p_{yi} \hat{\mathbf{x}} \quad (2.17)$$

$$p_{\alpha\beta} = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N \left[ \frac{(\mathbf{p}_i \cdot \hat{\mathbf{e}}_\alpha)(\mathbf{p}_i \cdot \hat{\mathbf{e}}_\beta)}{m_i} + (\mathbf{r}_i \cdot \hat{\mathbf{e}}_\alpha)(\mathbf{F}_i \cdot \hat{\mathbf{e}}_\beta) \right] \quad (2.18)$$

En la cual  $\alpha$  y  $\beta$  representan direcciones genéricas y  $\hat{\mathbf{e}}_\alpha$  y  $\hat{\mathbf{e}}_\beta$  son vectores unitarios en esas mismas direcciones.

$$\eta = -\frac{P_{xy}}{\gamma} = -\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle p_{xy}(t) \rangle}{\gamma} \quad (2.19)$$

Una segunda alternativa para el cálculo de viscosidad, es la técnica de equilibrio Green-Kubo (G-K). En esta técnica se parte de la fórmula de respuesta lineal propuesta por Green and Kubo, presentada en la ecuación 2.20

$$\langle p_{xy}(t) \rangle = \langle p_{xy} \rangle_0 - \beta \gamma V \int_0^t ds \langle p_{xy}(0) p_{xy}(t-s) \rangle_0 \quad (2.20)$$

Empleando la ecuación 2.19 se obtiene que la viscosidad es:

$$\eta = \lim_{t \rightarrow \infty} \left[ -\frac{\langle p_{xy} \rangle_0}{\gamma} + \beta V \int_0^t ds \langle p_{xy}(0) p_{xy}(t) \rangle_0 \right] \quad (2.21)$$

Por último, considerando que  $\langle \dots \rangle_0$  significa el promedio de la distribución canónica con  $\gamma = 0$ . Se demuestra que  $\langle p_{xy} \rangle_0 = 0$  para una distribución canónica en equilibrio y tomando el límite cuando el tiempo  $t \rightarrow \infty$  para la ecuación 2.21, se obtiene la integración de la función de auto correlación para el tensor de presión en  $xy$ , como se expresa en la ecuación 2.22.

$$\eta = \frac{V}{k_B T} \int_0^\infty \langle P_{xy}(0) P_{xy}(t) \rangle dt \quad (2.22)$$

Los valores obtenidos de esta integración son muy sensibles al tiempo total de integración, por lo cual se recomienda usar las tres componentes del tensor de presión para mejorar la

convergencia [18]. Para la correcta determinación del tiempo de integración, se debe cuantificar la diferencia que existe entre la viscosidad calculada con cada componente del tensor y el promedio de la viscosidad de estos tres ( $\eta_{ave}$ ), como se expresa en la ecuación 2.23, lo cual permite determinar el error de convergencia para cada tiempo de integración probado, buscando que este error sea el menor posible [28].

$$\xi = \frac{1}{\eta_{ave}} \sqrt{\frac{(\eta_{xy} - \eta_{ave})^2 + (\eta_{xz} - \eta_{ave})^2 + (\eta_{yz} - \eta_{ave})^2}{3}} \quad (2.23)$$

Así, para el cálculo de la viscosidad con el método de NEMD se usa un tensor de estrés promedio ( $P_{xy}$ ), para un sistema que se deforma en el tiempo, mientras en el método de G-K se tiene la integral del producto entre un tensor inicial y el tensor de presión momentáneo, para un sistema sin deformación.

Por otro lado, el método de NEMD cuenta con las ventajas de mejorar notablemente la convergencia de los resultados respecto al método de G-K y es usado para el cálculo de viscosidades de fluidos no-newtonianos. Una de sus grandes desventajas es el hecho de tener que conocer un rango apropiado de valores para la velocidad de cizallamiento que se debe imponer al sistema. Estos valores son, en principio, diferentes para cada sistema y en algunos casos obtenerlos se hace una tarea compleja [29].

Buscando mejorar las dificultades del método de NEMD se presenta el método de dinámica molecular de no equilibrio reversible (rNEMD) desarrollado por Muller-Plathe [19]. En este método la caja de simulación se divide en N rebanadas (N=20) perpendiculares a alguna de las direcciones (por ejemplo  $y$ ). Las rebanadas se numeran en orden ascendente desde el origen y se toma el átomo localizado en la rebanada  $n=1$  con el momento más negativo en la dirección  $x$  (simbolizado como  $n_1$ ) y el átomo ubicado en la rebanada  $n=(N/2)+1$  con la cantidad de momento de mayor valor en la dirección positiva de  $x$  (simbolizado como  $n_c$ ) y se intercambian sus momentos. Con esta técnica se impone la frecuencia de intercambio de momento y se cuantifica la respuesta del tensor de presión y la velocidad de cizallamiento. Para este método el intercambio de momento total está dado

por:

$$p_{total} = \sum (p_{x,n_c} - p_{x,n_1}) \quad (2.24)$$

Finalmente, el flux de momento total se puede cuantificar mediante:

$$j_y(p_x) = \frac{p_{total}}{2tL_xL_z} \quad (2.25)$$

En la cual  $L_x$  y  $L_z$  representan la longitud de la caja de simulación en la dirección  $x$  y  $z$ , respectivamente. Después de cuantificar el flux de momento y la velocidad de cizallamiento generados por el intercambio de momento de los átomos, se calcula la viscosidad con la ecuación 2.26.

$$j_y(p_x) = -\eta\gamma = -\eta \frac{\partial v_x}{\partial y} \quad (2.26)$$

### Detalles de la simulación

Para representar las moléculas de tolueno y de n-heptano se usó el potencial CVFF (Consistent Valence Force Field) [30], el cual es función de las interacciones intermoleculares de Van der Waals y electrostáticas, además de las intramoleculares de enlaces, ángulos y diedrales, como se muestra en la ecuación 2.27.

$$U_{(r_{ij},q_i,\theta,l)} = \sum_{i,j}^{carga} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum \sum 4\epsilon_{ij} \left( \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right) + \sum_{diedral} u_{diedral}(\phi) \quad (2.27)$$

$$+ \sum_{angulo} \frac{k_\theta}{2} (\theta - \theta_{eq})^2 + \sum_{enlace} \frac{k_l}{2} (l - l_{eq})^2$$

En la cual  $\epsilon$  y  $\sigma$  son los parámetros del potencial de Lennard-Jones,  $r_{ij}$  es la distancia de separación entre los átomos,  $q_i$  y  $q_j$  son las cargas atómicas;  $k_\theta$ ,  $\theta$  y  $\theta_{eq}$  son la constante de ángulo, el ángulo entre cada tres átomos y el ángulo de equilibrio, respectivamente; y  $k_l$ ,  $l$  y  $l_{eq}$  son la constante de enlace, la longitud del enlace entre cada par de átomos y la

longitud del enlace de equilibrio, respectivamente.

El aporte de la energía debido a las interacciones de ángulos diedral o sitios separados por tres enlaces, se calculó usando un potencial armónico [31]:

$$u_{diedral} = k_{\phi}[1 + d\cos(n\phi)] \quad (2.28)$$

En la cual  $k_{\phi}$ ,  $d$  y  $n$  son constantes.

La lista completa de los parámetros de interacción para las diferentes moléculas se puede encontrar en [30].

En la figura 2.1 se muestran las estructuras del n-heptano y el tolueno empleadas en las simulaciones, con sus respectivas cargas parciales.

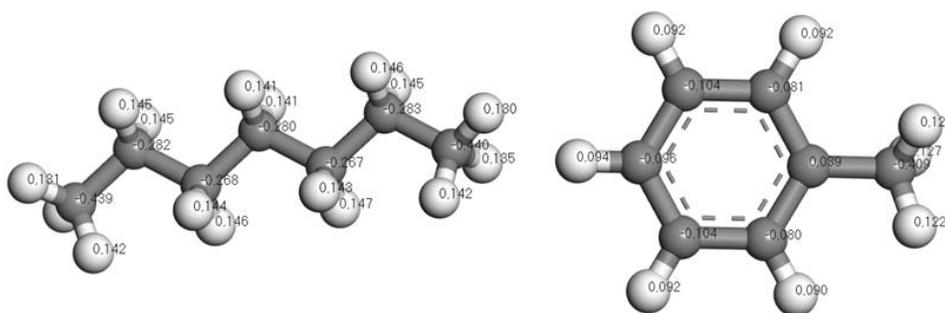


Figura 2.1. Estructura del n-heptano y el tolueno con sus respectivas cargas parciales.

Para las simulaciones con tolueno y n-heptano puros, inicialmente se tomó una molécula de cada compuesto y su energía intramolecular se minimizó mediante el ajuste de las coordenadas atómicas de cada átomo de forma iterativa, hasta que se lograra la convergencia a un mínimo de baja energía. Para esto se utilizó un algoritmo de retroceso, el cual se describe en la optimización numérica de Nocedal y Wright [32]. Posteriormente se hicieron réplicas de 8 moléculas en cada dirección (8x8x8), para un total de 512 moléculas colocadas en una caja de simulación con condiciones periódicas en los tres ejes

coordinados. Los tamaños de la caja de simulación se seleccionaron de tal manera que se obtuviera la densidad experimental de cada compuesto puro a 293 K y 1 atm ( $0.8669 \text{ g/cm}^3$  para el tolueno y  $0.6838 \text{ g/cm}^3$  para el n-heptano [25]) y se realizaron simulaciones en dinámica molecular en un conjunto NVT durante 1 ns, seguidas por simulaciones NPT, a una presión de 1 atm, por 2 ns. La configuración final de esta serie de simulaciones se tomó como punto de partida para el cálculo de la viscosidad, el cual se realizó durante 5 ns (aunque los promedios reportados aquí son de los últimos 3 ns).

Por otro lado, para la determinación de la viscosidad de las mezclas entre tolueno y n-heptano, se desarrolló el mismo procedimiento presentado anteriormente para los sistemas puros, cambiando únicamente el número de moléculas de cada especie. Para la mezcla con fracción molar de n-heptano de 0.25 se usaron inicialmente 1 molécula de n-heptano y 3 de tolueno, las cuales fueron minimizadas y replicadas 5 veces en cada dirección ( $5 \times 5 \times 5$ ) para un total de 125 moléculas de n-heptano y 375 de tolueno. Para la fracción molar de n-heptano de 0.5 se dispusieron 250 moléculas de cada especie y para la mezcla con fracción molar de heptano de 0.75 se colocaron 375 moléculas de n-heptano y 125 de tolueno.

Las simulaciones se realizaron mediante computación en paralelo, usando el programa libre LAMMPS [33] a 293 K y 1 atm, controladas con un termostato y baróstato Nöse–Hoover, respectivamente. Cada sistema se simuló por lo menos durante 8 ns con un paso de tiempo de 1 fs y los promedios se calcularon durante los últimos 3 ns. La carga parcial para cada átomo se asignó mediante el método de carga equivalente [34] y el cálculo de las interacciones de largo alcance se realizó mediante la técnica de Particle-Particle Particle-Mesh (pppm) usando un radio de corte de 12 Å. Para el cálculo de los parámetros de interacción entre átomos de diferente especie se emplearon las reglas de mezcla de Lorentz–Berthelot.

## **2.2. Resultados y discusión**

### **2.2.1. Métodos de contribución de grupos**

Los resultados de la viscosidad de las mezclas de n-heptano y tolueno obtenidos mediante el uso de las técnicas de contribución de grupos UNIFAC-VISCO y G-N se reportan en la tabla 2.4 y en la figura 2.2. Para este cálculo se emplearon los valores de la densidad y viscosidad de los compuestos puros medidos experimentalmente [24], [25].

Tabla 2.4. Resultados de la viscosidad de mezclas tolueno-heptano obtenidos con las técnicas UNIFAC-VISCO y G-N.

<i>Fracción molar</i>	$\rho_{exp}$ [25]	$\eta_{exp}$ [24]	$\eta_{UNIFAC-VISCO}$	<i>desv.</i>	$\eta_{G-N}$	<i>desv.</i>
<i>n-heptano</i>	( $g/cm^3$ )	( <i>cP</i> )	( <i>cP</i> )	(%)	( <i>cP</i> )	(%)
0.25	0.805	0.519	0.484	6.6	0.496	4.4
0.50	0.756	0.467	0.443	5.0	0.444	4.8
0.75	0.717	0.433	0.426	1.6	0.421	2.7

Como se puede ver de la tabla 2.4, el porcentaje de desviación de la técnica UNIFAC-VISCO respecto a los valores experimentales es menor al 6.7% y para la técnica G-N es menor al 4.8%. Por consiguiente, ambas técnicas generan resultados equiparables con desviaciones relativamente bajas, lo que los hace métodos apropiados para la determinación de la viscosidad de mezclas de n-heptano y tolueno. Adicionalmente en la figura 2.2 se puede observar que la viscosidad obtenida con estos dos métodos está levemente subestimada con relación a los datos experimentales.

El método G-N genera desviaciones menores de la viscosidad de mezclas y se considera un método mucho más sencillo (como se observa en las ecuaciones presentadas en la sección 2) que el método UNIFAC-VISCO, por lo cual se constituye una vía excelente para el cálculo de la viscosidad de mezclas de heptol. Cabe resaltar sin embargo que el método G-N requiere del conocimiento de la viscosidad de los componentes puros (el método UNIFAC-VISCO requiere adicionalmente el valor de la densidad de la mezcla), datos que pueden llegar a ser de difícil medición si se trabaja con sistemas como hidrocarburos pesados, asfaltenos, mezclas de polímeros, aplicaciones en resinas y pinturas, etc.

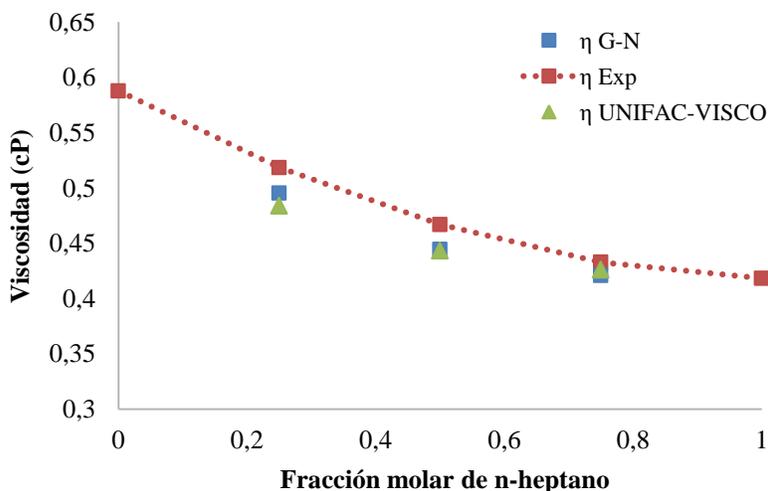


Figura 2.2. Viscosidad de mezclas tolueno- n-heptano obtenidos con las técnicas UNIFAC-VISCO y G-N.

### 2.2.2. Métodos de simulación molecular

En la tabla 2.5 y en la figura 2.3 se presentan los valores de densidad para el tolueno, el n-heptano y las mezclas de heptol obtenidos mediante simulación molecular al final de las simulaciones en el conjunto NPT. Los valores de la densidad calculados con la simulación molecular son un poco mayores a los experimentales, con desviaciones entre 1.7 y 14.0%. La causa de este fenómeno se debe a la caída del valor del tensor de la presión en la simulación realizada con el ensamble NVT, previo al ensamble NPT, lo cual lleva a un aumento en el valor de la densidad del sistema [15]. En la tabla 2.5 se puede ver que la desviación de la densidad es mucho mayor a medida que la concentración del tolueno aumenta, llevando a una desviación del 14% con el tolueno puro. Esto es probablemente debido a que los parámetros del potencial de interacción molecular del tolueno (especialmente el parámetro de tamaño) no están lo suficientemente optimizados para reproducir la densidad del tolueno a estas condiciones. Adicionalmente, en estudios previos se encontró que la energía de enlace C-H y la energía de ángulo entre los enlaces C-C-H y H-C-H se incrementa con el aumento del número de grupos metilo, lo cual produce un incremento en el efecto estérico y en la energía de interacción repulsiva entre las moléculas [16]. Teniendo en cuenta lo anterior, las moléculas de tolueno presentan menos grupos

metilo que las moléculas de n-heptano, por consiguiente la energía de repulsión es menor a medida que aumenta la concentración de tolueno, lo cual genera que el volumen del sistema sea menor y la densidad sea mayor. En definitiva, este comportamiento representa una limitante al momento de usar este tipo de herramientas de simulación ya que el cálculo de la viscosidad de algunos sistemas (entre ellos el tolueno) presentan gran sensibilidad al valor de la densidad [15].

Tabla 2.5. Valores de la densidad experimentales y obtenidos por simulación molecular a 293 K y 1atm.

Fracción molar n-heptano	$\rho_{\text{exp}}$ [25] (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_{\text{simulación}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	desv (%)
0	0.867	0.988	14.0
0.25	0.805	0.889	10.4
0.50	0.756	0.801	6.0
0.75	0.717	0.728	1.7
1	0.683	0.667	2.3

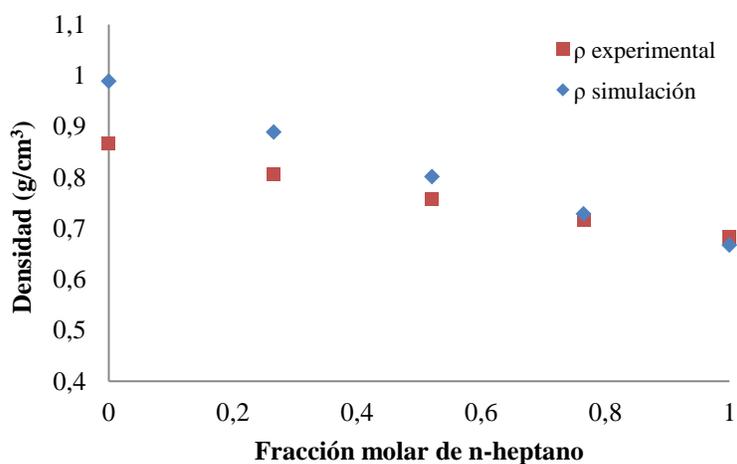


Figura 2.3. Densidad experimental y densidad obtenida por simulación molecular, a 293 K y 1atm.

Por otra parte, para el cálculo de la viscosidad con NEMD se requiere determinar la variación de la viscosidad con la velocidad de cizallamiento, para posteriormente extrapolar los resultados hasta la zona de cero esfuerzo (Zero-shear Viscosity). En la figura 2.4 se pueden observar los resultados obtenidos para las mezclas de heptol. La extrapolación se realizó mediante la ecuación 2.29, la cual ha sido ampliamente recomendada [15],[18], [35], [36].

$$\eta = \eta_0 + A\dot{\gamma}^{1/2} \quad (2.29)$$

De la figura 2.4 se puede ver que los sistemas de heptol se caracterizan por tener un comportamiento Newtoniano, es decir cuando la velocidad de cizallamiento varía la viscosidad permanece constante. Para los sistemas con mayor concentración de tolueno las desviaciones de la viscosidad están causadas por la sobrestimación de los valores de la densidad del sistema. Adicionalmente en el sistema de tolueno puro no se cumple con la condición de no deslizamiento característica del flujo Couette, lo cual genera una velocidad adicional en el sistema y por consiguiente desviaciones mayores del comportamiento Newtoniano. Este fenómeno se debe probablemente a problemas numéricos del método NEMD o inexactitudes del potencial de interacción. Cabe resaltar que el comportamiento de la viscosidad con relación a la velocidad de cizallamiento depende de la temperatura del sistema, ya que a temperaturas bajas los sistemas se comportan como mezclas pseudoplásticas [1], [2], [11].

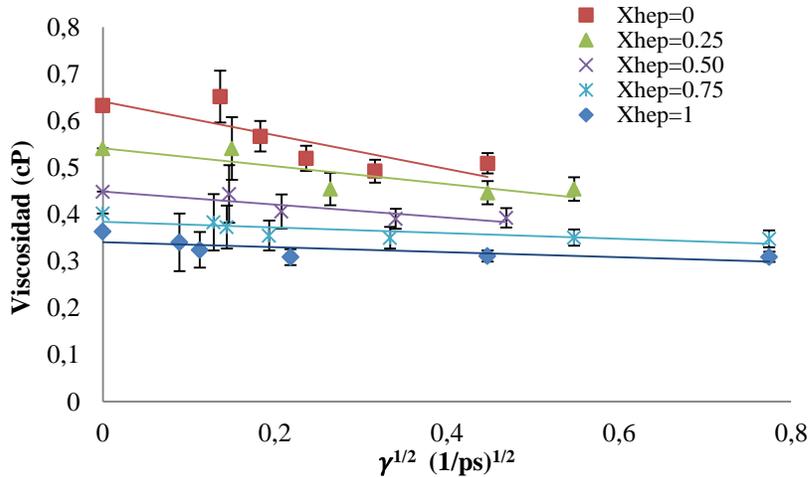


Figura 2.4. Determinación de la viscosidad a cero esfuerzo para mezclas de tolueno-heptano con NEMD, a 1atm y 293K.

Adicionalmente en la figura 2.4 se observa que a medida que el valor de  $\gamma$  es más pequeño, la desviación estándar de la viscosidad es mayor, debido a que la respuesta del sistema es de la misma magnitud que las incertidumbres estadísticas [3], [21]. Para  $\gamma^{1/2} > 0.50$  (1/ps)<sup>1/2</sup> los resultados de la viscosidad presentan un leve aumento, por lo cual para la mayoría de los casos estudiados no se usaron valores superiores de la velocidad. Cabe resaltar que este comportamiento de la viscosidad se ha reportado anteriormente en sistemas de alcanos y aromáticos como el tolueno [15], [37], [38], el cual se debe a errores de ruido en la medida producto de que el sistema ya no cambia por efecto de los valores altos de la velocidad de cizallamiento y los resultados de la viscosidad son muy pequeños.

La segunda técnica de simulación molecular usada para determinar la viscosidad de los sistemas de n-heptano y tolueno fue la técnica de rNEMD. Se calcularon valores de la viscosidad y velocidad de cizallamiento correspondientes a intercambios de momento cada 20, 50, 80, 100, 200 y 500 pasos del tiempo.

Como se puede ver de la figura 2.5, los valores de la velocidad de cizallamiento obtenidos son muy pequeños, esto indica que las simulaciones se realizan en la zona de viscosidad constante [18], [35], [36].

En la tabla 2.6 se presentan los valores de la viscosidad calculadas para cada fracción molar usando los tres métodos de simulación molecular. Para el caso de la técnica de NEMD la desviación de la medida en todos los casos fue menor al 8.3%. Adicionalmente, en el método rNEMD se puede observar que la mayor desviación se presentó el sistema de n-heptano puro con un valor del 15.4% y para  $x_{\text{hep}}=0.25$  con una desviación del 12.4%, mientras para los demás sistemas las desviaciones fueron menores del 5.8%.

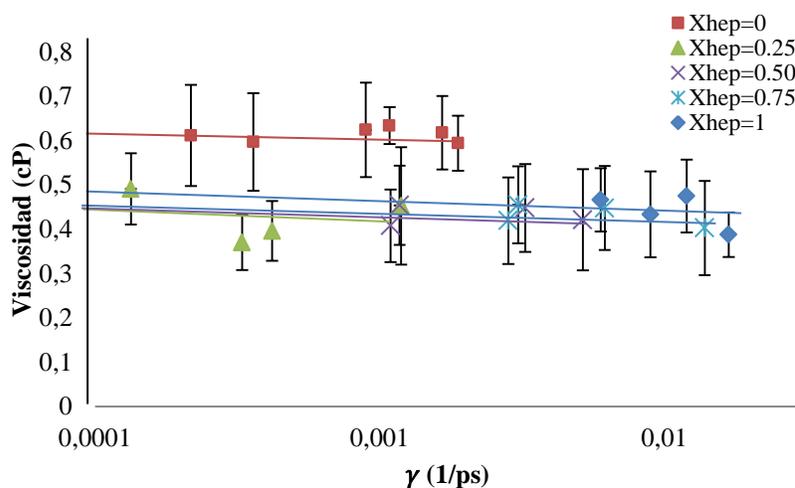


Figura 2.5. Determinación de la viscosidad a cero esfuerzo para mezclas de tolueno-heptano con r-NEMD, a 1atm y 293 K.

Como se puede observar en la tabla 2.6, con la técnica de equilibrio Green-Kubo el porcentaje de desviación de la medida de la viscosidad en todos los casos fue menor del 10%. También se puede apreciar de esta tabla que los porcentajes de desviación son mayores cuando se tiene tolueno puro o concentración alta de este, causado por la variación en la densidad. Adicionalmente se calculó el índice de convergencia de este método, el cual permite cuantificar la diferencia entre la viscosidad promedio y la viscosidad calculada con cada componente del tensor de presión. Este índice en todos los casos fue menor del 6%, lo que significa que el tiempo y la frecuencia de integración de la función de auto correlación fueron adecuados.

Tabla 2.6. Resultados de la viscosidad de mezclas tolueno-heptano obtenidos con las técnicas NEMD, r-NEMD y G-K.

Fracción molar n-heptano	$\eta_{\text{exp}}$ [24] (cP)	$\eta_{\text{NEMD}}$ (cP)	desv. (%)	$\eta_{\text{rNEMD}}$ (cP)	desv. (%)	$\eta_{\text{G-K}}$ (cP)	desv. (%)	Indice converg
0	0.588	0.632	7.5	0.622	5.8	0.623	6.0	3.2
0.25	0.519	0.541	4.3	0.454	12.4	0.467	9.8	5.7
0.50	0.467	0.448	3.9	0.449	3.7	0.495	5.9	0.7
0.75	0.433	0.402	7.1	0.436	0.8	0.428	1.0	2.4
1	0.418	0.383	8.3	0.483	15.4	0.398	4.8	1.2

En términos generales el método de simulación NEMD presenta una serie de dificultades a la hora de calcular la viscosidad. La determinación del rango de velocidad de cizallamiento que se debe aplicar a cada sistema es una tarea compleja, ya que en ocasiones el valor fijado no genera un efecto considerable en la viscosidad. Adicionalmente con este método es necesario realizar varias simulaciones para la elaboración de la curva en la cual se determina la viscosidad en el esfuerzo cero, hecho que conlleva a requerir un mayor tiempo total de simulación. Por otro lado, este método presenta ventajas como: ser el único útil para el cálculo de viscosidades de sistemas no-newtonianos, ser un método que converge rápidamente al valor de la viscosidad y presentar desviaciones en la medida muy bajas como las mostradas en las barras de error de la figura 2.4.

Por otro lado, el método de rNEMD presenta la ventaja de no requerir de valores de velocidad de cizallamiento aplicados al sistema, sino que solo es necesario fijar la frecuencia de intercambio de momento. Es un método relativamente rápido, sin embargo presenta grandes fluctuaciones en el valor de la velocidad de cizallamiento, que a su vez producen fluctuaciones en la viscosidad. Lo anterior dificulta la convergencia de la medida de la viscosidad y genera desviaciones del 12.4 y 15.4% como los reportados para  $x_{\text{hep}}=0.25$  y  $x_{\text{hep}}=1$  respectivamente. Estas fluctuaciones en los valores de la viscosidad pueden estar causadas por un aumento en el valor de la energía de interacción como consecuencia de un fuerte acercamiento entre un par de moléculas. Otra posible causa es un exceso de ruido en la medida de la viscosidad, debido a que los valores de la velocidad de cizallamiento son muy pequeños. Es decir, la respuesta del sistema es de la misma magnitud que las incertidumbres estadísticas [3], [21]. Para disminuir estas fluctuaciones es recomendable

usar un paso de tiempo más pequeño (entre 0.05 y 0.1 fs), teniendo en cuenta que esta recomendación implica que el método deje de ser relativamente rápido.

Por último, el método de Green-Kubo presenta grandes ventajas a la hora de calcular la viscosidad de las mezclas de n-heptano y tolueno. Este es un método que converge fácilmente y presenta desviaciones en la medida menores del 10%. Adicionalmente permite la determinación de la viscosidad en forma directa, sin necesidad de elaborar una curva de viscosidad versus velocidad de cizallamiento, lo cual se refleja en menos tiempo empleado en las simulaciones. Cabe resaltar que para sistemas de hidrocarburos, asfaltenos, resinas entre otros, el método de G-K puede presentar dificultades en la convergencia y necesitar mayor tiempo de simulación [18], [19].

### **2.2.3. Comparación entre las cinco técnicas**

En la figura 2.6 se presentan los resultados de viscosidad de las mezclas n-heptano - tolueno obtenidos con las dos técnicas de contribución de grupos y las tres técnicas de simulación molecular empleadas para este estudio. Como se puede ver de esta figura y de las tablas 2.4 y 2.6, los valores de la viscosidad con las cinco técnicas se ajustan muy bien a los datos experimentales, con una desviación menor al 10%. Solo en la técnica de rNEMD para el caso del n-heptano puro y  $x_{\text{hep}}=0.25$  se presentan desviaciones considerables del 15.4 y 12.4%, respectivamente. Adicionalmente, con respecto a las técnicas de simulación molecular, tanto el método de Green-Kubo como el método de NEMD presentan desviaciones menores al 9.8 y 8.3%, respectivamente. Por consiguiente, ambas técnicas son adecuadas para el cálculo de la viscosidad del sistema heptol. Sin embargo la técnica de NEMD presenta la desventaja de requerir más tiempo de simulación debido a la necesidad de calcular la curva de viscosidad a diferentes valores de la velocidad de cizallamiento. Por consiguiente, por razones prácticas, entre las técnicas de simulación molecular la más adecuada para el sistema de heptol es la de G-K, la cual permite determinar rápida y directamente la viscosidad.

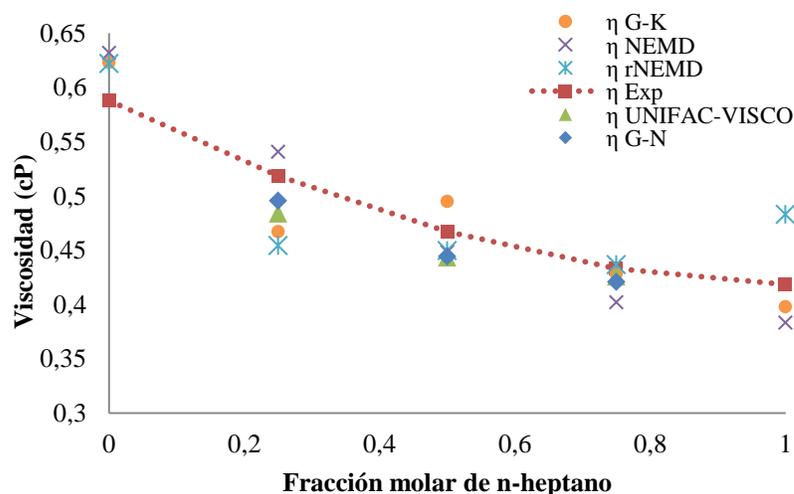


Figura 2.6. Viscosidad de mezclas n-heptano- tolueno obtenidos con las técnicas UNIFAC-VISCO, G-N, NEMD, rNEMD y G-K.

Por otro lado, es importante resaltar que para el sistema estudiado, el método G-N produce mejores resultados que los métodos de simulación molecular. Sin embargo para el cálculo de la viscosidad de mezclas con las técnicas de contribución de grupos es necesario conocer los valores de la viscosidad de los compuestos puros. Por consiguiente la aplicación de estas técnicas en general es muy difícil para sistemas multicomponentes complejos (como crudo de petróleo, mezclas de combustibles o de polímeros), ya que en principio no se cuenta con los valores experimentales de viscosidad de los componentes individuales de la mezcla. Adicionalmente, si se emplean métodos de contribución de grupos para el cálculo de la viscosidad de los componentes puros, la gran mayoría de estos métodos requiere el conocimiento de propiedades críticas o de la temperatura de ebullición normal, que pueden ser difíciles o imposibles de determinar (como en el caso de asfaltenos o polímeros de alto peso molecular).

### 2.3. Conclusiones

En este trabajo se determinó la viscosidad de mezclas de tolueno y n-heptano mediante el uso de tres técnicas de simulación en dinámica molecular (Green-Kubo, NEMD y rNEMD) y dos técnicas de contribución de grupos (UNIFAC-VISCO y Grunberg - Nissan). Los

resultados de la viscosidad con cada técnica fueron comparados con los valores experimentales reportados y se analizaron las ventajas y desventajas de cada método. Adicionalmente, se hizo un análisis de los resultados de la densidad de las mezclas al usar técnicas de simulación molecular.

En términos generales las cinco técnicas presentaron un buen ajuste entre los valores de viscosidad obtenidos y los valores experimentales. Los porcentajes de desviación en la mayoría de los casos fueron menores al 10%. Solo para el n-heptano puro y  $x_{\text{hep}}=0.25$  con el método de rNEMD, se presentaron desviaciones de hasta el 15%.

En cuanto a los resultados obtenidos con las técnicas de simulación molecular se encontró que a medida que aumenta la concentración del tolueno la desviación de la densidad calculada se hace mayor, lo cual afecta directamente el valor obtenido de la viscosidad.

La técnica de NEMD genera resultados aceptables para la viscosidad del sistema, pero requiere de la determinación de la viscosidad para valores diferentes de la velocidad de cizallamiento. Aunque el cálculo de cada uno de estos puntos en general converge rápidamente, la necesidad de obtener un número suficiente de puntos hace que con esta técnica se requiera mayor tiempo de simulación. Adicionalmente, la determinación de los valores apropiados de la velocidad de cizallamiento para el barrido de la viscosidad depende de cada sistema y puede ser difícil su correcta determinación.

La técnica de rNEMD requiere poco tiempo de simulación, pero en ocasiones presenta grandes fluctuaciones en la medida de la viscosidad, lo que dificulta la convergencia.

La técnica de G-K permite la determinación de la viscosidad en forma directa, es precisa y converge fácilmente con la mezcla de heptol. Entre las técnicas de simulación molecular analizadas, la técnica G-K constituye el mejor balance entre la calidad de los resultados y el tiempo de simulación requerido.

Por último las técnicas de contribución de grupos UNIFAC-VISCO y G-N, son rápidas y precisas. Ambas técnicas generan resultados equiparables con desviaciones relativamente

bajas, lo que los hace métodos apropiados para la determinación de la viscosidad de mezclas de n-heptano y tolueno. Para el sistema estudiado, el método G-N produce mejores resultados que los métodos de simulación molecular. Sin embargo para el cálculo de la viscosidad de mezclas con las técnicas de contribución de grupos es necesario conocer los valores de la viscosidad de los compuestos puros, lo cual dificulta su aplicación en los casos en los que no se pueda contar con esta información.

## Referencias

- [1] E. Soto-Castruita, P. V. Ramírez-González, U. Martínez-Cortés, and S. E. Quiñones-Cisneros, "Effect of the Temperature on the Non-Newtonian Behavior of Heavy Oils," *Energy & Fuels*, vol. 29, pp. 2883–2889, 2015.
- [2] S. Hüttemann, S. Pollak, S. E. Quiñones-Cisneros, and E. Weidner, "Development of a Capillary Rheometer for the Characterization of Heavy and Extra-Heavy Oils," *Energy & Fuels*, vol. 29, pp. 2876–2882, 2015.
- [3] Y. Yang, T. a. Pakkanen, and R. L. Rowley, "Nonequilibrium molecular dynamics simulations of shear viscosity: isoamyl alcohol, n-butyl acetate, and their mixtures," *Int. J. Thermophys.*, vol. 21, no. 3, pp. 703–717, 2000.
- [4] H. Iloukhani, M. Rezaei-Sameti, and J. Basiri-Parsa, "Excess molar volumes and dynamic viscosities for binary mixtures of toluene + n-alkanes (C5-C10) at T = 298.15 K - Comparison with Prigogine-Flory-Patterson theory," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 38, no. 8, pp. 975–982, 2006.
- [5] P. M. Florido, I. M. G. Andrade, M. C. Capellini, F. H. Carvalho, K. K. Aracava, C. C. Koshima, C. E. C. Rodrigues, and C. B. Gonçalves, "Viscosities and densities of systems involved in the deterpenation of essential oils by liquid-liquid extraction: New UNIFAC-VISCO parameters," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 72, pp. 152–160, 2014.
- [6] P. J. Carvalho, T. Regueira, L. M. N. B. F. Santos, J. Fernandez, and J. a P. Coutinho, "Effect of water on the viscosities and densities of 1-butyl-3- methylimidazolium dicyanamide and 1-butyl-3-methylimidazolium tricyanomethane at atmospheric pressure," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 55, no. 2, pp. 645–652, 2010.
- [7] D. M. Bajić, S. P. Šerbanović, E. M. Živković, J. Jovanović, and M. L. Kijevčanin, "Prediction and correlation of viscosity of binary mixtures of ionic liquids with organic solvents," *J. Mol. Liq.*, vol. 197, pp. 1–6, 2014.
- [8] B. E. Poling, J. M. Prausnitz, and J. P. O'Connell, *The properties of gases and liquids*, Fifth Edit. United States of America: McGraw-Hill, 2001.

- [9] J. L. Mendoza de la Cruz, J. C. Cedillo-Ramírez, A. D. J. Aguirre-Gutiérrez, F. García-Sánchez, and M. a. Aquino-Olivos, "Incompatibility Determination of Crude Oil Blends from Experimental Viscosity and Density Data," *Energy & Fuels*, vol. 29, pp. 480–487, 2015.
- [10] D. Fenistein, L. Barre, D. Broseta, D. Espinat, A. Livet, J. N. Roux, and M. Scarsella, "Viscosimetric and neutron scattering study of asphaltene aggregates in mixed toluene / heptane solvents," *Langmuir*, vol. 7463, no. 5, pp. 1013–1020, 1998.
- [11] S. Shin, J. M. Lee, J. W. Hwang, H. W. Jung, N. S. Nho, and K. B. Lee, "Physical and rheological properties of deasphalted oil produced from solvent deasphalting," *Chem. Eng. J.*, vol. 257, pp. 242–247, 2014.
- [12] J. a. P. Coutinho, "A thermodynamic model for predicting wax formation in jet and diesel fuels," *Fuel Energy Abstr.*, vol. 43, no. 1, p. 16, 2002.
- [13] G. Herrera-Camilo, R. Vázquez-Román, and F. García-Sánchez, "Uso de reglas de mezclado tipo Wong-Sandler en la estimación de la formación incipiente de hidratos," *Rev. Mex. Ing. Química*, vol. 2, no. 3, pp. 117–126, 2003.
- [14] J. Zavaleta Ortiz and F. Huayta Socantaype, "Aplicación de la regla de mezcla de Wong-Sandler en sistemas formados por aceites esenciales y CO<sub>2</sub> supercrítico," *Rev. Soc. Quím.*, vol. 69, no. 3, pp. 143–154, 2003.
- [15] S. H. Lee, "Shear Viscosity of Benzene , Toluene , and p -Xylene by Non-equilibrium Molecular Dynamics Simulations," *Bull. Korean Chem. Soc.*, vol. 25, no. 2, pp. 321–324, 2004.
- [16] J. H. Kim and S. H. Lee, "Molecular Dynamics Simulation Studies of Benzene , Toluene , and p-Xylene in a Canonical Ensemble," *Bull. Korean Chem. Soc.*, vol. 23, no. 3, pp. 5–10, 2002.
- [17] A. Mukherjee, G. Srinivas, and B. Bagchi, "Reentrant behavior of relaxation time with viscosity at varying composition in binary mixtures," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 86, no. 26 I, pp. 5926–5929, 2001.
- [18] M. S. Kelkar, J. L. Rafferty, E. J. Maginn, and J. Ilja Siepmann, "Prediction of viscosities and vapor–liquid equilibria for five polyhydric alcohols by molecular simulation," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 260, no. 2, pp. 218–231, Nov. 2007.
- [19] F. Müller-Plathe, "Reversing the perturbation in nonequilibrium molecular dynamics: an easy way to calculate the shear viscosity of fluids," *Phys. Rev. E*, vol. 59, no. 5, pp. 4894–4898, May 1999.
- [20] B. Hess, "Determining the shear viscosity of model liquids from molecular dynamics simulations," *J. Chem. Phys.*, vol. 116, no. 1, pp. 209–217, 2002.
- [21] B.-Y. Cao and R.-Y. Dong, "Nonequilibrium molecular dynamics simulation of shear viscosity by a uniform momentum source-and-sink scheme," *J. Comput. Phys.*, vol. 231, no. 16, pp. 5306–5316, Jun. 2012.

- [22] D. J. Evans and G. P. Morriss, *Statistical Mechanics of Nonequilibrium Liquids*, First Edit. London: Elsevier, 1990.
- [23] T. F. Headen, E. S. Boek, and N. T. Skipper, “Evidence for Asphaltene Nanoaggregation in Toluene and Heptane from Molecular Dynamics Simulations,” *Energy & Fuels*, vol. 23, no. 13, pp. 2785–2794, 2009.
- [24] M. J. Mussche and L. a Verhoeve, “Viscosity of Ten Binary and One Ternary Mixtures,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 20, no. 1, pp. 46–50, 1975.
- [25] M. D. Martínez-Reina and E. Amado-González, “Índices de refracción y densidad de mezclas binarias de heptano con ciclohexano , benceno y tolueno a 293.15, 298.15, 303.15 y 308.15 K,” *ORINOQUIA-Universidad los Llanos-Villavicencio, Meta. Colombia*, vol. 16, no. 1, pp. 110–120, 2012.
- [26] J. L. Chevalier, P. Petrino, and Y. Gaston-Bonhomme, “Estimation method for the kinematic viscosity of a liquid-phase mixture,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 43, no. 6, pp. 1303–1309, 1988.
- [27] B. J. Edwards, C. Baig, and D. J. Keffer, “A validation of the p-SLLOD equations of motion for homogeneous steady-state flows,” *J. Chem. Phys.*, vol. 124, no. 19, pp. 1–12, 2006.
- [28] D. Nevins and F. J. Spera, “Accurate computation of shear viscosity from equilibrium molecular dynamics simulations,” *Mol. Simul.*, vol. 33, no. 15, pp. 1261–1266, 2007.
- [29] H. Zhang and J. F. Ely, “AUA model NEMD and EMD simulations of the shear viscosity of alkane and alcohol systems,” *Fluid Phase Equilib.*, vol. 217, no. 1, pp. 111–118, Mar. 2004.
- [30] M. Levitt and M. Hirshberg, “Potential energy function and parameters for simulations of the molecular dynamics of proteins and nucleic acids in solution,” *Comput. Phys. Commun.*, vol. 91, pp. 215–231, 1995.
- [31] J. a. Greathouse and M. D. Allendorf, “Force field validation for molecular dynamics simulations of IRMOF-1 and other isorecticular zinc carboxylate coordination polymers,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 15, pp. 5795–5802, 2008.
- [32] J. Nocedal and S. J. Wright, *Numerical Optimization*, Second Edi. Verlag New York: Springer, 1999.
- [33] S. Plimpton, “Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics,” *J. Comput. Phys.*, vol. 117, no. 1, pp. 1–19, 1995.
- [34] A. K. Rappé and W. a. Goddard III, “Charge Equilibration for Molecular Dynamics Simulations,” *J. Phys. Chem.*, vol. 95, no. 8340, pp. 3358–3363, 1991.
- [35] G. Pan, J. F. Ely, C. McCabe, and D. J. Isbister, “Operator splitting algorithm for isokinetic SLLOD molecular dynamics,” *J. Chem. Phys.*, vol. 122, no. 9, pp. 1–9, 2005.

- [36] X. Xu, J. Chen, and L. An, "Shear thinning behavior of linear polymer melts under shear flow via nonequilibrium molecular dynamics," *J. Chem. Phys.*, vol. 140, no. 17, p. 174902 1–8, 2014.
- [37] R. Edberg, G. P. Morriss, and D. J. Evans, "Rheology of n-alkanes by nonequilibrium molecular dynamics," *J. Chem. Phys.*, vol. 86, no. 8, pp. 4555–4570, 1987.
- [38] L. I. Kioupis and E. J. Maginn, "Rheology, dynamics, and structure of hydrocarbon blends: A molecular dynamics study of n-hexane/n-hexadecane mixtures," *Chem. Eng. J.*, vol. 74, no. 1–2, pp. 129–146, 1999.

## Capítulo 3

# Efecto de la estructura molecular en la agregación de asfaltenos

En el proceso de extracción del crudo del petróleo se presentan una serie de cambios en las condiciones de presión, temperatura y concentración del yacimiento. Estos cambios generan la formación de agregados de asfalteno de gran tamaño y peso, los cuales eventualmente se vuelven inestables y precipitan fuera de la solución. Los agregados precipitados pueden depositarse al interior de la formación, alterando así la humectabilidad de la roca-yacimiento y disminuyendo la movilidad de los fluidos de interés. Adicionalmente, los agregados pueden taponar las gargantas de poro, ocasionando un bloqueo físico para los fluidos de producción. Finalmente, estos agregados pueden también interactuar con las superficies metálicas de las tuberías del pozo y los equipos de superficie, ocasionando taponamientos y bloqueos que ponen en riesgo tanto la productividad de los proyectos de extracción de hidrocarburos como la integridad y seguridad de la operación de extracción. Por esta causa es importante entender los mecanismos mediante los cuales se produce la agregación de los asfaltenos y poder cuantificar el crecimiento de los agregados a medida que cambia su concentración en el crudo a través del tiempo, para posteriormente poder plantear soluciones o medidas de control para este fenómeno.

En cuanto al mecanismo de agregación se refiere, en un principio en el modelo de agregación Yen-Mullins [1] se optó por representar los asfaltenos como una sola molécula tipo isla con un núcleo aromático de gran tamaño. La agregación se relacionó con las interacciones  $\pi$ - $\pi$  asociadas con la nube electrónica de los enlaces resonantes. Estas interacciones  $\pi$ - $\pi$  explican la formación de los nanoagregados a partir de monómeros de asfalteno. El crecimiento de estos nanoagregados cesa cuando la repulsión estérica de las cadenas alifáticas supera la atracción de los núcleos aromáticos, ocasionando agregados que

contienen entre 4 y 10 moléculas de asfalto. Cuando la concentración de nanoagregados en la solución alcanza un punto crítico, conocido como concentración crítica de nanoagregados (CNC, por sus siglas en inglés), las interacciones dejan de ser entre moléculas y se convierten en interacciones entre nanoagregados, formando lo que se denomina *clústeres* [2]. Los clústeres están formados por un número pequeño de nanoagregados, entre 3 y 5, y tienen un tamaño que ronda los 5 nm [3]. La formación de clústeres aumenta hasta un punto conocido como concentración crítica de clústeres (CCC, por sus siglas en inglés) a partir del cual estos empiezan a flocular y separarse del seno del fluido. Según este modelo jerárquico de agregación, los nanoagregados se organizan con las cadenas alifáticas en la periferia conformando lo que se denomina un modelo de núcleo-coraza, en el cual el núcleo corresponde al apilamiento de los centros aromáticos y la coraza a las cadenas alifáticas [1], [4].

El modelo de agregación jerárquica de Yen-Mullins se queda corto al tratar de explicar ciertos comportamientos observados experimentalmente en agregados de asfaltos. Por ejemplo, no tiene en cuenta la porosidad de los agregados, y su capacidad de albergar moléculas huésped, como solventes [5], porfirinas metálicas [6], finos, etc. Esta porosidad no es consistente con la representación de los nanoagregados como anillos aromáticos apilados. Otros autores sugieren que la agregación es un fenómeno más complejo, y que una descripción adecuada no solo debe tener en cuenta las interacciones  $\pi$ - $\pi$ , sino que se deben considerar también las interacciones electrostáticas, los puentes de hidrógeno, las interacciones ácido-base, las interacciones metálicas, entre otras [7]–[10].

En consecuencia, un modelo alternativo de agregación plantea que los asfaltos se pueden dividir en dos fracciones, las cuales se obtienen luego de una separación secundaria de los asfaltos con un nuevo lavado con *n*-alcano, lo cual produce una fracción soluble (A2) y otra insoluble (A1) en dicho *n*-alcano [11]–[16]. Estas fracciones logran explicar los comportamientos de agregación en distintos solventes, y los agregados de estas dos fracciones son agregados flexibles y porosos, capaces de albergar moléculas huésped en su interior, como las moléculas de solvente o las porfirinas metálicas [5]. En este modelo, la fracción insoluble A1 se representa en un modelo tipo isla, semejante al modelo de Yen-Mullins, mientras que la fracción A2 se representa como una molécula archipiélago, en una

estructura tipo rosario [17]. Este modelo todavía se encuentra en construcción, y aún falta dilucidar conceptos clave, como la manera en la cual se produce la agregación, las fuerzas que controlan el crecimiento de los agregados y las dimensiones que alcanzan estos, entre otros.

Adicionalmente en la literatura se han publicado estudios experimentales del efecto en la agregación producto de la naturaleza de los asfaltenos, estudios de la forma cómo se da la agregación y cómo influye la estructura molecular de los asfaltenos, además se han analizado los cambios en la agregación producto de la concentración y el tipo de solvente [18]–[20]. Finalmente, se pueden encontrar resultados experimentales sobre la distancia interplanar entre las moléculas de asfaltenos en el estado de agregación, las cual se encuentra entre 3.6 y 3.8 Å [21].

Por otro lado, con respecto al estudio teórico de la agregación de los asfaltenos, inicialmente se evaluó la agregación de moléculas modelo isla en el vacío [22], encontrando que la distancia entre ellas oscila entre 3 y 4 Å y que los dímeros pueden organizarse en tres formas preferenciales: forma T ( $\pi$ - $\sigma$ ), de forma paralela o cara a cara ( $\pi$ - $\pi$ ) y paralela desplazada ( $\sigma$ - $\sigma$ ). También en ausencia de solvente, se estudió la manera cómo las cadenas alifáticas afectan el proceso asociativo [23], [24], encontrando que estas cadenas no afectan el proceso de agregación como tal; en cambio aumentan la distancia entre las moléculas. Además, se encontró que la presencia de heteroátomos no afecta la morfología de los agregados, mientras que la posición preferencial para las cadenas parece ser en lados opuestos de los agregados [21]. Estudios posteriores también sugieren que las cadenas alifáticas, al enredarse entre sí, contribuyen a la estabilidad de los agregados [25]. Posteriormente se estudió la agregación de asfaltenos en presencia de un solvente. En un principio, se modeló el solvente como un medio continuo, definido por su constante dieléctrica [26]. Se encontró que a medida que aumenta la aromaticidad del solvente, se observa una disminución en la agregación, lo cual es congruente con lo observado experimentalmente [26].

El aumento de la capacidad de cómputo ha permitido modelar el solvente de manera explícita. En este sentido, estudios iniciales han permitido concluir que la agregación en el vacío es similar a la agregación en solventes. Las mismas formas de agregación (forma T

( $\pi$ - $\sigma$ ), de forma paralela o cara a cara ( $\pi$ - $\pi$ ) y paralela desplazada ( $\sigma$ - $\sigma$ ) han sido observadas en presencia de solvente [23], [27], [28]. Los dímeros más estables se forman de manera que compartan la mayor superficie posible; la distancia de agregación permanece igual frente a la adición de n-alcano, pero aumenta al agregar tolueno [29], lo cual confirma la evidencia experimental de que el tolueno es mejor solvente que los n-alcenos. También se han desarrollado estudios en dinámica molecular del cambio de la agregación con el tiempo, intentando establecer el efecto de la estructura molecular de los asfaltenos en el proceso de agregación y haciendo uso de métricas diferentes para determinar el tamaño promedio de agregación [28], [30]–[32]. Es importante resaltar que en estos trabajos de dinámica molecular se determina la agregación de varias moléculas de asfalteno en tolueno y/o n-heptano como solvente, pero en ninguno de estos casos se realiza una comparación de los cambios en la agregación debido a variaciones en la concentración y la estructura del asfalteno usando tolueno y n-heptano simultáneamente.

El objetivo de este capítulo consiste en determinar el efecto de la estructura molecular de los asfaltenos en el tamaño promedio de agregación, usando varias concentraciones de asfalteno en tolueno y n-heptano. Para esto, se emplea dinámica molecular y se hace uso de cuatro representaciones de asfalteno, conformadas por una mezcla de cuatro moléculas de asfalteno y sistemas exclusivamente con moléculas tipo archipiélago y tipo isla en forma rosario y continental.

### **3.1. Modelo**

Para generar las estructuras de las moléculas modelo de los asfaltenos que permitieran representar las propiedades más relevantes para la simulación de la agregación, se empleó un algoritmo estocástico que permite proponer estructuras moleculares a partir de datos experimentales [33]. Este algoritmo contempla características estructurales importantes como el efecto pentano [34] y la regla del sexteto de Clar [35]. Para dicho fin se usaron los resultados experimentales de Tang et al. [36] de asfaltenos provenientes de un crudo Maya

Mexicano. Se consideraron propiedades como peso molecular, relación H/C, aromaticidad, porcentaje de sustituyentes O, N y S y contenido alifático, presentadas en la tabla 3.1.

Tabla 3.1. Atributos considerados en la descripción de los asfaltenos [36].

% C (wt%)	83
% H(wt%)	7.8
% N (wt%)	1.4
% S (wt%)	6.3
% O (wt%)	1.6
MW <sub>prom</sub> (g/mol)	615
Factor de aromaticidad- fa	0.55
Número de anillos aromáticos <sub>prom</sub>	4.75
Numero de carbonos alifáticos <sub>prom</sub>	28.375

Como resultado de emplear el algoritmo se obtuvo que, en promedio, cuatro moléculas de asfalteno representan de la mejor manera las características experimentales. En la figura 3.1 se muestra el esquema de las cuatro moléculas generadas por el algoritmo estocástico con su respectivo peso molecular y fracción molar correspondiente en la mezcla. Es importante resaltar que cada una de estas estructuras, por separado, cumple con los criterios actualmente aceptados en la definición de los asfaltenos [2].

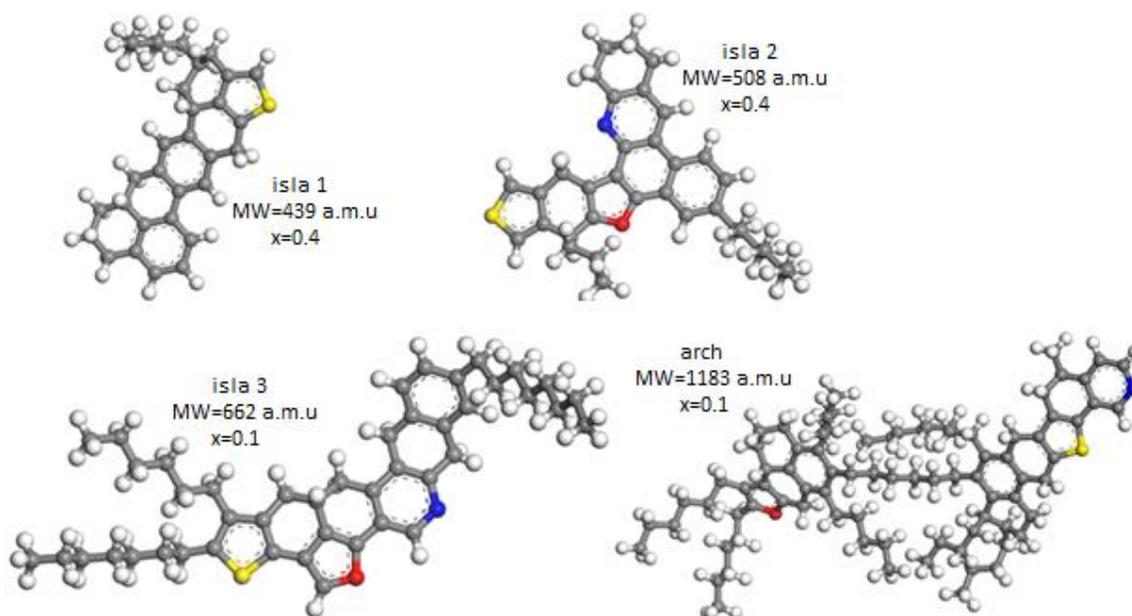


Figura 3.1. Estructura de las moléculas modelo para la representación de los asfaltenos.

Como puede verse de la figura 3.1, las moléculas generadas están libres de efecto pentano y se encuentran dentro de la estipulación de la regla del sexteto de Clar. Por su parte este conjunto de estructuras presenta un total de tres moléculas tipo isla en forma de rosario (Isla3) y continental (isla 1 y 2), asociado al 0.9 de la fracción total de la representación del asfalteno y una fracción restante del 0.1 asociada a una estructura tipo archipiélago. La prevalencia de las estructuras moleculares tipo isla más que las de tipo archipiélago es consistente con la descripción de los asfaltenos en el modelo de Yen-Mullins [2].

Con el objetivo de determinar y cuantificar el tamaño promedio de los agregados de asfalteno se hizo uso de un índice de número empleado en investigaciones previas [31], [32]:

$$\langle m \rangle = \frac{\sum m N_m}{\sum N_m} \quad (3.1)$$

En la cual  $N_m$  es el número de agregados que contienen  $m$  moléculas de asfalteno.

Como criterio de agregación, se consideró que dos asfaltenos se encuentran agregados cuando tienen una separación menor o igual a 4.0 Å entre sus núcleos aromáticos. Este

valor es compatible con los resultados experimentales reportados [37], en los cuales se usa una distancia interplanar entre 3.6 y 3.8 Å para el estado de agregación entre las moléculas de asfaltenos, y que ha sido ampliamente utilizado en estudios de simulación molecular [31], [38], [39]. Por su parte, la agregación puede ser con las moléculas orientadas en paralelo o en apilamiento paralelo-desplazado, como se ha demostrado en trabajos previos [31]. En la figura 3.2 se muestra un ejemplo de la medición de la distancia entre moléculas de asfalto para determinar si se encuentran dentro del criterio definido para considerarlas como agregadas.

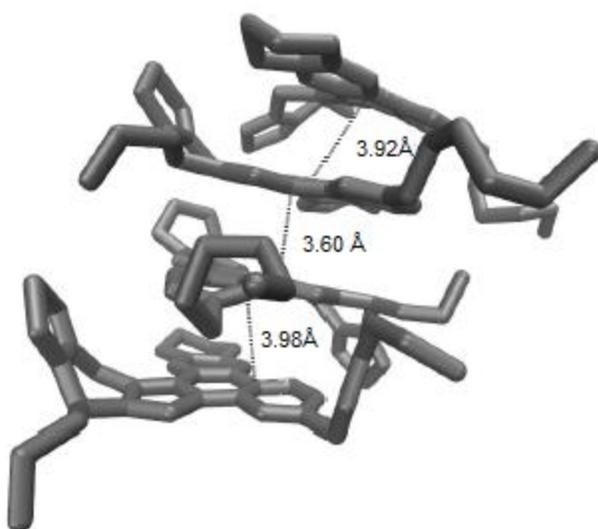


Figura 3.2. Esquema de la medición de la distancia entre moléculas de asfalto.

El estudio de la agregación se realizó en sistemas de asfaltenos puros (ausencia de solvente) y en sistemas con concentraciones en peso de asfaltenos del 15 y 30 % en tolueno y n-heptano como solventes. Para el caso de los asfaltenos puros se construyeron sistemas compuestos por la mezcla de las cuatro moléculas presentadas en la figura 3.1 (en las proporciones allí mostradas) y sistemas compuestos exclusivamente por el asfalto archipiélago (arch) o isla (isla 1). Para estos sistemas se ubicaron entre 20 y 36 moléculas en la caja de simulación. Las simulaciones de los sistemas con solvente se realizaron igualmente con la mezcla de las cuatro moléculas de asfalto así como con sistemas compuestos de las moléculas arch, isla 1 e isla 3, empleando en todos los casos diez moléculas de asfalto. Para las simulaciones con tolueno como solvente se emplearon

entre 144 y 732 moléculas de tolueno (según la fracción en peso). Para el estudio con n-heptano se emplearon entre 128 y 668 moléculas de solvente.

Para representar las moléculas de asfalto, tolueno y n-heptano se usó el potencial CVFF (Consistent Valence Force Field) [40], en el cual se consideran todos los átomos explícitamente (All-Atom). Este potencial es función de las interacciones intermoleculares de Van der Waals y electrostáticas, además de las intramoleculares de enlaces, ángulos y diedrales. [41]. La carga parcial para cada átomo fue asignada mediante el método de carga equivalente [42] y el cálculo de las interacciones de largo alcance se realizó mediante la técnica de *Particle-Particle Particle-Mesh (pppm)* con un radio de corte de 16 Å. El algoritmo SHAKE se utilizó para mantener la longitud de enlace y longitud de ángulos de las moléculas durante la simulación. La temperatura usada fue de 298 K y la presión de 1 atm controladas por un termostato Nöse–Hoover. Se utilizaron condiciones periódicas en las tres dimensiones. Los cálculos de dinámica molecular se realizaron mediante computación en paralelo, usando el programa *Large-scale Atomic and Molecular Massively Parallel Software (LAMMPS)* [41].

En cada una de las simulaciones de los sistemas antes expuestos, inicialmente las moléculas de asfalto se ubicaron a una distancia de 12 Å entre ellas y, en las simulaciones con solvente, fueron rodeadas por el solvente respectivo. La distancia inicial de separación se planteó con el objetivo de que cada molécula de asfalto se encontrara dentro del radio de corte para las interacciones de largo alcance con otras moléculas de asfalto, pero estuviera lo suficientemente separada de las otras para no entrar en el criterio de agregación.

Con todas las moléculas en su lugar, se dio paso a la minimización la energía intramolecular mediante el ajuste de las coordenadas atómicas de cada átomo de forma iterativa, hasta que se lograra la convergencia a un mínimo de baja energía. Para esto se utilizó un algoritmo de retroceso, el cual se describe en la optimización numérica de Nocedal y Wright [43]. Posteriormente se llevó a cabo una relajación inicial del sistema, utilizando un conjunto de NVT por 1 ns, en el cual el volumen inicial se estableció entre 0.01-0.10 g/ml para asegurar una baja densidad y evitar solapamientos moleculares. Una vez que el sistema alcanzó un estado de equilibrio, se utilizó un conjunto NPT con tiempos

de simulación entre 30 y 100 ns, con el fin de determinar la evolución de la agregación en el tiempo. El paso de tiempo se estableció en 0.5 fs para las simulaciones NVT y 1 fs en la etapa del conjunto NPT.

### 3.2. Resultados

Inicialmente, en la figura 3.3 se presentan los resultados del tamaño promedio de agregación de tres representaciones de asfalto puros (sin solvente) en el tiempo. De esta figura se puede observar que el asfalto tipo archipiélago y el asfalto isla 1 presentaron una agregación creciente a lo largo del tiempo. La mayor agregación la obtuvo el asfalto isla 1, con un valor máximo de agregación de 3.3, equivalente a tener un gran agregado de veintidós moléculas, siete asfaltos en agregados de tres y dos moléculas y los asfaltos restantes sin agregar; seguido por la molécula tipo archipiélago con un tamaño máximo de agregación igual a 3, repartidas en grupos de agregados de uno a cuatro asfaltos. Por otro lado, la mezcla de asfaltos alcanzó rápidamente un tamaño de agregación de 2.85, repartido al igual que la molécula tipo archipiélago en agregados de uno a cuatro moléculas de asfalto.

Como se puede ver de los resultados anteriores la representación de los asfaltos como una mezcla o como una sola molécula no parece introducir diferencias significativas en el resultado del tamaño promedio de agregación en el vacío, ya que en promedio el tamaño de agregación fue de alrededor de 3. A pesar de esto, el asfalto isla 1 presenta una variación en la forma como se produce la agregación, ya que presenta un gran agregado de veintidós moléculas. Una explicación a este fenómeno es que las moléculas de asfalto isla 1 presentan cadenas alifáticas cortas, las cuales generan un efecto estérico menor entre ellas y por consiguiente la posibilidad de formar agregados de mayor tamaño. Sin embargo se llega a un punto donde los efectos estéricos de las moléculas ya agregadas son lo suficientemente fuertes para evitar un mayor crecimiento de los agregados o la formación de un solo agregado con todas las moléculas del sistema. Por su lado, los asfaltos tipo archipiélago y la mezcla de asfaltos se caracterizan por presentar moléculas ramificadas y cadenas

alifáticas de mayor tamaño, lo cual genera efectos estéricos mayores y agregados estables de menor tamaño.

Se concluyen que el máximo tamaño promedio de agregación obtenido para los sistemas de asfalto puro se encuentra alrededor de 3, pero este valor promedio se obtiene con agregados homogéneos que contienen entre una y cuatro moléculas cuando los asfaltos se representan como una mezcla o como una molécula archipiélago, mientras que cuando los asfaltos se representan como tipo isla 1, el tamaño promedio resulta de un agregado de gran tamaño y varios agregados pequeños y de moléculas sin agregar.

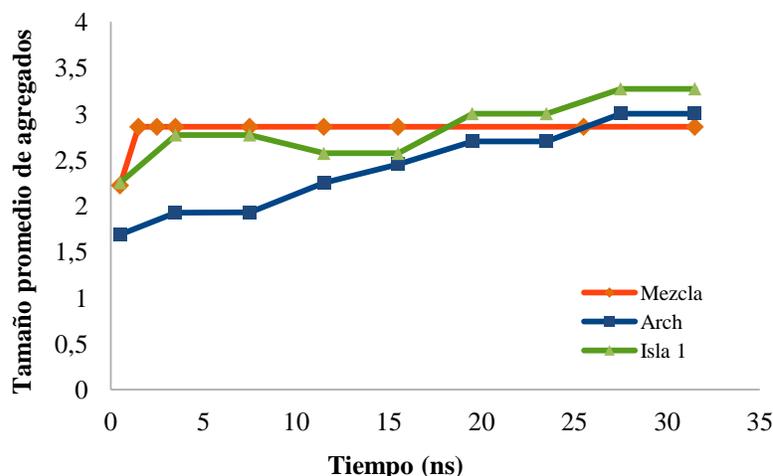


Figura 3.3. Tamaño promedio de los agregados de tres representaciones de asfaltos (en el vacío).

En segunda instancia se presentan los resultados del tamaño promedio de agregación de la mezcla de asfaltos para dos concentraciones en n-heptano y tolueno como solventes. Como se observa en la figura 3.4, al comienzo de la simulación el tamaño promedio de la agregación para todos los sistemas alcanzo valores entre 2 y 2.5, equivalente a tener un agregado de seis moléculas de asfalto y uno de cuatro moléculas. Este crecimiento en la agregación se debió probablemente a la cercanía entre las moléculas de asfalto al comienzo de la simulación. Adicionalmente se observa que después de los 20 ns de simulación los sistemas empiezan a buscar sus correspondientes equilibrios.

Por otro lado, de esta misma figura se observa que para los asfaltenos en n-heptano al 15 y 30wt% de concentración, el tamaño de los agregados creció hasta un valor promedio de 2.0 y se mantuvo constante en este valor durante el resto del tiempo de simulación. El tamaño de agregación es equivalente a un agregado de cuatro moléculas de asfaltenos, uno de tres moléculas y las moléculas restantes suficientemente separadas entre ellas. Por consiguiente los resultados obtenidos son consistentes con la tendencia de los asfaltenos a generar precipitados en solventes alcanos como el n-heptano [24], [28], [29], [44]–[46].

Adicionalmente, en la figura 3.4 se puede observar que para los asfaltenos en tolueno al 15 y 30 wt%, el tamaño promedio de los agregados disminuyó considerablemente a medida que pasó el tiempo hasta obtenerse valores entre 1.66 y 1.25, equivalentes a dos agregados de dos moléculas de asfaltenos y las moléculas restantes lo suficientemente separadas entre ellas. Por consiguiente estos resultados son consistentes con numerosos trabajos previos, en los cuales se presenta una solubilidad parcial de los asfaltenos en tolueno [24], [28], [29], [44]–[46]. Adicionalmente, al comparar el comportamiento de las dos curvas para el tolueno, se encuentra que a una concentración menor de asfalto, más rápidamente se alcanzó el tamaño promedio de agregación de equilibrio del sistema.

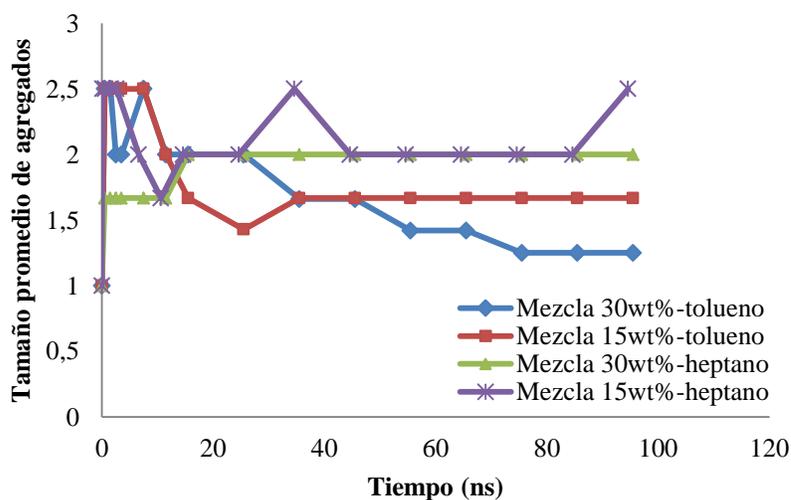


Figura 3.4. Tamaño promedio de agregación de la mezcla de asfaltenos en tolueno y n-heptano.

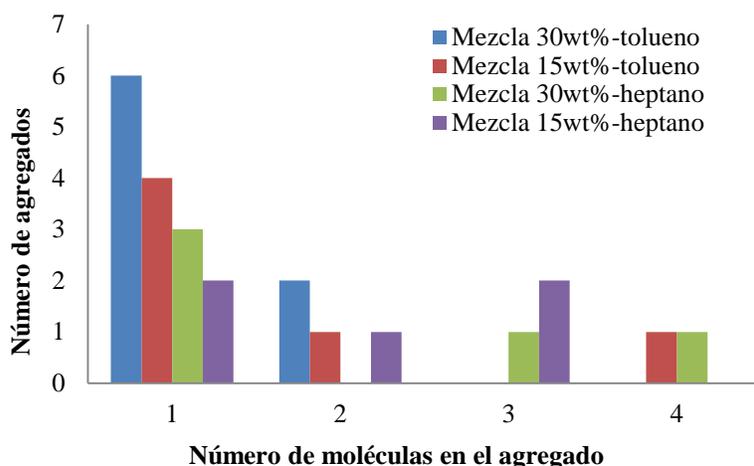


Figura 3.5. Distribución del tamaño de los agregados presentes en la mezcla de asfaltenos en tolueno y n-heptano.

Por otro lado en la figura 3.5 se presenta la distribución del tamaño de los agregados, después de 100 ns, para la mezcla de asfaltenos en tolueno y n-heptano. Como se puede observar de esta distribución de tamaño, en n-heptano se presentan agregados entre dos y cuatro moléculas cuando se usa una concentración de 30wt%, mientras que para una concentración del 15wt% predominan agregados de dos y tres moléculas. Por consiguiente, en un precipitante de asfaltenos como n-heptano el crecimiento de los agregados se ve favorecido por la concentración de los asfaltenos en solución. Por otro lado, en tolueno se presentan entre cuatro y seis moléculas de asfalto sin agregar, tanto a una concentración del 15 como el 30w%. Por consiguiente en este solvente el número de moléculas sin agregar es mayor y además la cantidad de moléculas en los agregados no se ve notoriamente afectada por la concentración de los asfaltenos, debido probablemente a un buen efecto de disolución por parte del tolueno en ambas concentraciones. Adicionalmente, sin importar la concentración de los asfaltenos siempre se presenta mayor agregación en n-heptano que en tolueno, lo cual permite inferir que la representación usada de los asfaltenos reúne las propiedades generales de un asfalto real.

Se concluye que debido a efectos estéricos entre las cadenas de los asfaltenos y las moléculas del solvente, los agregados de asfalto en solventes como el tolueno y el n-

heptano se encuentran formados por dos a cuatro moléculas. Adicionalmente, al comparar este resultado con el obtenido en los sistemas puros, se puede ver que a excepción de la molécula isla 1 sin solvente, los agregados se encuentran formados por máximo cuatro moléculas tanto en los sistemas puros como en los sistemas en solución, además cuando se trabaja en sistemas sin solvente se presenta un mayor número de agregados de cuatro moléculas, lo que hace que el valor del tamaño promedio de agregación sea mayor. Finalmente de las simulaciones anteriores se concluye que es de suma importancia desarrollar simulaciones de la agregación de asfaltenos para varias concentraciones equiparables en tolueno y n-heptano, debido a que esto permite comparar y analizar de forma detallada el efecto que tiene la concentración de asfalteno y el tipo de solvente en los agregados.

En tercera instancia se presentan los resultados del tamaño promedio de agregación de la mezcla de asfalteno, las moléculas archipiélago, isla 1 e isla 3, para las concentraciones del 15 y 30wt% en n-heptano y tolueno. Inicialmente en la figura 3.6 se observan los resultados de la agregación de las cuatro representaciones de asfalteno a una concentración del 30wt% en n-heptano. De esta figura se puede ver que los mayores tamaños de agregación lo presentan la mezcla de asfaltenos y la molécula isla 3, con un tamaño promedio de 2, equivalente a los tamaños de agregación mostrados en la figura 3.5 para la mezcla. Adicionalmente, las moléculas archipiélago e isla 1 presentan muy baja agregación, con un tamaño promedio de 1.25, equivalente a dos agregados de dos moléculas y el resto de moléculas sin agregar. La baja agregación de las moléculas tipo isla 1 en n-heptano, en comparación con el sistema puro, se debe probablemente a que las moléculas se encuentran más dispersas por efecto del solvente y su núcleo aromático es pequeño lo que hace que las fuerzas de atracción sean menores. Por otro lado al comparar las representaciones de asfalteno formadas por la isla 1 e isla 3, se determina que en n-heptano la agregación se ve favorecida por el mayor tamaño y peso molecular de las moléculas isla 3.

Posteriormente se analizan las cuatro representaciones de asfalteno pero ahora en n-heptano al 15wt%. Como se puede observar en la figura 3.7 la mezcla de asfaltenos presentó la mayor agregación en esta concentración, con un tamaño promedio de 2, equivalente a los

agregados mostrados en la figura 3.5. Por otro lado, la molécula tipo archipiélago no presentó agregación para esta concentración.

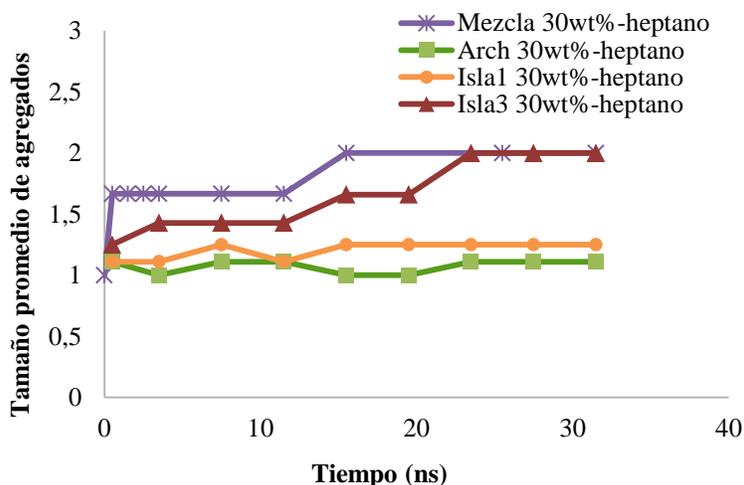


Figura 3.6. Tamaño promedio de agregación de los asfaltenos modelo al 30wt% en n-heptano.

En conclusión de las figuras 3.6 y 3.7 se tiene que las moléculas tipo archipiélago no presentan mayor agregación cuando se encuentra en solución, ni siquiera cuando se usa un buen precipitante de asfaltenos como lo es el n-heptano. Al comparar estos resultados con los obtenidos para este sistema sin solvente, se puede ver que cuando el archipiélago se encuentra en un sistema puro, si se presenta agregación. Por consiguiente se determina que probablemente las moléculas tipo archipiélago se ven fuertemente afectadas por efectos estéricos adicionales causados por la presencia de las moléculas de menor tamaño del solvente, las cuales evitan la formación de agregados.

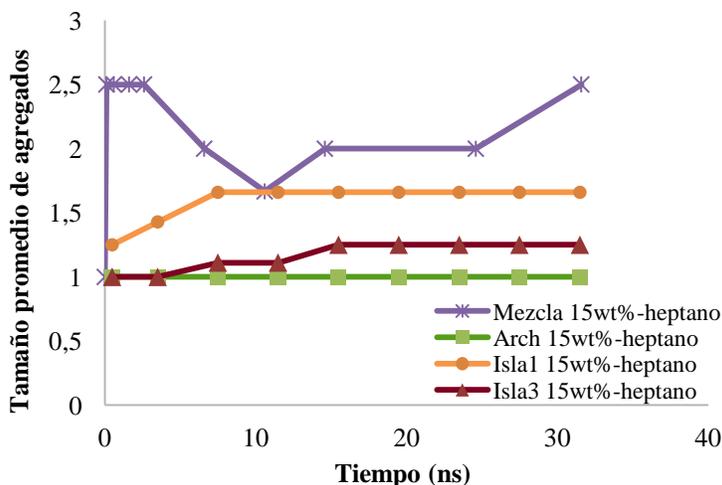


Figura 3.7. Tamaño promedio de agregación de los asfaltenos modelo al 15wt% en n-heptano.

Finalmente de todo lo anterior se concluye que la representación del asfalteno más adecuada en este caso es la formada por la mezcla de moléculas, ya que con ella se alcanza uno de los mayores valores de agregación en n-heptano gracias a las diferentes moléculas tipo isla y además presenta moléculas tipo archipiélago que por su tendencia a no formar agregados en solución ayuda a regular el crecimiento de los agregados.

Por otro lado, en la figura 3.8 y 3.9 se analizan los resultados de la agregación de las cuatro representaciones de asfalteno a una concentración del 30 y 15wt% en tolueno, respectivamente. De estas figuras se determina que para ambas concentraciones la mezcla de asfaltenos presenta una agregación un poco mayor a la presentada con las representaciones de asfaltenos individuales. Sin embargo el tamaño de agregación se encuentra entre 1 y 1.5, equivalente a máximo dos agregados de dos moléculas y el resto de moléculas sin agregar. Por consiguiente se concluye que cuando se emplea tolueno como solvente sin importar la forma como se representa el asfalteno o la concentración que se use, la solubilidad de los asfaltenos sigue siendo casi total.

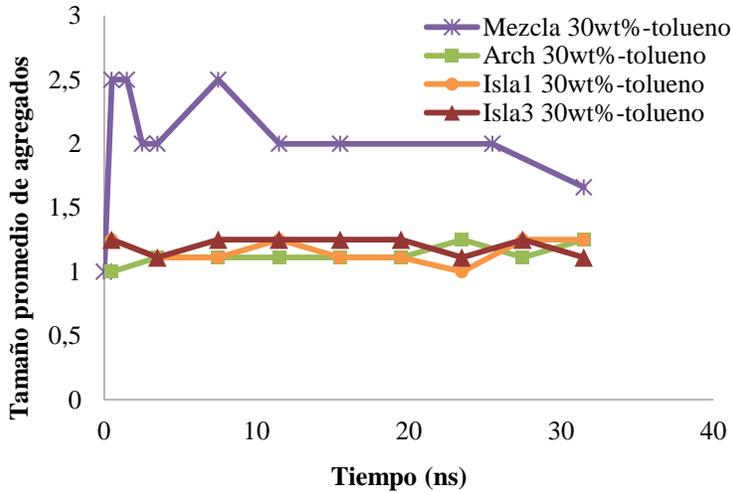


Figura 3.8. Tamaño promedio de agregación de los asfaltenos modelo al 30wt% en tolueno.

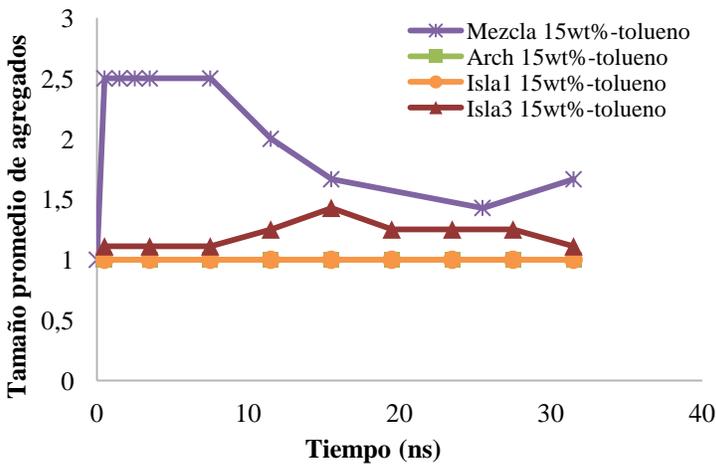


Figura 3.9. Tamaño promedio de agregación de los asfaltenos modelo al 15wt% en tolueno.

Es importante mencionar que en el estudio de agregación hecho para cada uno de los sistemas expuestos anteriormente la agregación entre las moléculas se dio tanto en paralelo, es decir las moléculas alineadas y agregadas por sus centros aromáticos, como en paralelo-desplazado, es decir los centros aromáticos de las moléculas se acercaban lo suficiente de forma diagonal para considerarse agregadas. Adicionalmente, la agregación no solo se dio entre los centros aromáticos, sino que también se presentaron fuertes interacciones entre las cadenas alifáticas, las cuales formaban puentes de hidrogeno que favorecían a la agregación y el tamaño de los agregados.

Por otro lado, en este estudio se presentó un proceso de agregación similar al proceso jerárquico propuesto por Mullins *et. a.* [31]. Sin embargo en este trabajo se presentan agregados de moléculas de asfalto tanto en paralelo como en paralelo-desplazado, además el crecimiento de los agregados se dio solo hasta la etapa de formación de nanoagregados debido al tamaño del sistema empleado.

### **3.3. Conclusiones**

En este capítulo se determinó el efecto de la estructura molecular de los asfaltos en el tamaño promedio de agregación mediante dinámica molecular. El estudio de la agregación se realizó en sistemas de asfaltos puros (ausencia de solvente) y en sistemas con concentraciones en peso de asfaltos del 15 y 30 % en tolueno y n-heptano como solventes. Para el caso de los asfaltos puros se construyeron sistemas compuestos por la mezcla de cuatro moléculas de asfalto y sistemas compuestos exclusivamente por el asfalto archipiélago (arch) o isla (isla 1). Las simulaciones de los sistemas con solvente se realizaron igualmente con la mezcla de las cuatro moléculas de asfalto así como con sistemas compuestos de las moléculas arch, isla 1 e isla 3. Por último la cuantificación del tamaño promedio de los asfaltos se hizo mediante un índice de número, que establece el número promedio de moléculas que contiene cada agregado formado.

Se concluye que el máximo tamaño promedio de agregación obtenido para los sistemas de asfalto puro fue alrededor de 3, lo cual para moléculas de cadenas cortas como la isla 1 equivale a un agregado de gran tamaño acompañado de varios agregados pequeños o moléculas sin agregar; mientras que para moléculas de cadenas largas como la archipiélago o la mezcla de los asfaltos se resume en agregados de uno a cuatro moléculas. Independiente de este resultado, para el caso de los asfaltos puros la representación como mezcla, como archipiélago o como isla no parece producir cambios en el resultado del tamaño promedio de agregación, así en detalle la formación de los agregados resulte ser diferente.

Por otro lado, de las simulaciones de los sistemas con solvente realizadas para la mezcla de las cuatro moléculas de asfalto al 15 y 30wt%, se concluye que el tamaño promedio de los asfaltos en tolueno se encontró entre 1.2 y 1.5 y en n-heptano entre 2 y 2.5, lo cual es consistente con la definición de solubilidad de los asfaltos en tolueno y la insolubilidad en solventes como n-heptano. Adicionalmente el número de moléculas por agregado en tolueno y n-heptano, al igual que en los sistemas puros de asfalto, se encontró entre dos y cuatro moléculas.

Finalmente se comparó la agregación obtenida en los sistemas con solvente de la mezcla de asfaltos, las moléculas isla 1 e isla 3 y la molécula archipiélago, en tolueno y n-heptano al 15 y 30wt%. Se encontró que las moléculas tipo archipiélago no presentaron mayor agregación en sistemas con solvente pero si generaron agregados cuando se encontraban en sistemas puros. Adicionalmente se encontró que las moléculas isla 3, estructura tipo isla de mayor tamaño y núcleo aromático, favorecieron la agregación en n-heptano como solvente. Finalmente se concluye que la representación del asfalto más adecuada en este caso fue la formada por la mezcla de moléculas, ya que con ella se alcanzó uno de los mayores valores de agregación en n-heptano, gracias a las diferentes moléculas tipo isla y además por la presencia de las moléculas tipo archipiélago y su tendencia a no formar agregados en solución, se reguló el crecimiento de los agregados. Por último, para los sistemas de asfalto en tolueno como solvente se obtuvo que sin importar la forma como se representara el asfalto o la concentración que se usara, la solubilidad de los asfaltos fue casi total.

## Referencias

- [1] O. C. Mullins, "The Modified Yen Model," *Energy & Fuels*, vol. 24, no. 4, pp. 2179–2207, Apr. 2010.
- [2] O. C. Mullins, H. Sabbah, A. E. Pomerantz, A. B. Andrews, Y. Ruiz-morales, F. Mostow, R. Mcfarlane, L. Goual, R. Lepkowitz, T. Cooper, J. Orbulescu, R. M. Leblanc, J. Edwards,

- and R. N. Zare, "Advances in Asphaltene Science and the Yen – Mullins Model," *Energy & Fuels*, vol. 26, pp. 3986–4003, 2012.
- [3] J. Eyssautier, D. Frot, and L. Barré, "Structure and dynamic properties of colloidal asphaltene aggregates," *Langmuir*, vol. 28, no. 33, pp. 11997–2004, Aug. 2012.
- [4] J. Eyssautier, P. Levitz, D. Espinat, J. Jestin, J. Gummel, I. Grillo, and L. Barré, "Insight into asphaltene nanoaggregate structure inferred by small angle neutron and X-ray scattering," *J. Phys. Chem. B*, vol. 115, no. 21, pp. 6827–37, Jun. 2011.
- [5] M. Derakhshesh, A. Bergmann, and M. R. Gray, "Occlusion of Polyaromatic Compounds in Asphaltene Precipitates Suggests Porous Nanoaggregates," *Energy & Fuels*, vol. 27, no. 4, pp. 1748–1751, Apr. 2013.
- [6] S. Acevedo, K. Guzmán, H. Labrador, H. Carrier, B. Bouyssiére, and R. Lobinski, "Trapping of Metallic Porphyrins by Asphaltene Aggregates: A Size Exclusion Microchromatography With High-Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometric Detection Study," *Energy & Fuels*, vol. 26, no. 8, pp. 4968–4977, Aug. 2012.
- [7] M. R. Gray, R. R. Tykwinski, J. M. Stryker, and X. Tan, "Supramolecular Assembly Model for Aggregation of Petroleum Asphaltenes," *Energy & Fuels*, vol. 25, no. 7, pp. 3125–3134, Jul. 2011.
- [8] T. Az, "Supramolecular Structures of Oil Systems as the Key to Regulation of Oil Behavior," *J. Pet. Environ. Biotechnol.*, vol. 04, no. 04, 2013.
- [9] L. M. da Costa, S. R. Stoyanov, S. Gusarov, X. Tan, M. R. Gray, J. M. Stryker, R. Tykwinski, J. W. de M. Carneiro, P. R. Seidl, and A. Kovalenko, "Density Functional Theory Investigation of the Contributions of  $\pi$ - $\pi$  Stacking and Hydrogen-Bonding Interactions to the Aggregation of Model Asphaltene Compounds," *Energy & Fuels*, vol. 26, no. 5, pp. 2727–2735, May 2012.
- [10] D. Liu, X. Kong, M. Li, and Z. Wang, "Study on the Aggregation of Residue-Derived Asphaltene Molecules," *Energy & Fuels*, vol. 24, no. 6, pp. 3624–3627, Jun. 2010.
- [11] S. Acevedo, A. Castro, J. G. Negrin, A. Ferna, F. Delolme, and G. Dessalces, "Relations between Asphaltene Structures and Their Physical and Chemical Properties: The Rosary-Type Structure So," *Energy & Fuels*, vol. 21, pp. 2165–2175, 2007.
- [12] L. Zhang, G. Yang, J.-Q. Wang, Y. Li, L. Li, and C. Yang, "Study on the polarity, solubility, and stacking characteristics of asphaltenes," *Fuel*, vol. 128, pp. 366–372, Jul. 2014.
- [13] S. Wang, C. Yang, C. Xu, S. Zhao, and Q. Shi, "Separation and characterization of petroleum asphaltene fractions by ESI FT-ICR MS and UV-vis spectrometer," *Sci. China Chem.*, vol. 56, no. 7, pp. 856–862, Jun. 2013.
- [14] S. Acevedo, A. Castro, E. Vásquez, F. Marcano, and M. a. Ranaudo, "Investigation of Physical Chemistry Properties of Asphaltenes Using Solubility Parameters of Asphaltenes and Their Fractions A1 and A2," *Energy & Fuels*, vol. 24, no. 11, pp. 5921–5933, Nov. 2010.

- [15] M. Fossen, H. Kallevik, K. D. Knudsen, and J. Sjø, "Asphaltenes Precipitated by a Two-Step Precipitation Procedure . 2 . Physical and Chemical Characteristics," *Energy & Fuels*, vol. 27, pp. 3552–3567, 2011.
- [16] C. Ovalles, E. Rogel, M. Moir, L. Thomas, and A. Pradhan, "Characterization of Heavy Crude Oils, Their Fractions, and Hydrovisbroken Products by the Asphaltene Solubility Fraction Method," *Energy & Fuels*, vol. 26, no. 1, pp. 549–556, Jan. 2012.
- [17] J. Castillo, M. a. Ranaudo, a. Fernández, V. Piscitelli, M. Maza, and a. Navarro, "Study of the aggregation and adsorption of asphaltene sub-fractions A1 and A2 by white light interferometry: Importance of A1 sub-fraction in the aggregation process," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 427, pp. 41–46, Jun. 2013.
- [18] I. N. Evdokimov, N. Y. Eliseev, and B. R. Akhmetov, "Initial stages of asphaltene aggregation in dilute crude oil solutions: Studies of viscosity and NMR relaxation," *Fuel*, vol. 82, no. 7, pp. 817–823, 2003.
- [19] D. Fenistein, L. Barre, D. Broseta, D. Espinat, A. Livet, J. N. Roux, and M. Scarsella, "Viscosimetric and neutron scattering study of asphaltene aggregates in mixed toluene / heptane solvents," *Langmuir*, vol. 7463, no. 5, pp. 1013–1020, 1998.
- [20] H. Groenzin and O. C. Mullins, "Molecular Size and Structure of Asphaltenes from Various Sources," *Energy Fuels*, vol. 14, no. 3, pp. 677–684, 2000.
- [21] A. N. M. Carauta, J. C. G. Correia, P. R. Seidl, and D. M. Silva, "Conformational search and dimerization study of average structures of asphaltenes," *J. Mol. Struct. Theochem*, vol. 755, no. 1–3, pp. 1–8, Nov. 2005.
- [22] J.H. Pacheco Sánchez and I. P. Zaragoza, "Asphaltene Aggregation under Vacuum at Different Temperatures by Molecular Dynamics," *Energy & Fuels*, no. 2, pp. 1346–1355, 2003.
- [23] J. H. Pacheco-Sánchez, F. Álvarez-Ramírez, and J. M. Martínez-Magadán, "Morphology of Aggregated Asphaltene Structural Models," *Energy & Fuels*, vol. 18, pp. 1676–1686, 2004.
- [24] C. Jian, T. Tang, and S. Bhattacharjee, "Probing the Effect of Side-Chain Length on the Aggregation of a Model Asphaltene Using Molecular Dynamics Simulations," *Energy & Fuels*, vol. 27, pp. 2057–2067, 2013.
- [25] T. Takanohashi, S. Sato, and R. Tanaka, "Molecular Dynamics Simulation of Structural Relaxation of Asphaltene Aggregates," *Pet. Sci. Technol.*, vol. 21, no. 3–4, pp. 491–505, Jan. 2003.
- [26] A. Ortega-Rodríguez and S. A. Cruz, "Molecular View of the Asphaltene Aggregation Behavior in Asphaltene - Resin Mixtures," *Energy & Fuels*, vol. 17, no. 11, pp. 1100–1108, 2003.
- [27] T. F. Headen and E. S. Boek, "Molecular Dynamics Simulations of Asphaltene Aggregation in Supercritical Carbon Dioxide with and without Limonene," *Energy & Fuels*, vol. 25, no. 2, pp. 503–508, Feb. 2011.

- [28] T. F. Headen, E. S. Boek, and N. T. Skipper, "Evidence for Asphaltene Nanoaggregation in Toluene and Heptane from Molecular Dynamics Simulations," *Energy & Fuels*, vol. 23, no. 13, pp. 2785–2794, 2009.
- [29] A. N. M. Carauta, P. R. Seidl, É. C. A. N. Chrisman, J. C. G. Correia, P. D. O. Menechini, D. M. Silva, K. Z. Leal, S. M. C. De Menezes, W. F. De Souza, and M. A. G. Teixeira, "Modeling Solvent Effects on Asphaltene Dimers," *Energy & Fuels*, vol. 19, no. 4, pp. 1245–1251, 2005.
- [30] F. Frigerio and D. Molinari, "A multiscale approach to the simulation of asphaltenes," *Comput. Theor. Chem.*, vol. 975, no. 1–3, pp. 76–82, Nov. 2011.
- [31] M. Sedghi, L. Goual, W. Welch, and J. Kubelka, "Effect of asphaltene structure on association and aggregation using molecular dynamics.," *J. Phys. Chem. B*, vol. 117, no. 18, pp. 5765–76, May 2013.
- [32] P. Ungerer, D. Rigby, B. Leblanc, and M. Yiannourakou, "Sensitivity of the aggregation behaviour of asphaltenes to molecular weight and structure using molecular dynamics," *Mol. Simul.*, vol. 40, no. 1–3, pp. 115–122, Dec. 2013.
- [33] J. De León, A. M. Velásquez, and B. A. Hoyos, "A stochastic method for asphaltene structure formulation from experimental data: Avoidance of implausible structures," *Proceedings of Petrophase Annual Conference*. Unpublished work, 2015.
- [34] D. D. Li and M. L. Greenfield, "High Internal Energies of Proposed Asphaltene Structures," *Energy & Fuels*, vol. 25, pp. 3698–3705, 2011.
- [35] F. J. Martín-Martínez, E. H. Fini, and M. J. Buehler, "Molecular asphaltene models based on Clar sextet theory," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 1, pp. 753–759, 2015.
- [36] W. Tang, M. R. Hurt, H. Sheng, J. Riedeman, D. J. Borton, and H. I. Kenttämäa, "Structural Comparison of Asphaltenes of Different Origins by Using Tandem Mass Spectrometry," *Energy & Fuels*, vol. 29, no. 3, pp. 1309–1314, 2015.
- [37] S. S. Pollack and T. F. Yen, "Structural Studies of Asphaltics by X-Ray Small Angle Scattering," *Anal. Chemistry*, vol. 42, no. 6, pp. 623–629, 1970.
- [38] A. N. M. Carauta, P. R. Seidl, and J. C. G. Correia, "Computational Simulation of Asphaltene," in *2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering 4th Mercosur Congress on Process Systems Engineering*, 2005, pp. 1–6.
- [39] Y. Aray, R. Hernández-Bravo, J. G. Parra, J. Rodríguez, and D. S. Coll, "Exploring the structure-solubility relationship of asphaltene models in toluene, heptane, and amphiphiles using a molecular dynamic atomistic methodology.," *J. Phys. Chem. A*, vol. 115, pp. 11495–11507, Oct. 2011.
- [40] M. Levitt and M. Hirshberg, "Potential energy function and parameters for simulations of the molecular dynamics of proteins and nucleic acids in solution," *Comput. Phys. Commun.*, vol. 91, pp. 215–231, 1995.

- [41] S. Plimpton, "Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics," *J. Comput. Phys.*, vol. 117, no. 1, pp. 1–19, 1995.
- [42] A. K. Rappé and W. a. Goddard III, "Charge Equilibration for Molecular Dynamics Simulations," *J. Phys. Chem.*, vol. 95, no. 8340, pp. 3358–3363, 1991.
- [43] J. Nocedal and S. J. Wright, *Numerical Optimization*, Second Edi. Verlag New York: Springer, 1999.
- [44] J. Wang, N. V. D. T. Opedal, Q. Lu, Z. Xu, H. Zeng, and J. Sj, "Probing Molecular Interactions of an Asphaltene Model Compound in Organic Solvents Using a Surface Forces Apparatus ( SFA )," *Energy & Fuels*, vol. 26, pp. 2591–2599, 2012.
- [45] L. M. Petrova, N. A. Abbakumova, D. N. Borisov, M. R. Yakubov, I. M. Zaidullin, and G. V. Romanov, "Interrelation of flocculation, precipitation, and structure of asphaltene fractions," *Chem. Technol. Fuels Oils*, vol. 49, no. 1, pp. 18–21, 2013.
- [46] E. Buenrostro-Gonzalez, C. Lira-Galeana, A. Gil-Villegas, and J. Wu, "Asphaltene precipitation in crude oils: Theory and experiments," *AIChE J.*, vol. 50, no. 10, pp. 2552–2570, Oct. 2004.

## **Capítulo 4**

### **Efecto de la concentración y la estructura molecular de los asfaltenos en la viscosidad**

La inestabilidad de las moléculas de asfalteno genera importantes cambios en las propiedades del crudo, entre los cuales se destacan cambios en la viscosidad y por ende en la movilidad del fluido. Entender cómo cambia la viscosidad de un crudo producto de la agregación y la concentración de los asfaltenos es sumamente importante a la hora de plantear procesos para mejorar el flujo del crudo hacia la superficie y prevenir los problemas de pérdida de producción.

En este campo se presentan varios estudios tanto experimentales como teóricos, donde se aborda este problema desde diferentes enfoques. Desde el punto de vista experimental se han desarrollado estudios del cambio de la viscosidad de un crudo con respecto a la cantidad de asfalteno [1], encontrando que a medida que aumenta la concentración de asfaltenos la viscosidad aumenta. Se ha estudiado el comportamiento de las moléculas de asfalteno para diferentes relaciones de volumen de solvente, como el tolueno y el heptano o mezcla de ambos, donde se determinó que la adición de heptano aumenta la agregación y formación de clústeres de asfaltenos, y por consiguiente aumenta la viscosidad del sistema [2], [3]. Adicionalmente, se ha analizado el efecto de las propiedades y características de un crudo en el valor de su viscosidad [4]. Se observa que la viscosidad del crudo depende fuertemente del contenido de gas y asfaltenos, donde una alta concentración de gas genera

riesgo de precipitación de asfaltenos. Por último, se presentan estudios experimental de la viscosidad de crudos pesados y livianos [5], para porcentajes de concentración desde el 15 al 90wt% de asfalteno en solventes como tolueno y n-heptano [6], en los cuales se ha encontrado que los solventes no cambian el tamaño de los agregado, solo generan una dilución del crudo que hace que cambie la viscosidad.

Por otro lado, desde el punto de vista teórico se han presentado estudios del comportamiento de la viscosidad para crudos pesados con diferentes contenidos de asfalteno [7], [8]. Se observa que la viscosidad del crudo incrementa exponencialmente con el incremento del contenido de asfaltenos. Adicionalmente se ha determinado el cambio de la viscosidad en el tiempo para un sistema de asfalto usando varios tipos de estructuras moleculares de asfalteno [9], [10]. Por otro lado, se ha calculado la viscosidad de fracciones del petróleo como el diesel usando técnicas de simulación molecular de equilibrio y de no equilibrio. Obteniendo que en la técnica de NEMD cuando se usan valores pequeños de la velocidad de cizallamiento se presentan grandes errores en la viscosidad causado por ruido en el cálculo. Por consiguiente como solución, se propone usar la técnica de equilibrio G-K para obtener la viscosidad en esta zona de cero esfuerzo [11]. Adicionalmente, se ha calculado la viscosidad y la agregación de un bitumen formado por asfaltenos, resinas, y otras moléculas del análisis SARA, encontrando que la viscosidad disminuye con la disminución de la densidad [12]. Se presentan estudios del efecto de la velocidad de cizallamiento sobre los sistemas, encontrando que la velocidad de cizallamiento no solo impacta propiedades de no equilibrio o flujo como la viscosidad, sino que es un potencial termodinámico que influencia las propiedades de equilibrio, en principio todas aquellas que dependan del potencial químico [13]. Finalmente de la revisión anterior se determina que no se cuenta con un estudio teórico que relacione la concentración, el proceso asociativo y el tipo de estructura molecular de los asfaltenos con los cambios en la viscosidad.

El objetivo de este capítulo consiste en determinar el efecto de la concentración y el tipo de representación de los asfaltenos en la viscosidad de sistemas asfalteno-solvente. Además se analiza el efecto de la agregación de los asfaltenos en el valor de la viscosidad. Para esto se hace uso de técnicas de simulación molecular, varias concentraciones de asfalteno en

tolueno y n-heptano y tres representaciones formadas por una mezcla de asfaltenos y dos moléculas independientes tipo archipiélago e isla continental.

#### 4.1. Modelo

Para el cálculo de la viscosidad mediante el uso de simulación molecular existen tanto técnicas de equilibrio como de no equilibrio.

La técnica Green-Kubo (G-K) es una técnica de equilibrio en la cual la viscosidad se calcula mediante la integración de la función de auto correlación para el tensor de presión en xy, como se expresa en la ecuación 4.1.

$$\eta = \frac{V}{k_B T} \int_0^{\infty} \langle P_{xy}(0)P_{xy}(t) \rangle dt \quad (4.1)$$

Los valores obtenidos de esta integración son muy sensibles al tiempo total de integración, por lo cual se recomienda usar las tres componentes del tensor de presión para mejorar la convergencia [14].

Por su parte, en el método de dinámica molecular de no equilibrio (NEMD) la viscosidad se calcula con el uso del algoritmo SLLOD, el cual permite determinar la velocidad y posición de las partículas en un sistema fuera del equilibrio [15], [16]. Inicialmente se fija un valor de la velocidad de cizallamiento  $\gamma$ , que genera un flujo Couette. Esta velocidad de cizallamiento desplaza al sistema del equilibrio y genera un valor diferente de cero para el componente xy del tensor de presión  $p_{xy}$  [16]. Por último la viscosidad se determina mediante la ecuación 4.2:

$$\eta = -\frac{\langle p_{xy} \rangle}{\gamma} \quad (4.2)$$

En este capítulo se usaron ambas técnicas de simulación, es decir que en la curva de viscosidad vs velocidad de cizallamiento se determinó la zona de cero esfuerzo con la

técnica de equilibrio de G-K, lo cual es equivalente a tener un valor de la velocidad de cizallamiento igual a  $1.0E-5$  1/ps; mientras que con la técnica NEMD se determinaron los valores de la velocidad de cizallamiento en los cuales la viscosidad cambia. Todo lo anterior se debe a que la técnica de NEMD presenta errores de ruido en el cálculo de la viscosidad cuando se usan valores de la velocidad de cizallamiento muy pequeños.

El estudio del cálculo de la viscosidad se realizó para sistemas con concentraciones en peso de asfaltenos del 15 y 30 % en tolueno y n-heptano como solventes. La simulación de estos sistemas se realizaron con la mezcla de las cuatro moléculas presentadas en la figura 3.2 (en las proporciones allí mostradas) y sistemas compuestos exclusivamente por el asfaltano archipiélago (arch) e isla (isla 3), empleando en todos los casos diez moléculas de asfaltano. Para las simulaciones con tolueno como solvente se emplearon entre 144 y 732 moléculas de tolueno (según la fracción en peso). Para el estudio con n-heptano se emplearon entre 128 y 668 moléculas de solvente.

Para representar las moléculas de asfaltano, tolueno y n-heptano se usó el potencial CVFF (Consistent Valence Force Field) [17], en el cual se consideran todos los átomos explícitamente (All-Atom). Este potencial es función de las interacciones intermoleculares de Van der Waals y electrostáticas, además de las intramoleculares de enlaces, ángulos y diedrales. [18]. La carga parcial para cada átomo fue asignada mediante el método de carga equivalente [19] y el cálculo de las interacciones de largo alcance se realizó mediante la técnica de *Particle-Particle Particle-Mesh (pppm)* con un radio de corte de 16 Å. El algoritmo SHAKE se utilizó para mantener la longitud de enlace y longitud de ángulos de las moléculas durante la simulación. La temperatura usada fue de 298 K y la presión de 1 atm controladas por un termostato Nóse-Hoover. Se utilizaron condiciones periódicas en las tres dimensiones. Los cálculos de dinámica molecular se realizaron mediante computación en paralelo, usando el programa *Large-scale Atomic and Molecular Massively Parallel Software (LAMMPS)* [18].

En cada una de las simulaciones de los sistemas antes expuestos, se partió de la configuración final obtenida a los 30 ns de simulación del ensamble NPT presentado en el

capítulo anterior de agregación. Es decir que inicialmente las moléculas de asfalto se ubicaron a una distancia de 12 Å entre ellas y fueron rodeadas por el solvente respectivo. Con todas las moléculas en su lugar, se dio paso a la minimización de la energía intramolecular. Posteriormente se llevó a cabo una relajación inicial del sistema, utilizando un conjunto de NVT por 1 ns y por último se utilizó el conjunto NPT con tiempos de simulación entre 30 y 100 ns. Luego de todo esto, para continuar con la determinación de la viscosidad se utilizó nuevamente un conjunto NVT por 0.5 ns para restablecer el volumen del sistema y finalmente se realizó el cálculo de la viscosidad durante 3 ns con promedios reportados en los últimos 2ns. El paso de tiempo se estableció en 1.0 fs durante las etapas del cálculo de la viscosidad.

## 4.2. Resultados

Inicialmente en la figura 4.1 se presenta la viscosidad a cero esfuerzo de las tres representaciones de asfalto en tolueno al 15 y 30wt%. Como se observa de esta figura para ambas concentraciones de asfalto los valores de la viscosidad obtenidos con cada una de las representaciones se encuentran muy cercanos entre ellos, es decir que el valor de la viscosidad de estos sistemas no se ve notoriamente afectado por el tipo de representación de asfalto que se use. Sin embargo cuando se hace un análisis más detallado y se determina el porcentaje de desviación de la viscosidad con respecto a los valores experimentales, los cuales para asfaltos provenientes de un crudo Maya al 15 y 30wt% de concentración en tolueno son iguales a 2.79 y 7.62 cP, respectivamente [20]. De la tabla 4.1 se encuentra que para las dos concentraciones de asfalto en tolueno no se alcanza un valor superior al 7% cuando se usa la mezcla de las cuatro moléculas y la molécula tipo archipiélago, pero para la representación de asfalto formada por moléculas tipo isla la desviación alcanza valores de hasta el 24%. De lo anterior se puede concluir que las moléculas tipo isla presentan una mayor dificultad para converger al valor esperado de la viscosidad, en comparación a las dos representaciones de asfalto restantes. Esto se debió a que los valores de la viscosidad se vieron directamente afectados por la forma continental de la molécula Isla 3 y su gran número de anillos aromáticos, lo cual generó mayor fuerza

de atracción entre las moléculas analizadas, disminución del volumen del sistema y aumento de la densidad.

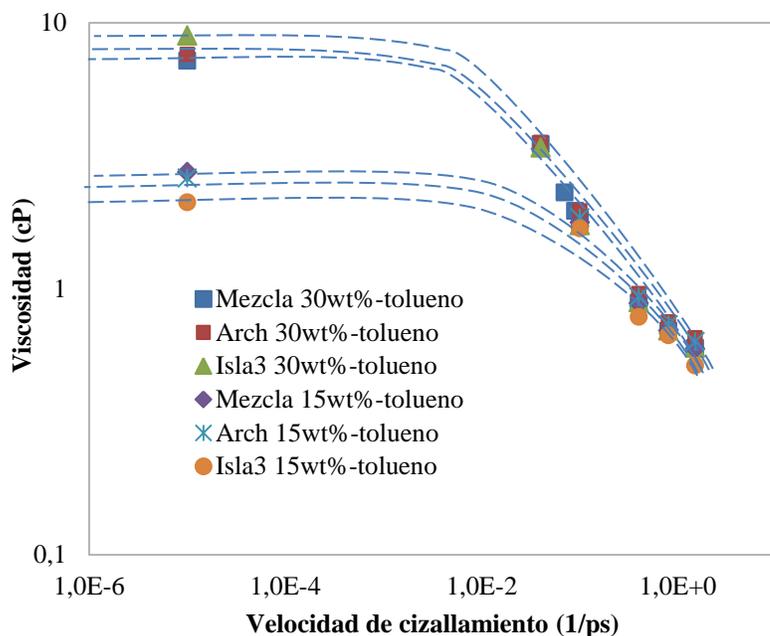


Figura 4.1. Determinación de la viscosidad a cero esfuerzo de los asfaltos modelo en tolueno.

Tabla 4.1. Resultados de la viscosidad de los asfaltos modelo en tolueno y n-heptano.

Representación asfaltos	Concentración asfaltos (wt%)	Tolueno		n-heptano
		$\eta_{simulación}$ (cP)	desv. (%)	$\eta_{simulación}$ (cP)
Mezcla		7.19	5.6	1.90
Arch	30	7.59	0.4	1.75
Isla 3		8.93	17.3	1.61
Mezcla		2.74	1.6	0.75
Arch	15	2.61	6.6	0.80
Isla 3		2.11	24.4	0.73

Adicionalmente de la figura 4.1 se puede ver que para las tres representaciones de asfalto en tolueno, el valor de la viscosidad es mayor a medida que aumenta la concentración de los asfaltos. En relación con esto, del capítulo de agregación anterior se obtuvo que en tolueno tanto a la concentración del 15 como del 30wt% la cantidad de moléculas de asfalto sin agregar fueron entre 4 y 6. Por consiguiente se concluye que el cambio en la viscosidad por la concentración no se debe a una variación en la agregación si no a un efecto de dilución causado por el solvente.

En la figura 4.2 se presenta la viscosidad de las tres representaciones de asfalto en n-heptano al 15 y 30wt%. Como se observa de esta figura, el valor de la viscosidad en n-heptano no se ve notoriamente afectado por el tipo de representación de asfalto usado, incluso la molécula tipo isla 3 que presentó gran porcentaje de desviación en el valor de la viscosidad usando tolueno, presenta valores de la viscosidad similares a los obtenidos con las representaciones restantes del asfalto. Lo anterior pudo estar causado por la obtención de valores apropiados para la densidad del sistema por un correcto balance entre las fuerzas de repulsión y de atracción. Por otro lado, en la tabla 4.1 se observa que los valores de la viscosidad en n-heptano para las concentraciones del 15 y 30wt% de asfaltos fueron en promedio iguales a 0.76 y 1.75 cP, respectivamente. Para esto se hizo uso de los mismos parámetros de simulación de los sistemas con tolueno, ya que no se cuenta con los valores experimentales de la viscosidad de este tipo de asfalto en n-heptano.

Adicionalmente de la figura 4.2 se puede ver que en n-heptano como solvente también se presenta una mayor viscosidad a medida que aumenta la concentración de los asfaltos. Al comparar estos resultados con los obtenidos en el capítulo 3 de agregación, en los cuales se encontró que el tamaño de los agregados se favorece por la concentración de los asfaltos, se concluye que en n-heptano la viscosidad aumenta con el tamaño de los agregados y la concentración de los asfaltos.

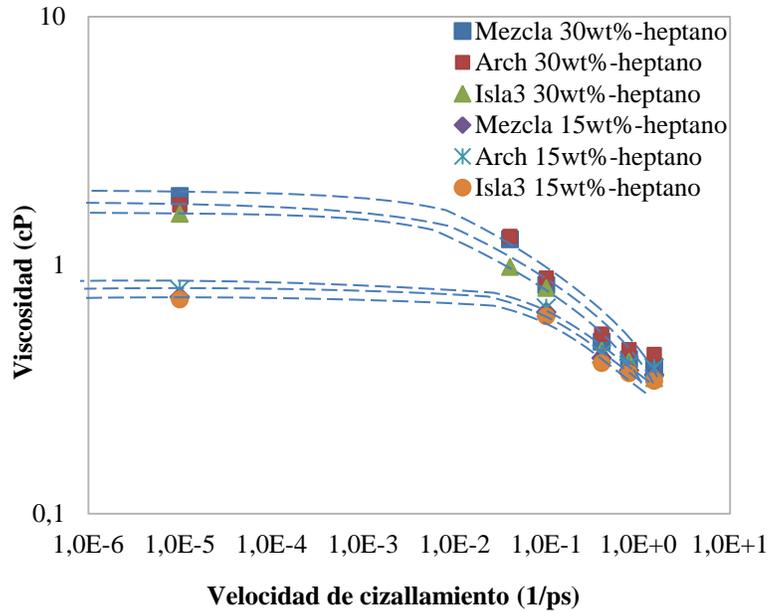


Figura 4.2. Determinación de la viscosidad a cero esfuerzo de los asfaltenos modelo en n-heptano.

En las figuras 4.1 y 4.2 se observa que el valor de viscosidad es mayor en tolueno que n-heptano cuando se usa la misma concentración de asfaltenos. Esto se debe a que en n-heptano los agregados están bien definidos y se comportan como partículas de fácil desplazamiento, mientras en tolueno los agregados son porosos y de movilidad reducida. Adicionalmente la viscosidad de estos sistemas de asfalto en tolueno y n-heptano presentan un comportamiento pseudoplástico. Para velocidades de cizallamiento mayores a  $1.0E-2$  aproximadamente, el valor de la viscosidad disminuye debido a un mayor alineamiento de las moléculas del sistema en una dirección, lo cual genera una “destrucción” de los agregados de asfalto. Finalmente teniendo en cuenta los resultados presentados en el capítulo 3 y los buenos resultados de la viscosidad, se concluye que la representación del asfalto más adecuada es la formada por la mezcla de moléculas, ya que en ella se agrupan todas las características y propiedades de las moléculas tipo archipiélago y las moléculas tipo isla.

Por último en la tabla 4.2 se presentan los resultados de la viscosidad obtenidos para la mezcla de asfaltenos en tolueno al 30wt%, usando diferentes etapas o índices de agregación

en el tiempo, estudiados en el capítulo anterior. Como se puede ver de esta tabla, el valor de la viscosidad no cambia considerablemente con el tamaño promedio de agregación que se tenga. Es decir, que la agregación varía en el tiempo pero la herramienta de cálculo no es lo suficientemente sensible para percibir el cambio en el valor de la viscosidad por efecto de la variación en el tamaño de agregación.

Tabla 4.2. Resultados de la viscosidad para la mezcla de asfaltenos en tolueno al 30wt% obtenidos para varios índices de agregación.

<i>Índice de agregación</i>	<i>Viscosidad (cP)</i>
2	7.01
1.66	7.19
1.42	7.02
1.25	7.02

### 4.3. Conclusiones

En este capítulo se analizó el efecto de la concentración, la agregación y la estructura molecular de los asfaltenos en el valor de la viscosidad. El estudio se realizó para sistemas con concentraciones en peso de asfaltenos del 15 y 30 % en tolueno y n-heptano como solventes. Se construyeron sistemas compuestos por la mezcla de cuatro moléculas de asfalteno y sistemas compuestos exclusivamente por el asfalteno archipiélago (arch) e isla tipo continental (isla 3). Por último la determinación de la viscosidad se hizo mediante la combinación de una técnica de dinámica molecular de equilibrio (G-K) y una de no equilibrio (NEMD).

Se concluye que para las diferentes concentraciones de asfalteno en solución el valor de la viscosidad no se vio notoriamente afectado por el tipo de representación de asfalteno usado. Sin embargo cuando se analizó de forma más detallada estos resultados se encontró que las moléculas tipo isla en tolueno presentaron una mayor dificultad para converger al valor

esperado de la viscosidad, en comparación a las dos representaciones de asfalteno restantes. Por otro lado se concluye que el valor de la viscosidad fue mayor a medida que aumentó la concentración de los asfaltenos en los dos solventes. Sin embargo, se determinó que para sistemas de asfalteno en tolueno, el cambio en la viscosidad por la concentración no se debe a una variación en la agregación si no a un efecto de dilución causado por el solvente. Mientras que para los asfaltenos en n-heptano la viscosidad aumentó con el tamaño de los agregados y la concentración de los asfaltenos. Adicionalmente se encontró que, para una misma concentración de asfaltenos, el valor de viscosidad fue mayor en tolueno que en n-heptano. Por otro lado, teniendo en cuenta los resultados presentados en el capítulo 3 y los buenos resultados de la viscosidad, se concluye que la representación del asfalteno más adecuada fue la formada por la mezcla de moléculas, ya que en ella se agrupan todas las características y propiedades de las moléculas tipo archipiélago y las moléculas tipo isla. Finalmente, se concluye que el valor de la viscosidad no presenta un cambio considerable con el tamaño promedio de agregación, es decir que la agregación varía en el tiempo pero la herramienta de cálculo no es lo suficientemente sensible para percibir el cambio en el valor de la viscosidad por efecto de la variación en el tamaño de agregación.

## Referencias

- [1] S. Shin, J. M. Lee, J. W. Hwang, H. W. Jung, N. S. Nho, and K. B. Lee, “Physical and rheological properties of deasphalted oil produced from solvent deasphalting,” *Chem. Eng. J.*, vol. 257, pp. 242–247, 2014.
- [2] L. Barré, “Solution Properties of Asphaltenes,” *Langmuir*, vol. 24, no. 923579287, pp. 3709–3717, 2008.
- [3] J. L. Mendoza de la Cruz, J. C. Cedillo-Ramírez, A. D. J. Aguirre-Gutiérrez, F. García-Sánchez, and M. a. Aquino-Olivos, “Incompatibility Determination of Crude Oil Blends from Experimental Viscosity and Density Data,” *Energy & Fuels*, vol. 29, pp. 480–487, 2015.
- [4] A. Werner, F. Behar, and J. C. De Hemptinne, “Viscosity and phase behaviour of petroleum fluids with high asphaltene contents,” *Fluid Phase Equilib.*, vol. 147, pp. 343–356, 1998.

- [5] M. T. Ghannam, S. W. Hasan, B. Abu-Jdayil, and N. Esmail, "Rheological properties of heavy & light crude oil mixtures for improving flowability," *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 81, pp. 122–128, 2012.
- [6] W. H. H. Woodward, H. Zohar, R. Prange, R. Srivastava, D. Brennan, S. Deshmukh, and J. Mitchell, "Method for Estimating Oil Viscosity via Dielectric Spectroscopy," *Energy & Fuels*, vol. 28, pp. 5707–5713, 2014.
- [7] M. Ghanavati, M. Shojaei, and A. R. S. A., "Effects of Asphaltene Content and Temperature on Viscosity of Iranian Heavy Crude Oil : Experimental and Modeling Study," *Energy & Fuels*, vol. 27, pp. 7217–7232, 2013.
- [8] P. Luo and Y. Gu, "Effects of asphaltene content on the heavy oil viscosity at different temperatures," *Fuel*, vol. 86, no. 7–8, pp. 1069–1078, May 2007.
- [9] L. Zhang and M. L. Greenfield, "Relaxation time, diffusion, and viscosity analysis of model asphalt systems using molecular simulation.,," *J. Chem. Phys.*, vol. 127, no. 19, p. 194502, Nov. 2007.
- [10] Y. Lu and L. Wang, "Nanoscale Modeling of the Mechanical Properties of Asphalt and Aggregate," *Pavements Mater.*, pp. 43–53, 2010.
- [11] M. Aquino, F. Ciotta, B. Creton, C. Féjean, A. Pina, C. Dartiguelongue, J. P. M. Trusler, R. Vignais, R. Lugo, P. Ungerer, and C. Nieto-Draghi, "Composition analysis and viscosity prediction of complex fuel mixtures using a molecular-based approach," *Energy and Fuels*, vol. 26, no. 4, pp. 2220–2230, 2012.
- [12] C. a. Lemarchand, N. P. Bailey, B. D. Todd, P. J. Daivis, and J. S. Hansen, "Non-Newtonian behavior and molecular structure of Coee bitumen under shear flow: A non-equilibrium molecular dynamics study," *J. Chem. Phys.*, vol. 142, no. 24, p. 244501, 2015.
- [13] W. A. Cañas-Marín, "Thermodynamics of Shear-Induced Phase Transitions for Multicomponent Fluid Mixtures," *Am. Inst. Chem. Eng.*, vol. 00, no. 00, pp. 1–7, 2013.
- [14] M. S. Kelkar, J. L. Rafferty, E. J. Maginn, and J. Ilja Siepmann, "Prediction of viscosities and vapor–liquid equilibria for five polyhydric alcohols by molecular simulation," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 260, no. 2, pp. 218–231, Nov. 2007.
- [15] B. J. Edwards, C. Baig, and D. J. Keffer, "A validation of the p-SLLOD equations of motion for homogeneous steady-state flows," *J. Chem. Phys.*, vol. 124, no. 19, pp. 1–12, 2006.
- [16] D. J. Evans and G. P. Morriss, *Statistical Mechanics of Nonequilibrium Liquids*, First Edit. London: Elsevier, 1990.
- [17] M. Levitt and M. Hirshberg, "Potential energy function and parameters for simulations of the molecular dynamics of proteins and nucleic acids in solution," *Comput. Phys. Commun.*, vol. 91, pp. 215–231, 1995.
- [18] S. Plimpton, "Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics," *Journal of Computational Physics*, vol. 117, no. 1. pp. 1–19, 1995.

- [19] A. K. Rappé and W. a. Goddard III, “Charge Equilibration for Molecular Dynamics Simulations,” *J. Phys. Chem.*, vol. 95, no. 8340, pp. 3358–3363, 1991.
- [20] M. A. Hasan and J. M. Shaw, “Rheology of reconstituted crude oils: Artifacts and asphaltenes,” *Energy and Fuels*, vol. 24, no. 12, pp. 6417–6427, 2010.

## Recomendaciones

Para trabajos futuros en esta línea de investigación se recomienda:

Estudiar el comportamiento de los agregados y la viscosidad de asfaltenos para sistemas en n-pentano y comparar estos resultados con los obtenidos en n-heptano, ya que ambos son precipitantes usados en los análisis SARA.

Analizar el efecto de otros solventes aromáticos, aparte del tolueno, como el xileno orto-, meta- o para-, ya que este solvente es el usado en pozos de petróleo.

Desarrollar un estudio similar al presentado en este trabajo, pero usando sistemas de asfalteno con un mayor número de moléculas y haciendo uso de los diferentes componentes del análisis SARA para representar los solventes.