



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Simulación molecular de la elución de asfaltenos depositados en sílice

Gisela Ramírez De La Pava

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Minas, Departamento de Procesos y Energía
Medellín, Colombia
2016

Simulación molecular de la elución de asfaltenos depositados en sílice

Gisela Ramírez De La Pava

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:
Magister en Ingeniería Química

Director:

Ph.D, Bibian Alonso Hoyos Madrigal

Línea de Investigación:

Simulación molecular

Grupo de Investigación:

Termodinámica Aplicada y Energías Alternativas (TAYEA)

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Minas, Departamento de Procesos y Energía

Medellín, Colombia

2016

Dedicatoria

A mis padres y mi hermano, quienes con su ejemplo, dedicación y apoyo han hecho posible la materialización de este trabajo.

Agradecimientos

Al Departamento Administrativo de Ciencia, Tecnología e Innovación de Colombia, COLCIENCIAS, por el apoyo otorgado por medio del programa de jóvenes investigadores convocatoria 645.

Al profesor Bibian Hoyos, por acompañarme como director de tesis en este proceso, por su paciencia, motivación y apoyo que han sido vitales en el desarrollo y finalización de esta tesis de maestría.

Resumen

Este trabajo de investigación tiene como objetivo generar un modelo de adsorción y elución de asfaltenos en superficies de sílice utilizando simulación en dinámica molecular. Para el estudio de adsorción, se generaron superficies de óxido de silicio, SiO_2 , con grupos superficiales siloxano y grupos silanol de tipo vecinal y geminal. Se calculó la energía de adsorción de una serie de moléculas modelo, propuestas para representar asfaltenos provenientes de un crudo extra pesado colombiano. Esta energía de adsorción se calculó para monómeros y agregados de diferentes tamaños. El estudio de elución se realizó mediante la adsorción previa de trímeros de moléculas modelo de asfalto sobre una superficie de sílice con grupos silanol vecinales y el cálculo de la movilidad, del desplazamiento de los centros de masa y la energía de interacción de los asfaltenos y la superficie fue realizada en presencia de tolueno y diclorometano.

Los resultados muestran que la adsorción de asfaltenos se da en superficies de sílice con grupos superficiales del tipo silanol. En general los grupos siloxano debido a su configuración electrónica no presentan adsorción de asfaltenos. En la superficie con grupos silanol del tipo geminal, el aporte de las interacciones electrostáticas a la energía total de adsorción, resultó siempre mayor que el aporte de las interacciones del tipo Van der Waals. Sobre la superficie con silanoles vecinales, el aporte de las contribuciones electrostáticas a la energía total de adsorción aumenta a medida que aumenta el tamaño de los agregados debido al rompimiento de puentes de hidrógeno entre los grupos vecinales de la superficie. La presencia de más de un heteroátomo en la estructura de los asfaltenos incrementa la energía de adsorción total. Sin embargo, esta diferencia energética se da principalmente por el aporte de las fuerzas electrostáticas. Finalmente, se puede concluir que en diclorometano los agregados de asfalto estudiados presentan mayor movilidad que en tolueno pero con poca variación en la estructura interna del agregado.

Palabras clave: asfaltenos, simulación, adsorción, elución, silanol y siloxano.

Abstract

This research has as objective to derivate an adsorption and elution model for asphaltenes on silica surfaces using molecular dynamics simulations. For the adsorption study, silicon oxide surfaces, SiO₂, with surface siloxane groups and vicinal and geminal silanol groups were generated. Adsorption energy for the modeled molecules proposed to represent asphaltenes from a Colombian extra heavy crude oil, was calculated. This adsorption energy was calculated for monomers and aggregates of different sizes. The elution study was carried out by the preliminary adsorption of trimers of asphaltene modeled molecules on a silica surface with vicinal silanol groups. Also, the calculation of the mobility, the displacement of the mass centers and the interaction energy of the asphaltenes and the surface was made in the presence of toluene and dichloromethane.

The results show that asphaltene adsorption is given on silica surfaces with functional groups of silanol type. In general, the siloxane groups don't present adsorption on asphaltenes due to their electronic configuration. On the surface with silanol group of germinal type, the contribution of the electrostatic interactions to the total adsorption, always resulted higher for the interactions of the Van der Waals type. On the surface with neighboring silanols, the contribution of the electrostatic contributions to the total adsorption energy increases as the size of the aggregates increases by the breaking of hydrogen bonds between the neighboring groups of the surface. The presence of more than one heteroatom in the structure of asphaltenes increases the total adsorption energy. However, this energy difference is mainly due to the contribution of the electrostatic forces. Finally, it can be concluded that in dichloromethane the aggregates of asphaltene studied have higher mobility than in toluene but with little variation in the internal structure of the aggregate.

Keywords: Asphaltenes, simulation, adsorption, elution, silanol and siloxane.

Contenido

	Pág.
Resumen	IX
Lista de figuras	XII
Lista de tablas	XIV
1. Introducción	1
2. Adsorción de asfaltenos en superficies de sílice	7
2.1 Modelo Físico	7
2.1.1 Asfaltenos	7
2.1.2 Superficie de SiO ₂	8
2.2 Modelo Molecular	9
2.2.1 Asfaltenos	9
2.2.2 Superficie de SiO ₂	13
2.3 Resultados.....	15
2.4 Conclusiones	22
3. Elución de asfaltenos depositados en superficies de sílice	25
3.1 Modelo molecular	25
3.2 Resultados.....	26
3.3 Conclusiones	36
4. Conclusiones	37
5. Referencias	37

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1. Representación de los asfaltenos, los círculos rojos representan la presencia de oxígeno y los azules de nitrógeno. Elaboración propia basado en [14].	8
Figura 2. Grupos funcionales presentes en la superficie de sílice. a) Silanol libre, b) Silanol geminal, c) Silanol vecinal y d) Siloxano. Elaboración propia basado en [43].	9
Figura 3. Estructura básica de las moléculas modelo de asfalto denominada O_1 furano y la posición donde se localiza el heteroátomo, oxígeno en este caso. Elaboración propia.	11
Figura 4. Estructura básica de las moléculas modelo de asfalto y las posiciones donde se localizan los heteroátomos (1 y 2).	12
Figura 5. Superficie de SiO_2 con grupos silanoles vecinales superficiales, los silicios son amarillos, los oxígenos rojos y los hidrógenos blancos	14
Figura 6. Energías de adsorción del monómero de O_1 furano sobre las superficies de sílice.	16
Figura 7. Energías de adsorción del trímero de O_1 furano sobre las superficies de sílice.	17
Figura 8. Energías de adsorción para las superficies siloxano, vecinal y geminal con un aglomerado de 5 moléculas de asfalto depositadas.	18
Figura 9. Distribución de los asfaltenos en los aglomerados de tres (a) y cinco moléculas (b).	19
Figura 10. Sistema de aglomerado de tres moléculas del tipo O_1 furano sobre la superficie con grupos silanol vecinales superficiales.	20
Figura 11. Energías de adsorción de los trímeros de las moléculas N_1S_1 y S_1O_1 depositados sobre la superficie vecinal.	21
Figura 12: Sistema de las moléculas O_1 furano, N_1S_1 y S_1O_1 de asfaltenos sobre la superficie de grupos silanoles vecinales superficiales.	22
Figura 13. Energía potencial entre cada uno de los trímeros (TN_1S_1 y TS_1O_1) y la superficie de sílice en un medio de tolueno.	27
Figura 14. Desplazamiento medio cuadrático (MSD) de los trímeros de asfaltenos en una atmosfera de tolueno.	28
Figura 15. Distancia entre centros de masa de las moléculas del trímero TN_1S_1 en presencia de tolueno.	29
Figura 16. Distancia entre centros de masa de las moléculas del trímero TS_1O_1 en presencia de tolueno.	30
Figura 17. Distancia entre los centros de masa de los agregados y el origen de la caja de simulación para los trímeros TN_1S_1 y TS_1O_1 en presencia de tolueno.	31

Figura 18. Energía potencial de cada uno de los trímeros (DN_1S_1 y DS_1O_1) y la superficie de sílice en un medio de diclorometano.....	32
Figura 19. Desplazamiento medio cuadrático de los trímeros de asfaltenos en diclorometano.....	33
Figura 20. Distancia entre centros de masa de las moléculas del trímero DN_1S_1 en presencia de diclorometano.....	34
Figura 21. Distancia entre centros de masa de las moléculas del trímero DS_1O_1 en diclorometano.....	35
Figura 22. Distancia entre los centros de masa de los agregados y el origen de la caja de simulación para los trímeros DN_1S_1 y DS_1O_1 en presencia de diclorometano.....	36

Lista de tablas

Pág.

Tabla 1. Caracterización de las moléculas utilizadas según su contenido de heteroátomos.....	12
--	----

1.Introducción

El petróleo crudo es una mezcla amplia de hidrocarburos, constituida por sustancias que van desde gases livianos hasta hidrocarburos complejos de alto peso molecular [1]. Los hidrocarburos se pueden separar, según su solubilidad y polaridad, en cuatro grupos conocidos como SARA: saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos.

En el crudo, típicamente la fracción de asfaltenos no excede el 20% [2], y es precisamente esta fracción a la que se le atribuye la generación de diferentes problemas que enfrenta la industria petrolera, especialmente problemas de transporte de fluidos, así como en la extracción y el procesamiento del crudo [3]. A los asfaltenos se les atribuye también la responsabilidad en la formación de emulsiones estables en diferentes etapas de la producción [4].

Actualmente, los asfaltenos son descritos en términos de su solubilidad como la fracción del petróleo crudo insoluble en n-alcanos (típicamente n-heptano. Sin embargo, también se utilizan n-pentano y n-hexano), pero que es soluble en solventes aromáticos como tolueno, benceno y piridina [2], [5], [6]–[10]. Por esto, se dice que constituyen una amplia gama de tipos de moléculas y grupos funcionales [11].

Al sufrir modificaciones en las condiciones del yacimiento petrolífero (como la presión, temperatura y composición) los asfaltenos, dada su naturaleza autoasociativa tienden a formar agregados de gran peso y tamaño, los cuales eventualmente se vuelven inestables y se precipitan fuera de la solución como partículas insolubles [12]. Los agregados precipitados pueden depositarse al interior de la formación, alterando así la humectabilidad de la roca de formación y disminuyendo la movilidad de los fluidos de interés [2], [13]–[15]. Adicionalmente, los agregados pueden taponar los poros, obstruir las líneas de tuberías [16] y además pueden dar lugar a la corrosión [17].

Una de las tantas controversias en la caracterización de los asfaltenos es la determinación del peso molecular [18], que ha pasado de 2000 g/mol en las últimas décadas, hasta definirse un intervalo de 300 a 1400 g/mol, con un promedio de 750 g/mol [14]. Las diferencias en la determinación del peso molecular son una consecuencia de la autoasociación de los asfaltenos, que se presenta incluso en buenos solventes como el tolueno a bajas concentraciones (de 10 a 100 mg/L) [19]. Las técnicas experimentales generalmente usan concentraciones altas, por lo que los resultados obtenidos están influenciados por la presencia de agregados de asfaltenos en la solución. Se utilizan técnicas como la espectroscopía de fluorescencia de correlación y la espectrometría de masas para la determinación del peso molecular [20].

En la literatura se han propuesto varios tipos de estructuras moleculares de los asfaltenos: una del tipo archipiélago y otra del tipo isla. La estructura tipo isla o continental es descrita como un gran núcleo de anillos aromáticos rodeado con algunas cadenas alifáticas en la periferia, Mientras que la estructura tipo archipiélago tiene pequeñas regiones aromáticas unidas por cadenas alifáticas [15], [21] [22].

Acevedo y colaboradores encontraron que los asfaltenos presentes en el crudo Furrial (procedente de Venezuela) presentan diferencias en la solubilidad en tolueno [23]. Sin embargo, estas diferencias no son tan fácilmente apreciables en los pesos moleculares. Dichas diferencias en la solubilidad dieron paso a dos fracciones denominadas A1 y A2: insoluble y soluble, respectivamente. La estructura molecular de la especie que conforma la fracción A1 consiste en un gran núcleo de anillos aromáticos rodeado de cadenas de alquilo. Mientras que la fracción A2, consiste en dos núcleos aromáticos unidos por cadenas de alquilo. Entre los resultados se destaca para estas estructuras, también denominadas tipo rosario [24], que la estructura de núcleos unidos con cadenas de alquilo le otorga a la molécula gran flexibilidad, haciendo que la fracción A2 tenga mayor movilidad y presente mayor solubilidad.

Experimentalmente se ha reportado la existencia de estructuras del tipo archipiélago [25]. Sin embargo, Mullins y colaboradores encontraron una mayor estabilidad de los modelos de asfaltenos con estructura tipo isla respecto a la estructura tipo archipiélago [26]. Esto se debe además, a que la estructura tipo archipiélago puede sufrir el rompimiento de alguna de las cadenas que unen los núcleos aromáticos, dando así lugar a una estructura tipo isla [27]. En la actualidad la variedad de representaciones de los asfaltenos es amplia,

pero se puede notar una tendencia a considerarlos mayormente como estructuras del tipo isla [28].

En la estructura de los asfaltenos también se pueden encontrar algunos grupos funcionales como sulfuros, disulfuros y compuestos derivados del tiofeno, debido a la presencia de azufre en la estructura. En cuanto al nitrógeno, se puede presentar en compuestos como quinolina, piridina y porfirina. Por su parte, el oxígeno puede estar presente en forma de alcoholes, ácidos, cetonas y fenoles. Además, suelen existir algunas trazas de metales como: vanadio, níquel, hierro y plomo [29].

Algunos estudios han tratado de describir el mecanismo de agregación de los asfaltenos con el fin de proponer un método de modificación de la densidad del crudo [30]. Entre ellos se puede encontrar el de Yudin y colaboradores [31], que en crudos Karazhanbas, (provenientes de Kazajstán), estudian dos modelos de la teoría de DVLO (Derjaguin, Landau, Verwey and Overbeek) para describir la agregación coloidal de las partículas. El primero denominado agregación limitada por la difusión y un segundo modelo denominado reacción limitada por la agregación. La diferencia entre ambos radica en la descripción de cómo las partículas permanecen unidas. Concluyendo que el comportamiento de los asfaltenos en soluciones de hidrocarburos se puede describir como el típico de un coloide. Algunos autores reportan que los agregados están conformados por grupos de entre 2 a 6 moléculas de asfalteno [32], que se encuentran rodeados por los maltenos y dispersos en el crudo de forma coloidal por efecto de las resinas [33]. Gray y colaboradores afirman que la precipitación de los asfaltenos se puede dar de dos formas: primero como una separación de fase de un fluido que está por debajo de su temperatura de transición vítrea. En segundo lugar, se puede ver como la coagulación de una suspensión coloidal [34].

Existen dos modelos moleculares (con marcadas diferencias) que describen la agregación de los asfaltenos. El modelo clásico conocido como el de Yen-Mullins [2], [35], que describe la aglomeración como un apilamiento paralelo de las moléculas de asfalteno provocado por las interacciones π - π entre los núcleos de los centros aromáticos, este apilamiento se da primero entre moléculas para formar nanoagregados (compuestos de dos a cinco asfaltenos), luego estos nanoagregados se unen para formar grupos de asfaltenos de mayor tamaño. Y existe un segundo modelo conocido como modelo supramolecular [36], según el cual la aglomeración se debe a la combinación de múltiples interacciones que en principio se pueden considerar débiles, pero que en conjunto explican la tendencia

asociativa de los asfaltenos: como los puentes de hidrogeno, las interacciones ácido-base, enlaces de coordinación con algunos metales y las interacciones del tipo π - π . Este modelo intenta describir el carácter poroso de los agregados de asfaltenos, que tienen la capacidad de albergar moléculas de solvente y en general de contener moléculas huésped en él [34].

La estructura y solubilidad de los asfaltenos se ha estudiado también utilizando simulación molecular. En publicaciones recientes [37] proponen dos estructuras de moléculas de asfaltenos y estas eludidas en una serie de solventes, ellos encontraron para una de las representaciones una buena solubilidad con el solvente aromático isopropil benceno y la segunda molécula exhibe un comportamiento similar en los dos solventes convencionales en el uso del petróleo, el heptano y el tolueno. También se han publicado cálculos de simulación molecular donde se estudia la agregación, en los que se muestra que en un ambiente de heptano, los dímeros son una forma muy estable para los asfaltenos [38]. En general, empleando simulación molecular, se encuentran estudios de agregación de asfaltenos en el vacío [32], en presencia de solventes como tolueno y piridina [37] y en presencia de otras fracciones del crudo como las resinas [39].

Muchos soportes de catalizadores empleados en la industria del petróleo y algunas formaciones rocosas están constituidos por areniscas (principalmente sílice). Este tipo de superficies puede estar parcialmente cubierta por grupos hidroxilo, que interactúan, mediante puentes de hidrógeno, con los grupos funcionales activos de los asfaltenos [40]. Los asfaltenos se pueden depositar sobre la superficie y pueden producir cambios en la actividad superficial y en la humectabilidad, generando así dificultades para el transporte y extracción del crudo.

Se han presentado múltiples propuestas que buscan mitigar el daño generado por la precipitación y deposición de asfaltenos. Estas propuestas incluyen tratamientos mecánicos, térmicos y químicos [29].

Los tratamientos químicos son una alternativa promisoría que consisten en la utilización de solventes que permiten la desorción de los asfaltenos de las superficies mediante series elutrópicas. Al cambiar la composición de la superficie, eliminando los agregados de asfaltenos, se modifica la humectabilidad de las superficies de interés, evitando taponamientos de poros y tuberías.

Este trabajo de investigación tiene como objetivo generar un modelo de adsorción y elución de asfaltenos en superficies de sílice utilizando simulación en dinámica molecular. Para el estudio de adsorción, se generaron superficies de óxido de silicio, SiO_2 , con grupos siloxano y grupos silanol (vecinal y geminal), en las que se evaluó el efecto de los grupos superficiales, luego se calculó la energía de adsorción de una serie de moléculas modelo, propuestas para representar asfaltenos provenientes de un crudo extra pesado colombiano. El estudio de elución se realizó mediante una serie elutrópica de tolueno y diclorometano en trímeros de moléculas modelo adsorbidos sobre una superficie de sílice y se realizó el cálculo de la movilidad de los asfaltenos en presencia de ambos solventes.

2. Adsorción de asfaltenos en superficies de sílice

En este capítulo se presenta un modelo de adsorción de asfaltenos en superficies de sílice, basado en simulación molecular, para determinar la energía de adsorción de monómeros de asfalteno y de agregados compuestos por tres y cinco moléculas. Estas superficies de sílice están constituidas de una matriz de cuarzo con grupos superficiales siloxano y grupos silanol de tipo vecinal y geminal. Con esto se pretende aportar al entendimiento de la capacidad de adsorción de los asfaltenos en las diferentes clases de grupos superficiales de la sílice.

2.1 Modelo Físico

2.1.1 Asfaltenos

Pese a que no se conocen las estructuras reales en la mayoría de los casos, se sabe que los asfaltenos son compuestos aromáticos policíclicos (de 4 a 10 anillos unidos) con presencia de heteroátomos (nitrógeno, azufre y oxígeno) y con cadenas laterales de alquilo [19]. Sin embargo, características como el peso molecular [18] y el tipo de estructura han sido temas de gran controversia durante las últimas décadas [14]. En la figura 1 se pueden observar algunas representaciones de moléculas de asfalteno, en las cuales los círculos de color representan la presencia de heteroátomos.

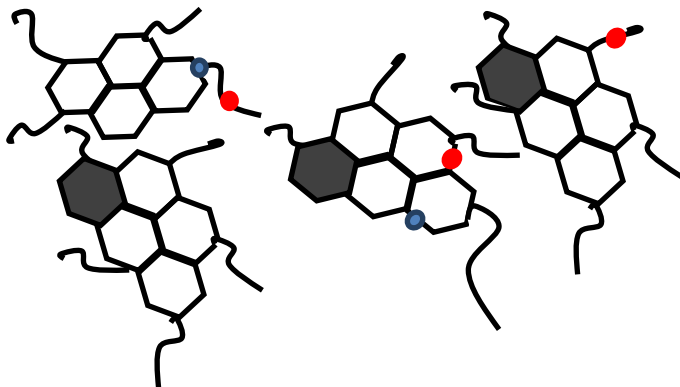


Figura 1. Representación de los asfaltenos, los círculos rojos representan la presencia de oxígeno y los azules de nitrógeno. Elaboración propia basado en [14].

2.1.2 Superficie de SiO₂

La actividad química de la superficie de la sílice depende principalmente de la concentración y la distribución de los diferentes tipos de grupos silanol [41]. Los grupos silanol son grupos hidroxilo libres en la superficie. Estos grupos permiten la interacción con grupos funcionales como alcoholes, tioles, ácidos carboxílicos y sulfónicos y aminas, entre otros [42]. Además, en la superficie se pueden encontrar grupos que no contribuyen a la actividad química de la superficie (como los grupos siloxano).

Los grupos silanol son hidrófilos y se pueden clasificar en tres tipos (figura 2): los silanoles libres (figura 2 a), que contiene un solo un grupo hidroxilo que se ubica a una distancia mínima de 0.44 nm de otro grupo silanol, por lo que no forman puentes de hidrógeno con ningún vecino [43]. El segundo grupo, son los silanoles geminales (figura 2 b), que tienen dos grupos hidroxilo unidos a un mismo átomo de silicio. Finalmente, los silanoles vecinales (figura 2 c), con grupos hidroxilo libres interactuando por puentes de hidrógeno. En general, la concentración superficial promedio de grupos hidroxilo en superficies de sílice es de 4,9 sitios por nm² [42].

Los grupos siloxano (figura 2 d), consisten en un átomo de oxígeno sobre la superficie, unido a dos átomos de silicio. A diferencia de los silanoles, los grupos siloxano tienen un comportamiento hidrófobo [44].

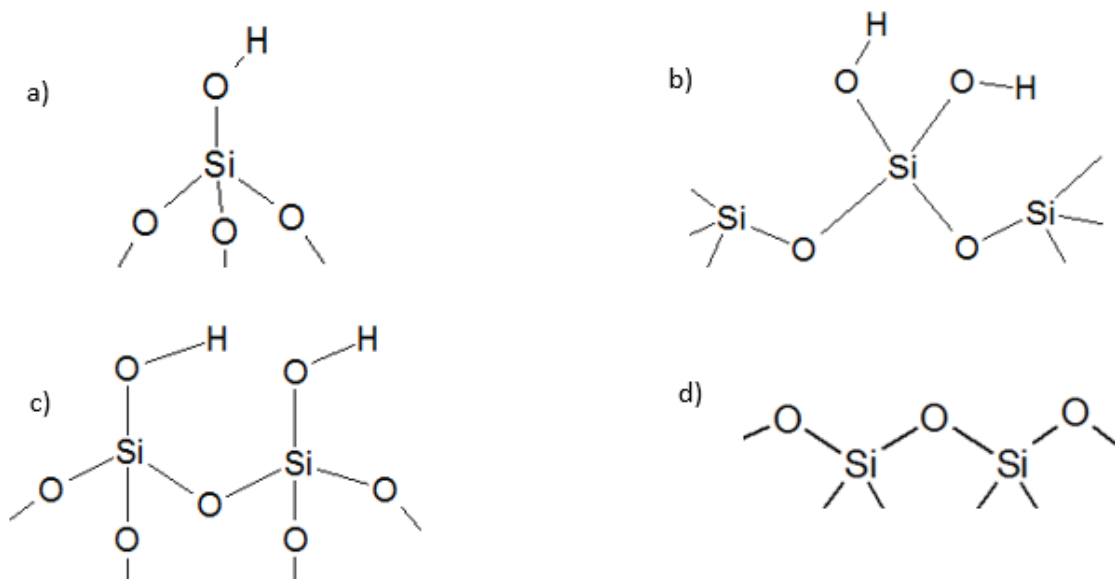


Figura 2. Grupos funcionales presentes en la superficie de sílice. a) Silanol libre, b) Silanol geminal, c) Silanol vecinal y d) Siloxano. Elaboración propia basado en [43].

2.2 Modelo Molecular

2.2.1 Asfaltenos

En la literatura se encuentran algunos trabajos en los cuales se representan las moléculas de asfalto mediante una o varias moléculas modelo que reúnen las características más importantes de esta fracción (como peso molecular, contenido de heteroátomos relaciones de aromaticidad, composición elemental, etc) [34]–[40]. Típicamente, estas moléculas modelo se postulan a partir de mediciones experimentales de asfaltenos provenientes de un crudo en particular [54].

Para la realización de este estudio, se utilizó una estructura molecular generada a partir de un método estocástico que considera la caracterización experimental de una muestra de

asfaltenos (como el peso molecular, el contenido de heteroátomos, el número de cadenas alifáticas y el tamaño de estas), para generar estructuras moleculares que representen dicha caracterización [55].

Para la generación de las estructuras moleculares de los asfaltenos, se consideraron los resultados experimentales del estudio de la elusión de asfaltenos provenientes de un crudo colombiano extrapesado (con un contenido de asfaltenos de 15.5% en peso) [20]. En ese trabajo se reporta la separación de las fracciones SARA con cromatografía de capa fina de alto rendimiento (HPTLC), luego de lo cual la fracción de asfaltenos depositada en la superficie de sílice se elude con una serie de solventes con diferentes polaridades. Finalmente, utilizando espectrometría de masas de Fourier de fotoionización a presión atmosférica (APPI-FT-ICR-MS, por sus siglas en inglés), se analizan las características de los asfaltenos según la serie elutrópica.

De la caracterización resultante se encuentra una gran variedad de combinaciones de heteroátomos presentes en cada muestra eluida (O_1N_1 , O_1N_2 , O_1S_1 , etc) y diversidad en los pesos moleculares de los asfaltenos (entre 220 y 880 u.m.a).

De todas las estructuras moleculares posibles para representar los resultados experimentales, se eligió la molécula presentada en la figura 3, (denominada aquí como O_1 furano), ya que, según la caracterización experimental es el tipo de moléculas que se encuentra más fuertemente adsorbidas a la superficie de sílice. Esta molécula modelo tiene un peso molecular de 679 u.m.a. y el grupo funcional furano que presenta al oxígeno como heteroátomo y cuatro cadenas alifáticas con longitudes que van desde los 3 a 5 carbonos.

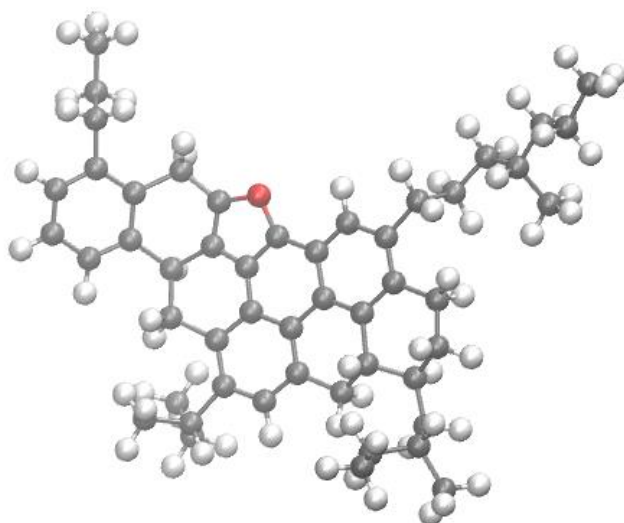


Figura 3. Estructura básica de las moléculas modelo de asfalto denominada O₁furano y la posición donde se localiza el heteroátomo, oxígeno en este caso. Elaboración propia.

Se realizó el estudio de la adsorción de monómeros y de agregados de tres y cinco de las moléculas modelo presentadas en la figura 3, sobre tres tipos de superficie de sílice (vecinal, geminal y siloxano), como se explica más adelante. Adicionalmente, teniendo en cuenta que la caracterización experimental de los asfaltenos muestra una serie de combinaciones de heteroátomos en la muestra, se realizó el estudio de la adsorción de moléculas resultantes de la modificación de la molécula O₁furano, considerando la presencia de otros heteroátomos. En la figura 4 se muestra la estructura base de las moléculas modelo de asfalto con las posiciones en las cuales se consideraron los diferentes sustituyentes y en la tabla 1 se presentan las sustituciones modeladas con su correspondiente nomenclatura. Para esta parte del estudio se seleccionó la superficie con grupos silanol vecinales, donde se depositaron trímeros de cada una de las moléculas propuestas.

- 1 Simulación molecular de la elución de asfaltenos depositados en superficies de
 - 2 sílice
-

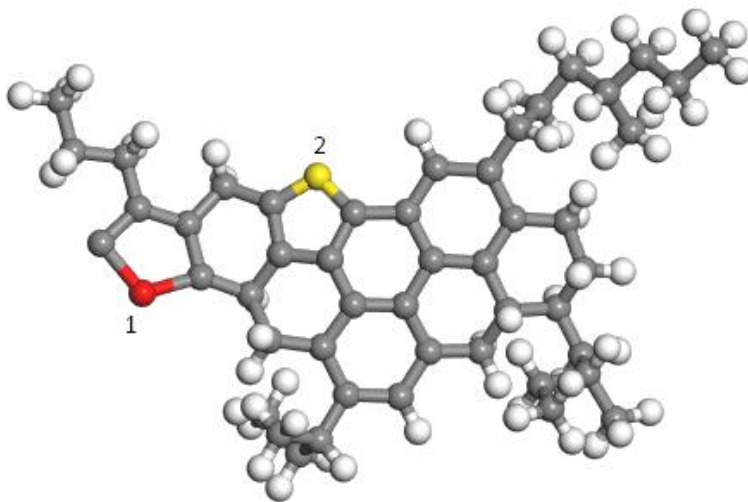


Figura 4. Estructura básica de las moléculas modelo de asfalto y las posiciones donde se localizan los heteroátomos (1 y 2).

Tabla 1. Caracterización de las moléculas utilizadas según su contenido de heteroátomos.

Nomenclatura	Tipo de átomo en la posición 1	Tipo de átomo en la posición 2
N ₁ S ₁	Nitrógeno	Azufre
S ₁ O ₁	Azufre	Oxígeno

Las interacciones moleculares de los asfaltenos se evaluaron mediante el potencial "Consistence Valence Force Field (CVFF) [56], debido a que es ampliamente usado y recomendado en la literatura [57][58]. Este potencial considera las interacciones debidas a las longitudes de enlace, los ángulos, los ángulos diedrales, la dispersión y las interacciones electrostáticas, este potencial tiene la forma de la ecuación 1.

$$E_{tot} = K_1(l - l_0)^2 + K_2(\theta - \theta_0)^2 + K_3[1 + d\cos(n\phi)] + 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{Cq_iq_j}{\epsilon r_{ij}} \quad (1)$$

Donde K_1 , l y l_0 son la constante de enlace, la longitud del enlace entre cada par de átomos y la longitud del enlace de equilibrio, respectivamente; K_2 , θ y θ_0 son la constante de ángulo,

el ángulo entre cada tres átomos y el ángulo de equilibrio; K_3 , d , n y ϕ son la constante de fuerza de torsión del ángulo diedro, el número de máximos o mínimos en una vuelta completa, el factor de fase y el ángulo de torsión; ϵ y σ 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 y ϵ y C son la constante dieléctrica del medio y la constante de conversión de unidades, respectivamente.

2.2.2 Superficie de SiO₂

En la literatura se han representado diferentes estructuras del óxido de silicio utilizando simulación en dinámica molecular, tanto en la estructura del seno de la fase, como los diferentes grupos superficiales presentes [40], [43], [59]. A pesar de que en algunos trabajos se presentan modelos moleculares de la superficie con presencia de grupos hidroxilo, en algunos casos los modelos se alejan de la realidad reportando hasta 9.4 sitios de OH, por nanómetro cuadrado [60] y en algunas simulaciones la superficie se presenta completamente cubierta de grupos hidroxilo o hidroxilada [61]. En contraste, se encuentra también algunos trabajos sin presencia de grupos silanol o de hidrógenos en la superficie [62]. Con el fin de representar las areniscas utilizando dinámica molecular, se puede hacer algunas simplificaciones como representar la superficie utilizando sílice u óxido de silicio [63].

Para llevar a cabo las simulaciones en dinámica molecular, se construyeron superficies de SiO₂ con grupos funcionales superficiales del tipo geminal, vecinal y siloxano. Para realizar esto, se partió en todos los casos de una superficie de 98 Å x 108 Å (105.84 nm²) de cuarzo alfa con un corte (1 0 0), con una longitud de enlace Si-O de 1.61 Å y un ángulo Si-O-Si de aproximadamente 144° como la que se muestra en la figura 5.

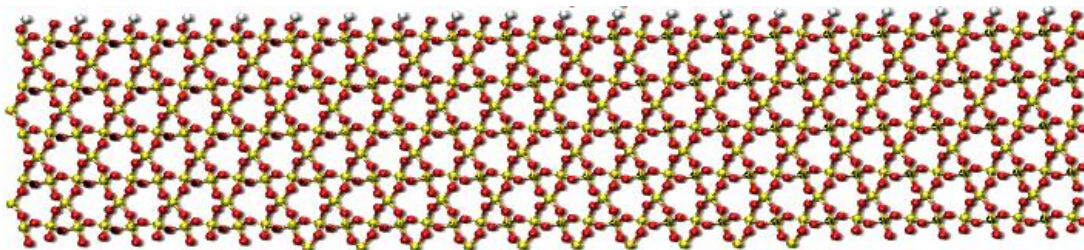


Figura 5. Superficie de SiO₂ con grupos silanoles vecinales superficiales, los silicios son amarillos, los oxígenos rojos y los hidrógenos blancos

Dependiendo del grupo superficial a generar, se consideraron diferentes espesores que terminaban en grupos funcionales diferentes, buscando tener en todos los casos un espesor mayor a 20 Å, para tener un modelo representativo de la superficie.

En el caso de la superficie de tipo vecinal, se utilizó un espesor de 21.6 Å, que con el área base de 105.84 nm² quedó constituida por un total de 18300 átomos. De igual forma, la superficie de tipo geminal se construyó con un espesor de 27.1 Å, que corresponde a un total de 23100 átomos. Estas dos superficies se construyeron con una concentración aproximadamente 4.8 sitios OH por nanómetro cuadrado. Finalmente, para obtener una superficie con grupos funcionales superficiales siloxano, se utilizó un espesor de 26.0 Å, correspondiente a 21360 átomos.

Existen varios potenciales desarrollados para simular superficies de sílice, desde el potencial de interacción molecular del tipo Coulomb-Buckingham [64] [65], pasando por el potencial CLAYFF [66] [67], hasta el potencial Born–Mayer–Huggins modificado [68]. Sin embargo, se encuentra que el potencial CLAYFF representa mejor a la superficie de SiO₂ dada la cercanía de los resultados de energía, longitud y ángulo de enlace con los resultados experimentales [69].

Para las simulaciones de la superficie se seleccionó el potencial CLAYFF, que tiene la misma forma de la ecuación 1, pero utiliza los parámetros que se ajustan a los silicatos: carga parcial de +2.1e para el silicio, de -1.05e para el oxígeno, de -0.950 para el oxígeno enlazado al hidrógeno y de +0.425 para el hidrógeno [69].

Las simulaciones se realizaron con el programa Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator (LAMMPS). Se construyeron cajas con un tamaño promedio de

98x108x96 Å, con paredes reflectivas en las tres dimensiones, en un ensamble NVT a 298 K, utilizando el termostato de Nosé-Hoover. Los asfaltenos (monómeros o agregados), se situaron inicialmente a 30 Å de distancia de la superficie. Empleando un radio de corte de 16 Å. El tiempo total de simulación fue de 10 ns (4 ns de equilibración y 6 ns de producción), con un paso de tiempo de 1 fs.

Se analizó la magnitud de las fuerzas de interacción asfalteno-superficie mediante la energía de adsorción, E_{ads} . La cual se calculó como la diferencia energética entre el sistema asfalteno-superficie, $E_{asf+sup}$ (en el cual el asfalteno puede estar compuesto por un monómero o por agregados, según sea el caso) y la energía de la superficie aislada E_{sup} y el monómero o aglomerado de asfaltenos aislados E_{asf} , como se muestra en la ecuación 2.

$$E_{ads} = \Delta E = \langle E_{asf+sup} \rangle - \langle E_{asf} \rangle - \langle E_{sup} \rangle \quad (2)$$

Adicionalmente, se discretizaron las contribuciones intermoleculares a la energía potencial de cada sistema, en sus componentes dispersivos y electrostáticos, como se muestra en la ec. 3:

$$E_{pot} = E_{vdw} + E_{coul} \quad (3)$$

2.3 Resultados

En las figuras 6 a la 8 se reportaron las energías de adsorción calculadas mediante la ecuación 2, en las figuras se reporta $-\Delta E$, que es positiva con el fin de facilitar su comprensión.

Para la molécula modelo O₁furano en la figura 6, se observa que, sobre la superficie de siloxano, la energía de adsorción del monómero de asfalteno es la más baja de las tres superficies consideradas, con aportes similares de las interacciones electrostáticas (56%) y de Van der Waals (44%). La energía de adsorción sobre la superficie vecinal es mayor que sobre el siloxano con una mayor contribución de las interacciones de Van der Waals

(69%). Finalmente, la energía de adsorción del monómero de asfaltano sobre la superficie geminal es la mayor de todas, pero en este caso la mayor contribución a la energía la aportan las interacciones electrostáticas (67%). Esta diferencia entre la superficie vecinal y la geminal puede deberse a los puentes de hidrógeno internos presentes en la superficie de silanol vecinal que hacen que la interacción electrostática con esta superficie sea menor que con una superficie geminal que tiene la misma densidad de grupos OH en la superficie, pero estos sí están todos disponibles para la interacción con los asfaltenos.

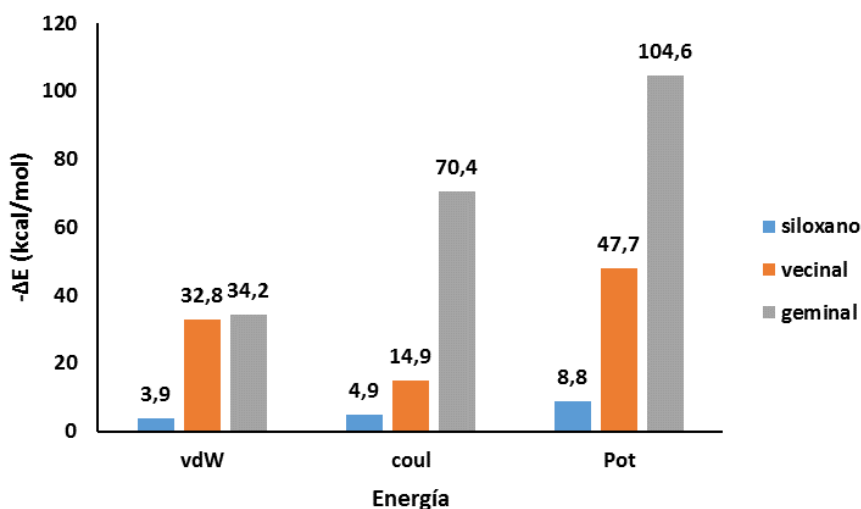


Figura 6. Energías de adsorción del monómero de O₁ furano sobre las superficies de sílice.

Sobre las superficies con grupos silanol del tipo vecinal y geminal, el monómero de O₁furano se depositó con el núcleo aromático paralelo a la superficie. Mientras que sobre la superficie con el grupo siloxano, las moléculas de asfaltano no se depositaron en la superficie, lo que se refleja en los muy bajos valores de energía de adsorción. Esta incapacidad de adsorción de las moléculas de asfaltenos en la superficie de grupos siloxano, se debe a la estructura atómica y eléctrica de la capa más externa de la superficie: el oxígeno, además de ser el átomo ubicado en la parte más externa de la superficie y ser el átomo de mayor tamaño, tiene una carga parcial negativa mayor que la de los oxígenos presentes en las estructuras silanol, lo que impide las interacciones del tipo π-π con la

nube de electrones del núcleo aromático del asfalteno y con el átomo de oxígeno del grupo furano que también presenta una carga parcial negativa.

Los hidrógenos de los grupos silanol presentes en la superficie, tienen la capacidad de interactuar formando puentes de hidrogeno con átomos altamente electronegativos como el oxígeno del grupo furano. Además, se puede dar la formación de puentes de hidrógeno entre los grupos silanol de la superficie, disminuyendo la actividad superficial.

En la figura 7 se muestran las energías de adsorción de trímeros de O₁furano. Al igual que en el caso de los monómeros, se observa que la superficie con los silanoles geminales es la que presenta mayores valores de energía de adsorción, con un aporte de la interacción electrostática del 87% del total de la energía potencial. Dada la posición de los silanoles geminales, no hay posibilidad de que los oxígenos superficiales puedan formar puentes de hidrogeno dentro de la misma superficie, lo que facilita las interacciones del tipo electrostático con las moléculas ubicadas en la superficie. Por otro lado, en la superficie con silanoles vecinales, el aporte electrostático paso de ser un 31% (para la adsorción del monómero), a contribuir con un 57% de la energía total de interacción con el trímero. Esto se debe al efecto de la electronegatividad de tres oxígenos, en lugar de uno, lo que permite romper algunos puentes de hidrogeno entre la superficie, para dar lugar a interacciones fuertes del tipo eléctrico con las moléculas de asfalteno.

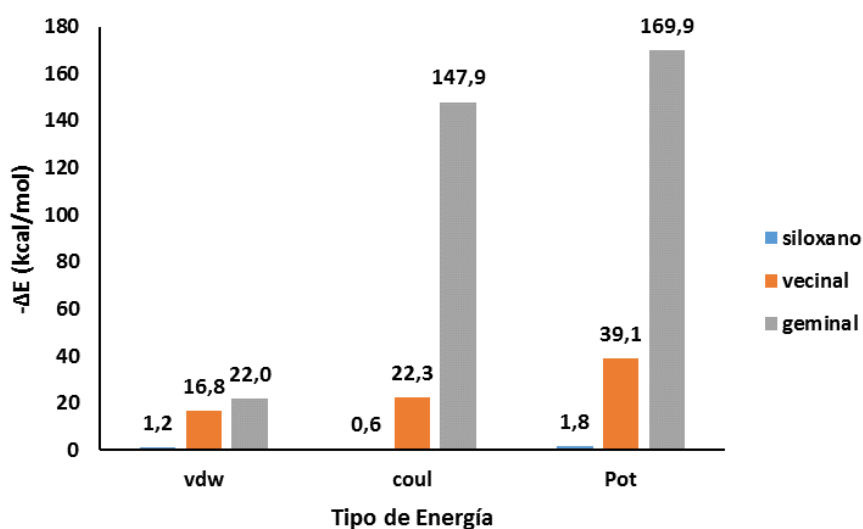


Figura 7. Energías de adsorción del trímero de O₁ furano sobre las superficies de sílice.

En cuanto a la superficie con los grupos siloxano superficiales, se tiene que, nuevamente los valores de la energía de adsorción son muy pequeños: en este caso, la energía total de adsorción es menos del 5% de la energía de adsorción de los asfaltenos sobre una superficie vecinal o geminal. Esto se debe a que las moléculas de asfaltenos pueden experimentar una leve atracción hacia la superficie de siloxano, pero al presentarse un acercamiento entre la molécula de asfalto y la superficie, las cargas parciales negativas, presentes tanto en la estructura de los asfaltenos como en la superficie, se repelen evitando así la depositación de las moléculas de asfalto.

En la figura 8, para el caso del aglomerado de 5 moléculas de O₁ furano, a diferencia de los casos anteriores, se observa que es la superficie con los silanoles vecinales la que presenta el mayor valor de energía de adsorción. Sobre la superficie con silanoles vecinales, las contribuciones electrostáticas pasan a aportar un 73% de la energía potencial total, mostrando un aumento con respecto a los resultados de adsorción del monómero y el trímero. Este comportamiento se puede atribuir al rompimiento de puentes de hidrógeno entre los grupos vecinales de la superficie, para dar lugar a un incremento en el número de sitios efectivos de interacción, lo que genera interacciones electrostáticas más fuertes entre la superficie y el aglomerado de cinco moléculas.

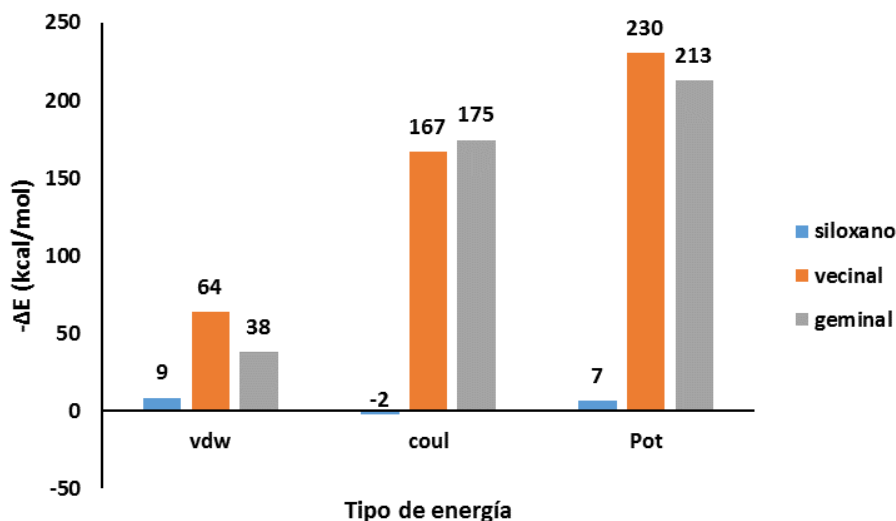


Figura 8. Energías de adsorción para las superficies siloxano, vecinal y geminal con un aglomerado de 5 moléculas de asfalto depositadas.

Pese a que la cantidad de heteroátomos presentes en el aglomerado de cinco asfaltenos es mayor, es su distribución la que hace tan marcada la diferencia energética con los trímeros. Como se observa en la figura 9, los asfaltenos del agregado de cinco moléculas no tiene los centros aromáticos ubicados de forma paralela a la superficie, luego, es más probable que dos átomos de oxígeno se encuentren más próximos a la superficie en el aglomerado de cinco asfaltenos que en el caso del trímero, lo que incrementa principalmente la magnitud de las interacciones electrostáticas.

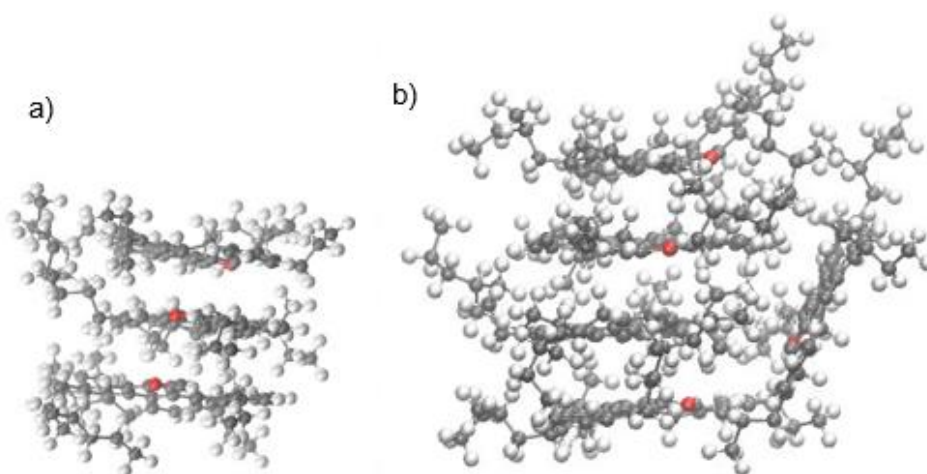


Figura 9. Distribución de los asfaltenos en los aglomerados de tres (a) y cinco moléculas (b).

En el caso de la adsorción sobre la superficie geminal, aporte de las fuerzas electrostáticas fue del 82%, el cual es un valor muy cercano al obtenido con la adsorción del trímero (87%), esto es debido a que esta superficie no presenta puentes de hidrogeno internos que puedan ser rotos para dar lugar a una mayor interacción con las moléculas de asfaltenos.

En los dos tipos de grupos silanol se encontró que, los aglomerados de 5 asfaltenos presentan la mayor afinidad por la superficie. La superficie experimenta mayor atracción con este aglomerado, debido al efecto que produce en las cargas parciales del aglomerado la molécula de asfaltano ubicada de forma perpendicular a las cuatro apiladas de forma paralela a la superficie, (ver figura 9). Así, el aglomerado de cinco asfaltenos presenta una

mayor diferencia de electronegatividad en su distribución electrónica, dando como resultado una mayor interacción de las cargas de los grupos superficiales con las cargas parciales del aglomerado.

En la segunda parte del estudio de adsorción, se analiza el efecto de la presencia de otros heteroátomos en la molécula O_1 furano sobre una superficie vecinal, como el sistema representado en la figura 10. Para esta parte del estudio se depositaron trímeros de cada una de las moléculas propuestas (presentadas en la tabla 1) y se calcularon la energía potencial total y las contribuciones electrostática y de Van der Waals en el proceso de adsorción.

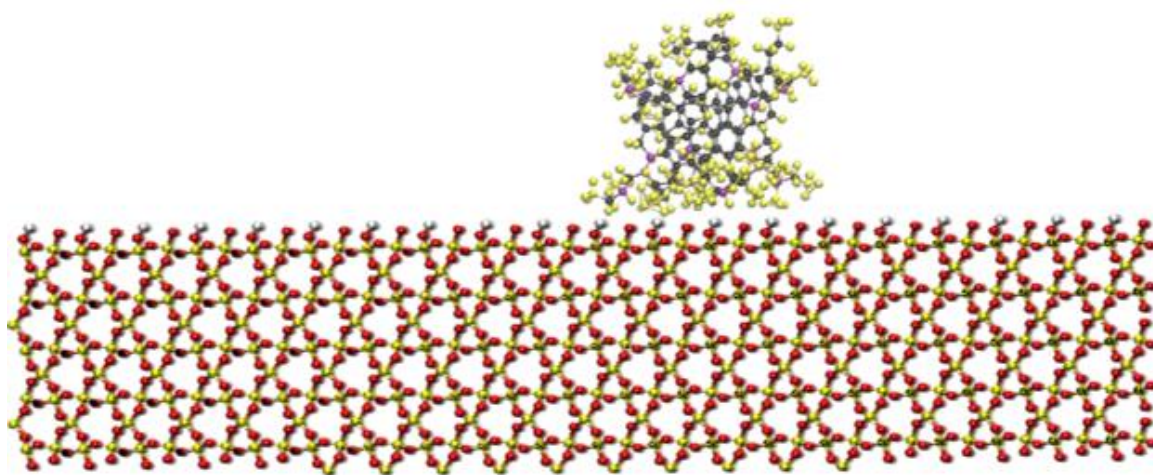


Figura 10. Sistema de aglomerado de tres moléculas del tipo O_1 furano sobre la superficie con grupos silanol vecinales superficiales.

En los valores de energía de adsorción de los trímeros de las moléculas propuestas depositados sobre la superficie vecinal (figura 11), se puede ver que la energía total de adsorción se incrementa entre el 39% y el 49% respecto a O_1 furano por la presencia de más de un heteroátomo en el centro aromático de la estructura de los asfaltenos. Además, la contribución de la energía electrostática a la energía total de adsorción en N_1S_1 y S_1O_1 es del 70.5% y 69.5% respectivamente. Mientras que con el trímero de O_1 furano, se encontró que la contribución de estas fuerzas electrostáticas es del 57%. Esta diferencia de aproximadamente 13% se debe al efecto de la diferencia de cargas entre los átomos

electronegativos como el nitrógeno y el oxígeno con uno de menor electronegatividad como es el azufre. Estas marcadas diferencias en la energía de adsorción indican que la presencia de más de un heteroátomo, tiene un efecto directo en la energía de adsorción. Por su parte, la energía de Van der Waals no sufre variaciones mayores al 6% entre N_1S_1 , S_1O_1 y O_1 furano. Por esto, son las diferencias de carga debido a la presencia de heteroátomos las que hacen que la contribución de la energía electrostática aumente y con ella aumente la energía de adsorción total. Además, este aumento en la energía electrostática en presencia de oxígeno fue levemente menor al aumento en presencia de nitrógeno, debido a la diferencia de cargas entre estos dos elementos ya que el azufre está presente en ambas moléculas, pero con la misma carga.

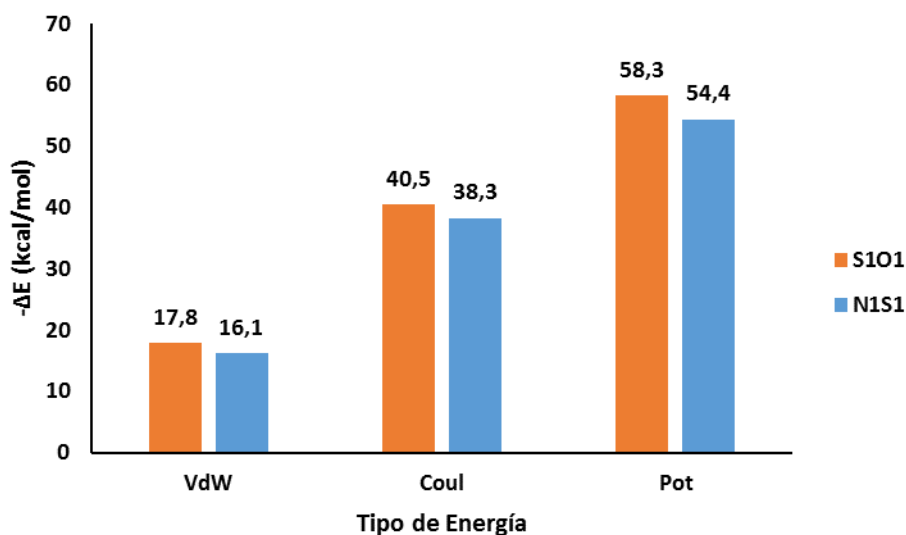


Figura 11. Energías de adsorción de los trímeros de las moléculas N_1S_1 y S_1O_1 depositados sobre la superficie vecinal.

Con el fin de estudiar la tendencia autoasociativa de las moléculas se realizó una simulación de la adsorción de una molécula de cada tipo sobre una superficie vecinal, dejando inicialmente una separación mínima de 30 Å entre moléculas y de ellas con la superficie.

La configuración de este sistema al final de 10 ns de simulación se presenta en la figura 12. En esta figura se puede apreciar que no se presentó asociación entre las moléculas de asfaltenos. Esto indica que la afinidad de las tres moléculas de asfaltenos por la superficie es mayor que la afinidad de las moléculas de los asfaltenos entre sí.

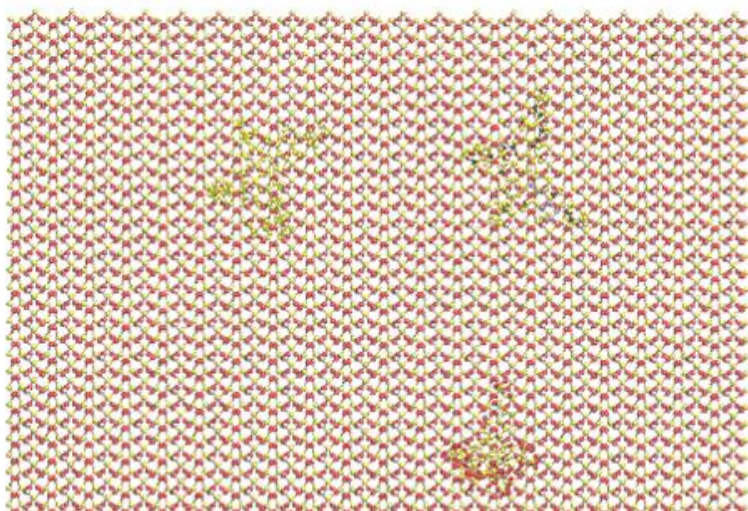


Figura 12: Sistema de las moléculas O_1 furano, N_1S_1 y S_1O_1 de asfaltenos sobre la superficie de grupos silanoles vecinales superficiales.

2.4 Conclusiones

En conclusión, la superficie con los grupos siloxano superficiales presenta muy poca afinidad con los asfaltenos, dado que ni en el caso del monómero, ni en el de los aglomerados de 3 y 5 asfaltenos, se presenta adsorción. Esto se debe a la estructura atómica y eléctrica de la capa más externa de la superficie con grupos siloxano, en la cual los átomos de oxígeno superficiales tienen una carga parcial negativa mayor que la de los oxígenos presentes en las estructuras silanol, lo que impide las interacciones del tipo π - π con la nube de electrones del núcleo aromático de los asfaltenos y las interacciones con los heteroátomos con carga negativa.

Sobre las superficies con grupos silanol, la mayor energía de adsorción se presentó con aglomerados de cinco asfaltenos, lo que indica una mayor estabilidad de las especies con

el aumento de la cantidad de asfaltenos adsorbidos. Esto se debe a la forma de aglomeración de las moléculas de asfaltano, pues el aglomerado puede adoptar una distribución donde sus núcleos aromáticos no se ubican de forma paralela, lo que superficialmente lleva a una la distribución electrónica y atómica diferente, que aumenta los sitios de contacto para las interacciones entre los heteroátomos y las cadenas alifáticas de los asfaltenos con los grupos silanol superficiales la superficie.

Acerca de la superficie con grupos silanol del tipo geminal, el aporte de las interacciones electrostáticas a la energía total de adsorción, resultó siempre mayor que el aporte de las interacciones del tipo Van der Waals. Debido a la distribución atómica de la superficie, esta no puede generar puentes de hidrogeno internos, lo que permite que las moléculas de asfaltano formen puentes de hidrógeno con los silanoles geminales superficiales sin la interferencia de la misma superficie.

Aunque la densidad superficial de grupos hidroxilo en las superficies geminal y vecinal es la misma, para aglomerados pequeños de asfaltenos (monómeros y trímeros), la energía de adsorción sobre la superficie vecinal resultó ser menor que sobre grupos geminales debido a los puentes de hidrógeno internos presentes en la superficie vecinal que hacen que se reduzca la fuerza efectiva de interacción con los asfaltenos.

Sobre la superficie con silanoles vecinales, el aporte de las contribuciones electrostáticas a la energía total de adsorción aumenta a medida que aumenta el tamaño de los agregados. Este comportamiento se puede atribuir al rompimiento de puentes de hidrógeno entre los grupos vecinales de la superficie producto de la distribución de los agregados, pues los aglomerados de mayor tamaño tienen una distribución con un mayor número de sitios efectivos de interacción, lo que genera interacciones electrostáticas más fuertes entre la superficie y los aglomerados de asfaltenos.

La presencia de más de un heteroátomo en la estructura de los asfaltenos incrementa la energía de adsorción total. Esta diferencia energética se da por el aporte de las fuerzas electrostáticas debido a la presencia del azufre, que tiene poca electronegatividad, conjugado con un átomo electronegativo como el oxígeno o el nitrógeno. Esta diferencia de cargas es mayor entre el oxígeno y el azufre, por esto la molécula S_1O_1 presenta mayor energía de adsorción que N_1S_1 . Sin embargo, la diferencia de cargas entre el nitrógeno y

2 Simulación molecular de la elución de asfaltenos depositados en superficies de
4 sílice

el oxígeno es pequeña, por lo tanto, la diferencia en las energías totales de adsorción de N_1S_1 y S_1O_1 es mínima.

3. Elución de asfaltenos depositados en superficies de sílice

En este capítulo se presenta un modelo basado en simulación molecular de la elución de asfaltenos adsorbidos en superficies de sílice. Con este modelo se busca determinar la capacidad elutrópica de los solventes tolueno y diclorometano. Para esto se utilizan los asfaltenos N_1S_1 y S_1O_1 del capítulo de adsorción y una superficie de cuarzo con silanoles del tipo vecinal. Con esto se pretende aportar al entendimiento de la capacidad de elución de aglomerados de asfaltenos con presencia de heteroátomos adsorbidos en superficies de sílice.

3.1 Modelo molecular

Con el fin de evaluar la capacidad de elución de los asfaltenos en dos solventes diferentes, se construyeron sistemas compuestos por trímeros de las moléculas N_1S_1 y S_1O_1 (presentadas en el capítulo anterior), adsorbidos sobre una superficie de cuarzo alfa con grupos silanol del tipo vecinal y en presencia de tolueno y diclorometano como solventes elutrópicos. El tolueno se utilizó ya que es el solvente típico para los asfaltenos, mientras que el diclorometano se escogió debido a que se ha reportado su capacidad de eludir asfaltenos adheridos a la sílice [20].

Para realizar las simulaciones, se construyó una superficie de $98 \times 108 \times 26$ Å, con una densidad de grupos hidroxilos sobre la superficie de 4,8 sitios OH/nm², compuesta en total por 18300 átomos. Sobre esta superficie se depositan los dos trímeros de cada tipo de molécula, con una separación mínima de 20 Å entre sí, en un plano ubicado a 30 Å, paralelo a la superficie. Posterior a esto, se adicionaron los solventes.

El diclorometano se construyó con una densidad de 1.33 g/cm^3 [70] a 1 atm de presión y 298 K de temperatura, en una celda de $98 \times 108 \times 56 \text{ \AA}$, que corresponde a 5796 moléculas. Para el tolueno se construyó una celda de $98 \times 108 \times 50 \text{ \AA}$, con una densidad de 0.87 g/cm^3 [70], también a 298 K y 1 atm, para un total de 2907 moléculas.

Las simulaciones se llevaron a cabo en un ensamble NVT (número de átomos (N), volumen (V) y temperatura (T) constantes), a una temperatura de 298 K, controlada con el termostato de Nosé-Hoover, usando el simulador Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator (LAMMPS). El tiempo de simulación fue de 10 ns, donde el tiempo de equilibración fue de 6 ns y el de producción de 4 ns, con un paso de tiempo de 1 fs y utilizando un radio de corte de 16 \AA tanto para las interacciones electrostáticas como para las de Van der Waals. En la superficie se utilizó el potencial de interacción molecular CLAYFF [69], mientras que para las moléculas de asfaltenos y los solventes se utilizó el potencial de interacción molecular CVFF [56].

Luego de la simulación se realizó el análisis de desplazamiento cuadrático medio (MSD), la energía de interacción entre cada trímero y la superficie, y las distancias entre los centros de masa de las moléculas que componen cada trímero del sistema. El MSD se calculó el usando la ec.4:

$$MSD(t) = \langle |r_i(t) - r_i(0)|^2 \rangle \quad (4)$$

Donde $r_i(t)$ y $r_i(0)$ son las posiciones de cada grupo i a un tiempo t y un tiempo 0, respectivamente.

3.2 Resultados

A continuación, se muestra los resultados de la elución con el tolueno. La nomenclatura que se utilizó consiste en una letra que indica el tipo de solvente, ya sea T , para el tolueno o D para el diclorometano, antepuesta a alguna de las moléculas utilizadas en el capítulo de adsorción, S_1O_1 y N_1S_1 . La energía de adsorción entre cada uno de los trímeros con la superficie de sílice durante la elución con tolueno se reporta en la figura 13.

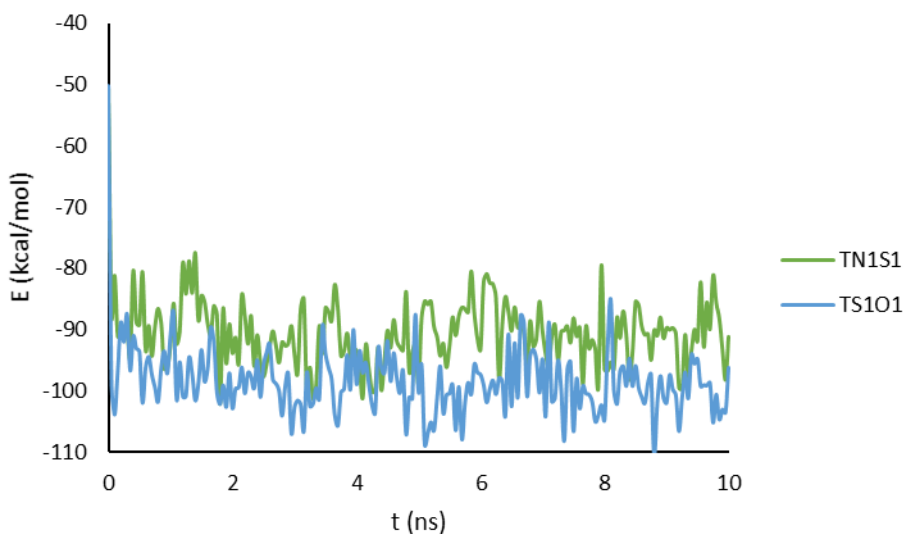


Figura 13. Energía potencial entre cada uno de los trómeros (TN_1S_1 y TS_1O_1) y la superficie de sílice en un medio de tolueno.

En general, la energía de adsorción de TN_1S_1 es menor que la de TS_1O_1 . En la figura 13 se encuentra que nuevamente es la molécula TS_1O_1 la que presenta las interacciones más fuertes con la superficie debido a la contribución de la diferencia de cargas a la energía electrostática. Sin embargo, la diferencia en la energía de adsorción entre ambas moléculas continúa siendo pequeña, en presencia de tolueno fue del 11%, por lo que aumentó un 4% respecto al vacío. Cabe resaltar, que la energía de adsorción disminuye respecto al vacío para ambos trómeros, como se observa al inicio de la gráfica, debido a que los trómeros y la superficie sufren una modificación en la forma como interactúan, pero sin dar lugar a la elución de los asfaltenos adsorbidos.

En la figura 14 se muestran los resultados del MSD para los trómeros TN_1S_1 y TS_1O_1 en el sistema con tolueno. Según los resultados, en los primeros 2 ns de simulación, las diferencias en el MSD entre los trómeros, en un ambiente de tolueno no son tan marcadas. Al finalizar la simulación, se encuentra que el trómero TN_1S_1 presentó la mayor movilidad (4.0 nm^2). Sin embargo, la diferencia en el MSD de ambos trómeros fue apenas 2 nm^2 . Además, dado que la mayor movilidad fue de 4.0 nm^2 se puede afirmar que debido a la poca movilidad los trómeros de asfaltenos no se eluden en tolueno.

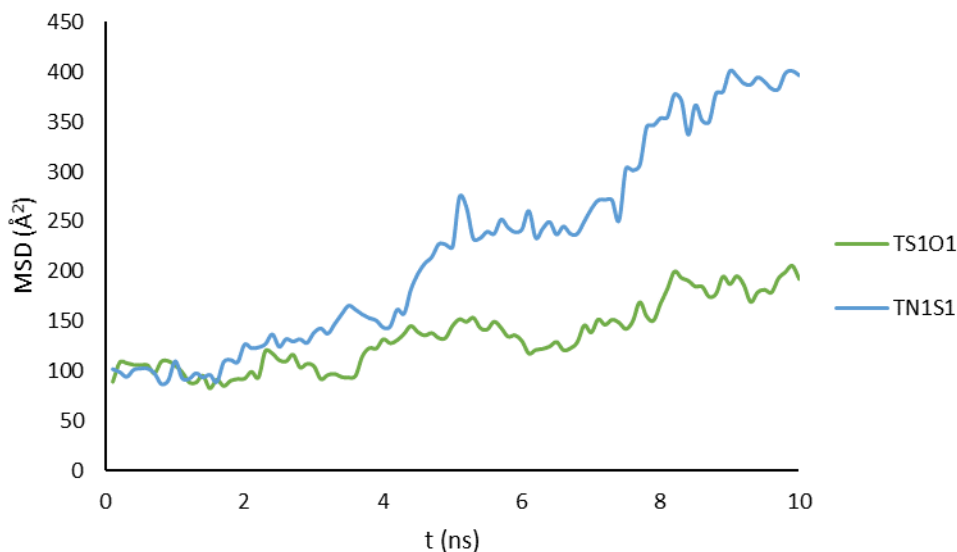


Figura 14. Desplazamiento medio cuadrático (MSD) de los trómeros de asfaltenos en presencia de tolueno.

En las figuras 15 y 16 se muestran las distancias entre los centros de masa (COM) de las moléculas que componen los trómeros TN_1S_1 y TS_1O_1 . Se evalúan las distancias entre los centros de masa de las tres moléculas, donde 2 es la molécula del centro del trómero y las moléculas 1 y 3 son las de los extremos.

En la figura 15 se muestra el comportamiento del trómero de la molécula N_1S_1 en un medio de tolueno (TN_1S_1). Se puede ver que las distancias entre los centros de masa de las moléculas del trómero son, la mayor parte del tiempo, menores a 5 Å, presentando un comportamiento oscilatorio entre, aproximadamente, 2 y 4 Å. Cabe resaltar que las distancias reportadas entre moléculas de asfalto en aglomerados presentes en el seno de una fase de tolueno (sin superficie), es de aproximadamente 4 Å. Lo que implica que el trómero de N_1S_1 presenta un leve aumento en el grado de compactación con respecto al esperado para un asfalto en el seno de tolueno. Es decir que la presencia del tolueno no genera una destrucción apreciable del agregado. Esto está en concordancia con una energía de adsorción mayor en presencia de solvente. Los resultados de distancia entre

COM indican que las moléculas de asfalteno no se separan apreciablemente en presencia del solvente, es decir el aglomerado permanece estable.

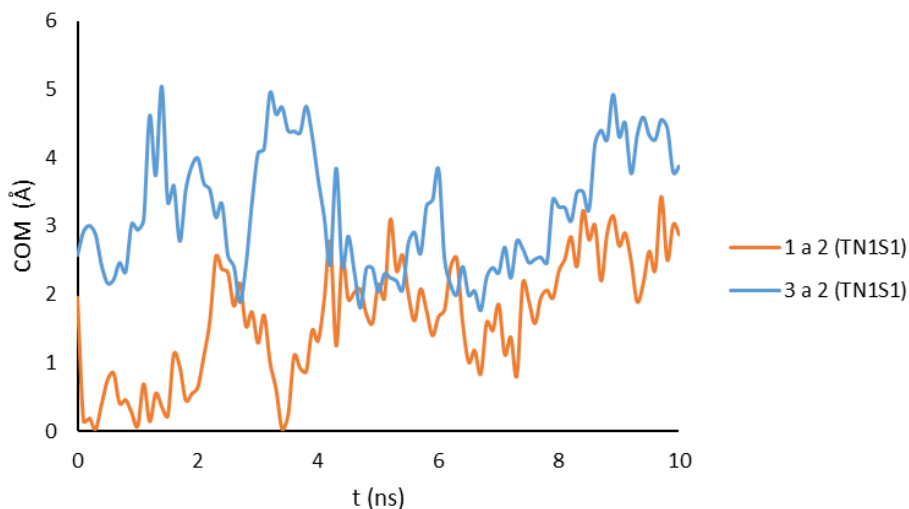


Figura 15. Distancia entre centros de masa de las moléculas del trímero TN_1S_1 en presencia de tolueno.

Las distancias entre centros de masa de las moléculas que componen el trímero TS_1O_1 en presencia de tolueno se muestran en la figura 15. En este caso, el trímero se disocia en un dímero y a una molécula que se aleja de este. Transcurren alrededor de 5 ns donde el trímero permaneció unido con distancias de menos de 4 Å entre los centros de masa. Finalmente, las moléculas se reorganizan y se estabilizan, con distancias entre centros de masa de menos de 2 Å para el dímero, mientras que la molécula separada se reubica a 8 Å del dímero.

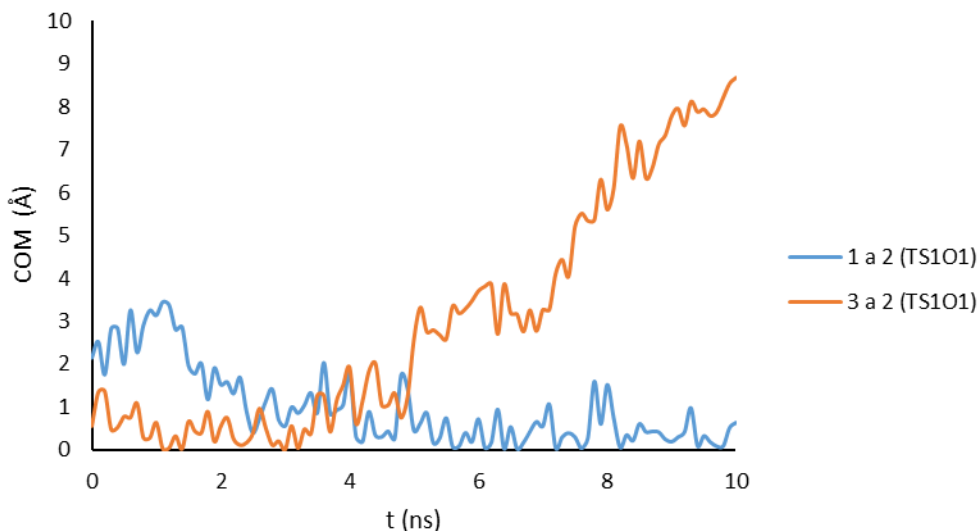


Figura 16. Distancia entre centros de masa de las moléculas del trímero TS_1O_1 en presencia de tolueno.

Se puede notar que la presencia de oxígeno en la estructura de los asfaltenos genera una tendencia a estabilizar los aglomerados como dímeros. Dado que, se disoció el trímero de asfaltenos para dar lugar a un dímero y a una molécula separada como forma más estable.

Tal como se observa en el desplazamiento de ambos trimeros en la figura 14, la movilidad que exhiben las moléculas corresponde a la redistribución de estos aglomerados en la superficie. En el del trímero TN_1S_1 la movilidad se da por el aumento de la distancia entre COM, y en TS_1O_1 se debe a la división del trímero en un dímero y una molécula apartada. Los resultados de la energía de adsorción en S_1O_1 muestran que hay mayor estabilidad en la adsorción del dímero y la molécula aislada que en la del trímero, en presencia de tolueno.

En la figura 17 se muestran las distancias de los centros de masa de los trimeros TN_1S_1 y TS_1O_1 con respecto al origen de la caja de simulación, durante los 10 ns de la simulación. Se puede ver el leve desplazamiento efectivo de los centros de masa (máximo 5 Å), que obedece a una reorganización y no a la elución de los aglomerados, debido a que en ninguno de los dos trimeros cambia apreciablemente la posición del centro de masa durante el curso de la simulación. Esto lo corroboran los valores relativamente bajos de MSD. Las interacciones tolueno-asfaltano no llegan a ser tan fuertes como las

interacciones entre las moléculas de asfaltenos y la superficie de cuarzo, debido a las interacciones entre los heteroátomos, la nube de electrones del centro aromático de los asfaltenos y los grupos silanol vecinales.

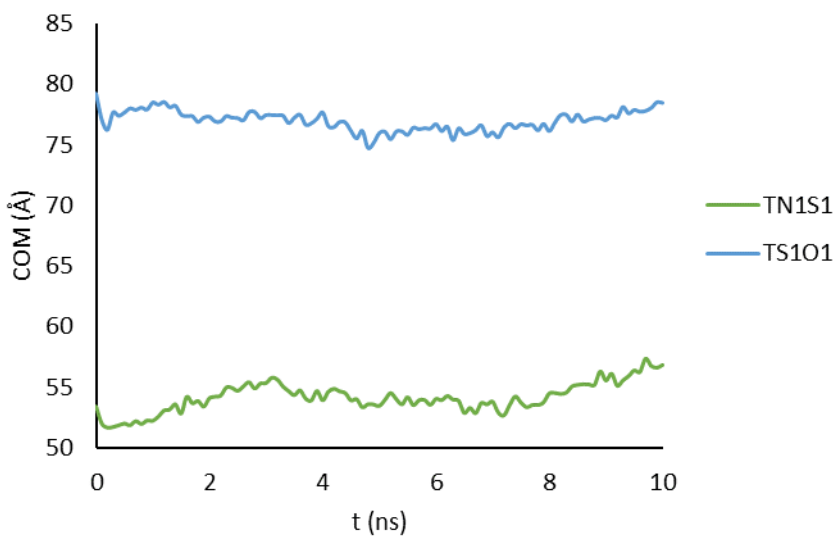


Figura 17. Distancia entre los centros de masa de los agregados y el origen de la caja de simulación para los trimeros TN_1S_1 y TS_1O_1 en presencia de tolueno.

A continuación se muestran los resultados de la elución de trimeros de las moléculas N_1S_1 y S_1O_1 con diclorometano (DN_1S_1 y DS_1O_1 , respectivamente). La energía de adsorción entre cada uno de los trimeros con la superficie de sílice durante la elución con diclorometano se reporta en la figura 18.

En general, al comparar la energía entre cada trímero y la superficie (figura 18), con las energías de adsorción de los trimeros en el vacío (ver capítulo 2), se observa una disminución de la energía de adsorción para el trímero con presencia de nitrógeno y azufre (DN_1S_1) como para el trímero con azufre y oxígeno (DS_1O_1) el valor de la energía de adsorción disminuye en un 46 y 6 % respecto del valor de la energía de adsorción en el vacío. Esto es producto de la afinidad con el solvente altamente polar.

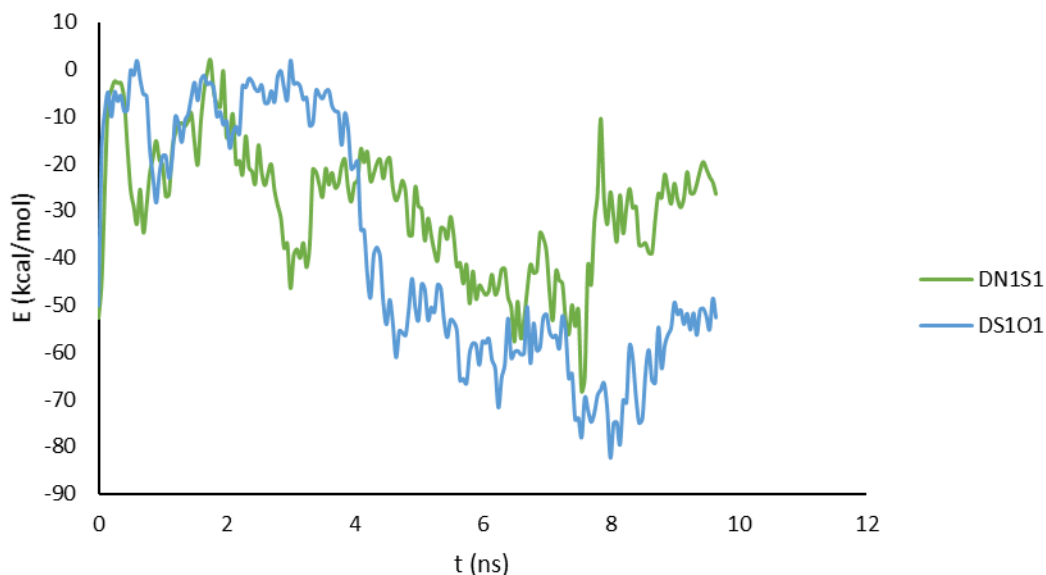


Figura 18. Energía potencial de cada uno de los trimeros (DN_1S_1 y DS_1O_1) y la superficie de sílice en presencia de diclorometano.

Los resultados de la figura 18 permiten observar que el trimer de la molécula de asfalto con nitrógeno (DN_1S_1) presenta una menor afinidad por la superficie en presencia de DCM, que la molécula con oxígeno (DS_1O_1). Acorde a los resultados con tolueno, donde la energía de adsorción del trimer S_1O_1 también fue mayor.

En la figura 19 se muestran los resultados de MSD para los dos trimeros del sistema en presencia de diclorometano. Se puede observar en el primer nano segundo de simulación que las diferencias en el desplazamiento medio cuadrático no son marcadas. Sin embargo, el MSD de DN_1S_1 es notablemente mayor al de DS_1O_1 luego de los primeros nanosegundos. Es hasta después de 9 ns que los trimeros de moléculas de asfaltenos reportan una movilidad de 15 y de 13 nm^2 para DN_1S_1 y DS_1O_1 , respectivamente. Esto corresponde a un aumento de por lo menos 9nm^2 en la movilidad de ambos trimeros, esto refleja que la movilidad en presencia de DCM aumenta considerablemente en comparación con su movilidad en el tolueno. El MSD y la disminución de la energía de adsorción (figuras 19 y 20) tanto en presencia de diclorometano, como en presencia de tolueno muestra que los trimeros de las moléculas N_1S_1 , con presencia de nitrógeno, exhibe menor movilidad

en los dos solventes evaluados debido a que sus interacciones con la superficie no son tan fuertes como S_1O_1 debido a la contribución de las fuerzas electrostáticas.

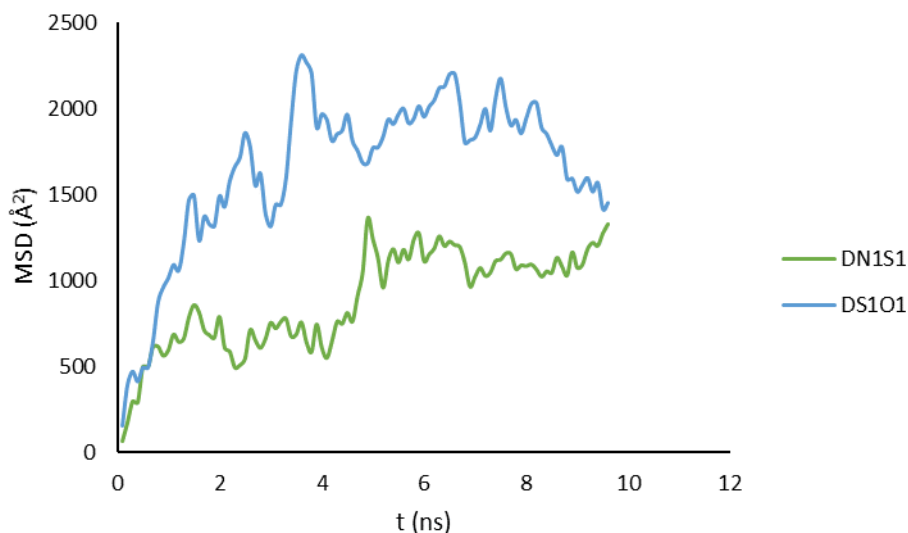


Figura 19. Desplazamiento medio cuadrático de los trómeros de asfaltenos en presencia de diclorometano.

En las figuras 20 y 21 se muestran las distancias entre los centros de masa de los trómeros de las moléculas DN_1S_1 y DS_1O_1 . Se evalúan las distancias entre los centros de masa de las tres moléculas, donde 2 es la molécula del centro del trómero y las moléculas 1 y 3 son las de los extremos.

En la figura 20 se muestra el comportamiento del trómero de la molécula N_1S_1 en un medio de diclorometano (DN_1S_1). Se puede ver que el trómero DN_1S_1 aumenta la distancia entre sus centros de masa, pero siempre se mantiene un promedio de 4 Å entre las distancias de los centros de masa, que es precisamente la distancia típica entre asfaltenos en aglomerados en presencia de tolueno. Se puede notar que la distancia entre centros de masa del aglomerado N_1S_1 solo aumenta en promedio 2 Å, tanto en con el tolueno como con el diclorometano. Además, el comportamiento es similar en presencia de tolueno y DCM, ya que el aglomerado permanece como un trómero en ambos casos.

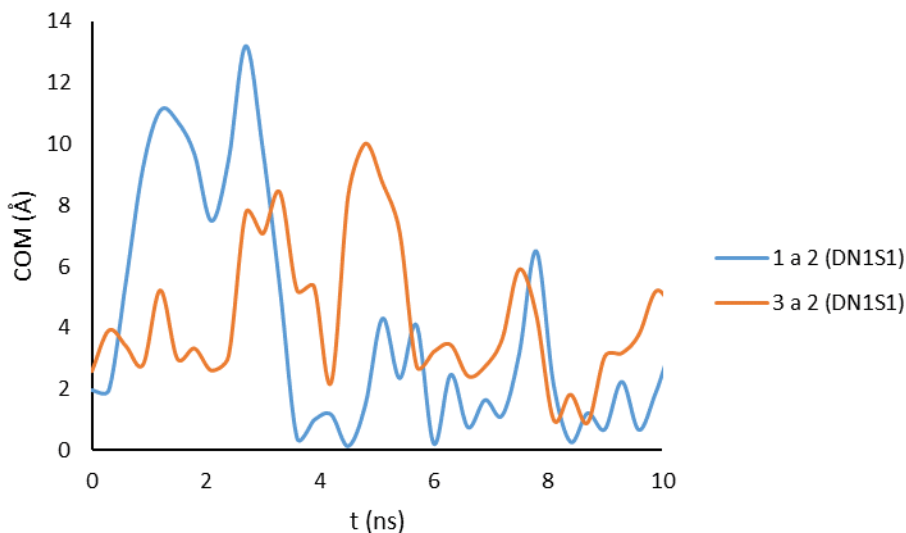


Figura 20. Distancia entre centros de masa de las moléculas del trímero DN_1S_1 en presencia de diclorometano.

Las distancias entre centros de masa de las moléculas que componen el trímero DS_1O_1 en presencia de diclorometano se muestran en la figura 21. En este caso, igual a lo ocurrido con DN_1S_1 , el trímero permaneció unido con distancias de alrededor de 4 Å entre los centros de masa. Es decir, no se compromete la aglomeración de trímero igual que en el caso del DS_1O_1 . Esta asociación se debe a la alta afinidad entre las moléculas de asfalto, ya que las dos moléculas propuestas presentan una diferencia de cargas significativa en comparación con O_1 furano, aumentando la energía electrostática. Además, las interacciones con el solvente diclorometano solo disminuyen la energía de adsorción entre el aglomerado y la superficie, sin comprometer la aglomeración de los asfaltenos debido a la magnitud de las fuerzas que contribuyen a la agregación de los asfaltenos.

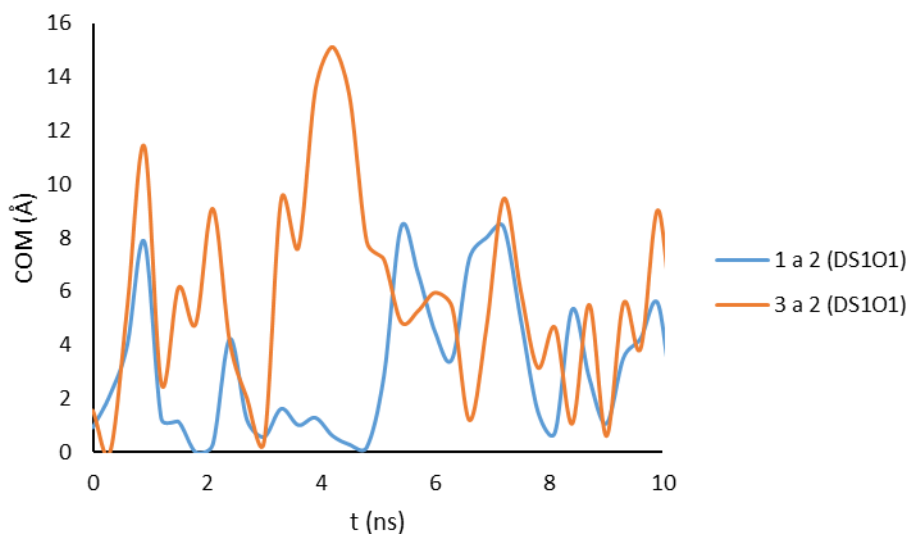


Figura 21. Distancia entre centros de masa de las moléculas del trímero DS_7O_1 en presencia de diclorometano.

En la figura 22 se muestran las distancias de los centros de masa de los trímeros DN_1S_1 y DS_7O_1 respecto al origen de la caja de simulación, durante los 10 ns de la simulación. En esta figura se puede apreciar el desplazamiento de los centros de masa de los trímeros que obedece a la elución. En esta figura también se aprecia como los trímeros se eluden de la superficie para luego ubicarse juntos, sin disolver los trímeros. Estos resultados son acordes con el desplazamiento medio cuadrático donde se observa que los asfaltenos en diclorometano presentan mayor movilidad que en tolueno. Esto se debe a que las interacciones diclorometano-asfalteno no llegan a ser tan fuertes como las interacciones asfalteno-asfalteno, sin embargo, la presencia de diclorometano si hace que la interacciones asfalteno-superficie se debiliten hasta dar lugar a la elución de los asfaltenos. Es decir que las interacciones con el solvente diclorometano solo disminuyen la energía de adsorción entre el aglomerado y la superficie sin comprometer la aglomeración de los asfaltenos.

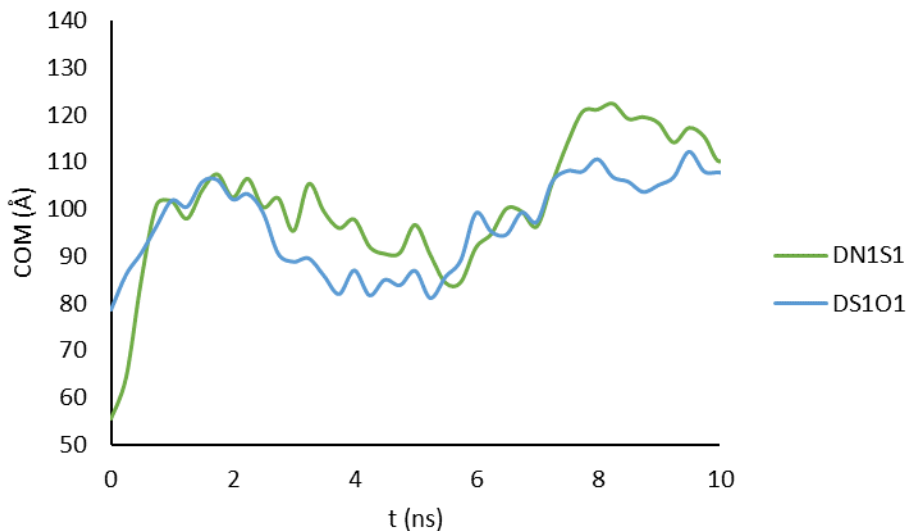


Figura 22. Distancia entre los centros de masa de los agregados y el origen de la caja de simulación para los trímeros DN_1S_1 y DS_1O_1 en presencia de diclorometano.

3.3 Conclusiones

La energía de adsorción de los trímeros de asfaltenos propuestos en la superficie de sílice vecinal aumentó en presencia de tolueno debido a la redistribución de los asfaltenos en la superficie (aumento de distancias entre centros de masa y modificación del trímero para dar lugar a un dímero y una molécula que se aleja de este) y su modificación en la forma de interactuar con esta. Mientras que, con diclorometano la energía de adsorción disminuyó dando lugar a la elución de los asfaltenos. Debido a la alta polaridad del diclorometano comparado con el tolueno.

En presencia de diclorometano, los centros de masa de los trímeros se desplazan desde las posiciones iniciales en la superficie hasta ubicarse próximos entre ellos y alejados de dicha superficie. En este caso, a diferencia del tolueno, los agregados dada la magnitud de su desplazamiento son eludidos mientras los trímeros solo sufren pequeñas variaciones en la distancia entre centros de masa. Es decir que los trímeros de asfaltenos son eludidos

y minimizan la energía juntándose para formar un gran aglomerado en presencia de diclorometano .

4. Conclusiones

La naturaleza de los grupos superficiales en la sílice (silanol y siloxano) está directamente relacionada con la energía de adsorción de moléculas de asfaltenos. En la superficie con grupos siloxano superficiales no se presentó adsorción, a diferencia de las superficies de grupos silanoles, donde la adsorción se dio tanto en el geminal como en el vecinal. Además, se encontró que para una misma superficie la energía de adsorción es afectada por la aglomeración de las partículas.

La magnitud de las interacciones electrostáticas entre la molécula de asfalteno con presencia de oxígeno y azufre y la superficie de sílice vecinal, hacen que la energía de adsorción sea mayor que la reportada para la molécula con nitrógeno y azufre, tanto en el vacío como en presencia de los solventes diclorometano y tolueno. Sin embargo, esta diferencia no fue tan significativa como para presentar diferencias en la elución de las dos moléculas en presencia de tolueno y diclorometano.

Las moléculas de asfaltenos propuestas no presentaron elución en presencia de tolueno, mientras que en presencia de diclorometano, hubo elución y posterior aglomeración de los trímeros sin perder su estructura. Por lo que se puede concluir que el diclorometano es un buen solvente para ser utilizado en asfaltenos adsorbidos en superficies de sílice.

5. Referencias

-
- [1] M. Mousavi, T. Abdollahi, F. Pahlavan, and E. H. Fini, "The influence of asphaltene-resin molecular interactions on the colloidal stability of crude oil," *Fuel*, vol. 183, pp. 262–271, 2016.
- [2] J. J. Adams, "Asphaltene adsorption, a literature review," *Energy and Fuels*, vol. 28, no. 5, pp. 2831–2856, 2014.
- [3] 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.
- [4] R. B. Teklebrhan, L. Ge, S. Bhattacharjee, Z. Xu, and J. Sjöblom, "Initial partition and aggregation of uncharged polyaromatic molecules at the oil-water interface: A molecular dynamics simulation study," *J. Phys. Chem. B*, vol. 118, no. 4, pp. 1040–1051, 2014.
- [5] M. Sedghi and L. Goual, "Molecular dynamics simulations of asphaltene dispersion by limonene and PVAc polymer during CO₂ flooding," *SPE Int. Form. Damage Control Symp. Proc.*, vol. 2016–Janua, 2016.
- [6] M. Zi, D. Chen, H. Ji, and G. Wu, "Effects of Asphaltenes on the Formation and Decomposition of Methane Hydrate: A Molecular Dynamics Study," *Energy and Fuels*, vol. 30, no. 7, pp. 5643–5650, 2016.
- [7] E. Rogel, C. Ovalles, J. Vien, and M. Moir, "Asphaltene characterization of paraffinic crude oils," *Fuel*, vol. 178, pp. 71–76, 2016.
- [8] M. Ebrahimi, S. A. Mousavi-Dehghani, B. Dabir, and A. Shahrabadi, "The effect of aromatic solvents on the onset and amount of asphaltene precipitation at reservoir conditions: Experimental and modeling studies," *J. Mol. Liq.*, vol. 223, pp. 119–127, 2016.
- [9] A. K. Ghosh, P. Chaudhuri, B. Kumar, and S. S. Panja, "Review on aggregation of asphaltene vis-a-vis spectroscopic studies," *Fuel*, vol. 185, pp. 541–554, 2016.
- [10] E. Buenrostro-Gonzalez, H. Groenzin, C. Lira-Galeana, and O. C. Mullins,

- “The overriding chemical principles that define asphaltenes,” *Energy and Fuels*, vol. 15, no. 4, pp. 972–978, 2001.
- [11] ASTM, “ASTM D6560, Standard Test Method for Determination of Asphaltenes (Heptane Insolubles) in Crude Petroleum and Petroleum Products,” pp. 14–19, 2012.
- [12] J. Wang and A. L. Ferguson, “Mesoscale Simulation of Asphaltene Aggregation,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 120, no. 32, pp. 8016–8035, 2016.
- [13] D. D. Li and M. L. Greenfield, “Chemical compositions of improved model asphalt systems for molecular simulations,” *Fuel*, vol. 115, pp. 347–356, 2014.
- [14] O. C. Mullins, “The Asphaltenes,” *Annu. Rev. Anal. Chem.*, vol. 4, no. 1, pp. 393–418, 2011.
- [15] J. Murgich, “Molecular Simulation and the Aggregation of the Heavy Fractions in Crude Oils,” *Mol. Simul.*, vol. 29, no. 6–7, pp. 451–461, 2003.
- [16] E. S. Boek, D. S. Yakovlev, and T. F. Headen, “Quantitative Molecular Representation of Asphaltenes and Molecular Dynamics Simulation of Their Aggregation Quantitative Molecular Representation of Asphaltenes and Molecular Dynamics Simulation of Their Aggregation †,” no. 4, pp. 1209–1219, 2009.
- [17] R. Skartlien, S. Simon, and J. Sjöblom, “A DPD study of asphaltene aggregation: The role of inhibitor and asphaltene structure in diffusion limited aggregation,” *J. Dispers. Sci. Technol.*, vol. 2691, no. May, p. 01932691.2016.1172972, 2016.
- [18] A. a. Herod, K. D. Bartle, and R. Kandiyoti, “Comment on a paper by Mullins, Martinez-Haya, and Marshall ‘Contrasting perspective on asphaltene molecular weight. This comment vs the overview of A. A. Herod, K. D. Bartle, and R. Kandiyoti,’” *Energy and Fuels*, vol. 22, no. 6, pp. 4312–4317, 2008.
- [19] J. Sjöblom, S. Simon, and Z. Xu, “Model molecules mimicking asphaltenes,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2015.

-
- [20] M. L. Chacón-Patiño, C. Blanco-Tirado, J. a. Orrego-Ruiz, A. Gómez-Escudero, and M. Y. Combariza, "High Resolution Mass Spectrometric View of Asphaltene–SiO₂ Interactions," *Energy & Fuels*, p. 150220161554003, 2015.
- [21] E. Durand, M. Clemancey, J.-M. Lancelin, J. Verstraete, D. Espinat, and A.-A. Quoineaud, "Effect of Chemical Composition on Asphaltenes Aggregation," *Energy & Fuels*, vol. 24, no. 2, pp. 1051–1062, 2010.
- [22] 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 and Fuels*, vol. 26, pp. 1828–1843, 2012.
- [23] S. Acevedo, O. Escobar, L. Echevarria, L. B. Gutiérrez, and B. Méndez, "Structural analysis of soluble and insoluble fractions of asphaltenes isolated using the PNP method. Relation between asphaltene structure and solubility," *Energy and Fuels*, vol. 18, no. 2, pp. 305–311, 2004.
- [24] S. Acevedo, A. Castro, J. G. Negrin, A. Fernández, G. Escobar, V. Piscitelli, F. Delolme, and G. Dessalces, "Relations between asphaltene structures and their physical and chemical properties: The rosary-type structure," *Energy and Fuels*, vol. 21, no. 4, pp. 2165–2175, 2007.
- [25] A. H. Alshareef, A. Scherer, X. Tan, K. Azyat, J. M. Stryker, R. R. Tykwinski, and M. R. Gray, "Formation of archipelago structures during thermal cracking implicates a chemical mechanism for the formation of petroleum asphaltenes," *Energy and Fuels*, vol. 25, no. 5, pp. 2130–2136, 2011.
- [26] O. C. Mullins, H. Sabbah, A. E. Pomerantz, L. Barre, a. B. Andrews, Y. Ruiz-Morales, F. Mostowfi, R. McFarlane, L. Goual, R. Lepkowicz, T. Cooper, J. Orbulescu, R. M. Leblanc, J. Edwards, R. N. Zare, J. Eyssautier, and L. Barré, "Advances in Asphaltene Science and the Yen – Mullins Model," *Energy & Fuels*, vol. 26, p. 3986–4003, 2012.
- [27] H. Sabbah, A. L. Morrow, A. E. Pomerantz, O. C. Mullins, X. Tan, M. R.

- Gray, K. Azyat, R. R. Tykwinski, and R. N. Zare, "Comparing laser desorption/Laser ionization mass spectra of asphaltenes and model compounds," *Energy and Fuels*, vol. 24, no. 6, pp. 3589–3594, 2010.
- [28] F. Pahlavan, M. Mousavi, and E. H. Fini, *Investigating molecular interactions and surface morphology of wax-doped asphaltenes*, vol. 18. 2016.
- [29] J.-P. Wauquier, *Petroleum Refining: Crude oil, petroleum products, process flowsheets, Volumen 1*. 1995.
- [30] S. Ilyin, M. Arinina, M. Polyakova, G. Bondarenko, I. Konstantinov, V. Kulichikhin, and A. Malkin, "Asphaltene in heavy crude oil: Designation, precipitation, solutions, and effects on viscosity," *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 147, pp. 211–217, 2016.
- [31] I. K. Yudin, G. L. Nikolaenko, E. E. Gorodetskii, V. I. Kosov, V. R. Melikyan, E. L. Markhashov, D. Frot, and Y. Briolant, "Mechanisms of asphaltene aggregation in toluene–heptane mixtures," *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 20, no. 3–4, pp. 297–301, 1998.
- [32] A. N. M. Carauta, J. C. G. Correia, and P. R. Seidl, "Computational Simulation of Asphaltene Aggregation," pp. 0–7, 2005.
- [33] K. Akbarzadeh, S. Ayatollahi, M. Moshfeghian, H. Alboudwarej, and H. W. Yarranton, "Estimation of SARA fraction properties with the SRK EOS," *J. Can. Pet. Technol.*, vol. 43, no. 9, pp. 31–39, 2004.
- [34] M. R. Gray, R. R. Tykwinski, J. M. Stryker, and X. Tan, "Supramolecular assembly model for aggregation of petroleum asphaltene," *Energy and Fuels*, vol. 25, no. 7, pp. 3125–3134, 2011.
- [35] O. Mullins and E. Sheu, *Structures and Dynamics of Asphaltene*. 1999.
- [36] J. Murgich, J. A. Abanero, and O. P. Strausz, "Molecular recognition in aggregates formed by asphaltene and resin molecules from the Athabasca oil sand," *Energy and Fuels*, vol. 13, no. 2, pp. 278–286, 1999.
- [37] S. Amjad-Iranagh, M. Rahmati, M. Haghi, M. Hoseinzadeh, and H. Modarress, "Asphaltene solubility in common solvents: A molecular dynamics simulation study," *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 93, no. 12, pp. 2222–

- 2232, 2015.
- [38] J. L. L. F. S. Costa, D. Simionesie, Z. J. Zhang, and P. A. Mulheran, "Aggregation of model asphaltenes: a molecular dynamics study," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 28, no. 39, p. 394002, 2016.
- [39] M. L. Greenfield, "Molecular modelling and simulation of asphaltenes and bituminous materials," *Int. J. Pavement Eng.*, vol. 12, no. 4, pp. 325–341, 2011.
- [40] C. Tang, J. Zhu, Z. Li, R. Zhu, Q. Zhou, J. Wei, H. He, and Q. Tao, "Surface chemistry and reactivity of SiO₂ polymorphs: A comparative study on α -quartz and α -cristobalite," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 355, pp. 1161–1167, 2015.
- [41] E. Papier, *Adsorption on silica surfaces*, vol. 90. 2000.
- [42] L. T. Zhuravlev, "Surface characterization of amorphous silica—a review of work from the former USSR," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 74, no. 1, pp. 71–90, 1993.
- [43] a Burneau, O. Barres, a Vidal, H. Balard, G. Ligner, and E. Papirer, "Comparative Study of the Surface Hydroxyl Groups of Fumed and Precipitated Silicas. 3. DRIFT Characterization of Grafted n-Hexadecyl Chains," *Langmuir*, vol. 6, no. 17, p. 1389, 1990.
- [44] H. Oberhammer and E. James, "Importance of (p-d).pi. Bonding in the Siloxane Bond," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 102, no. 17, pp. 7241–7244, 1980.
- [45] J. Sjöblom, S. Simon, and Z. Xu, "Model Molecules Mimicking asphaltenes," *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2015.
- [46] C. Franco, J. Giraldo, M. Ruiz, B. Rojano, and F. Crotés, "Kinetic and thermodynamic equilibrium of asphaltenes sorption onto formation rock: evaluation of the wash in the adsorptive properties.," *Dyna*, vol. 176, pp. 81–89, 2012.
- [47] L. Goual, M. Sedghi, X. Wang, and Z. Zhu, "Asphaltene aggregation and impact of alkylphenols," *Langmuir*, vol. 30, no. 19, pp. 5394–5403, 2014.
- [48] H. Groenzin and O. C. Mullins, "Asphaltene Molecular Size and Structure,"

- J. Phys. Chem. A*, vol. 103, pp. 11237–11245, 1999.
- [49] 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, 2014.
- [50] D. Molina V, U. N. Uribe, and J. Murgich, “Correlations between SARA fractions and physicochemical properties with ¹H NMR spectra of vacuum residues from Colombian crude oils,” *Fuel*, vol. 89, no. 1, pp. 185–192, 2010.
- [51] E. L. Nordgård, G. Sørland, and J. Sjöblom, “Behavior of asphaltene model compounds at W/O interfaces,” *Langmuir*, vol. 26, no. 4, pp. 2352–2360, 2010.
- [52] A. Natarajan, N. Kuznicki, D. Harbottle, J. Masliyah, H. Zeng, and Z. Xu, “Understanding mechanisms of asphaltene adsorption from organic solvent on mica,” *Langmuir*, vol. 30, no. 31, pp. 9370–7, 2014.
- [53] A. Restrepo, M. A. Ruiz Serna, N. Rendon, S. H. Lopera, and A. Rincon, “Practical Modelling of Asphaltene-Related Damage in Volatile-Oil Reservoirs,” in *SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference*, 2013.
- [54] A. E. Pomerantz, M. R. Hammond, A. L. Morrow, O. C. Mullins, and R. N. Zare, “Asphaltene molecular-mass distribution determined by two-step laser mass spectrometry,” *Energy and Fuels*, vol. 23, no. 3, pp. 1162–1168, 2009.
- [55] J. De León and B. A. Hoyos, “A stochastic method for asphaltene structure formulation from experimental data: Avoidance of implausible structures,” in *The Sixteenth International Conference on Petroleum Phase Behavior and Fouling. PetroPhase 2015 International Conference.*, 2015.
- [56] D. Agonists, “Consistent Valence Force-Field Parameterization of Bond Lengths and Angles with Quantum Chemical Ab Initio Methods Applied to Some Heterocyclic Dopamine,” vol. 19, no. 8, pp. 935–946.
- [57] J. Liu, Y. Zhao, and S. Ren, “Molecular dynamics simulation of self-aggregation of asphaltenes at an oil/water interface: Formation and

- destruction of the asphaltene protective film,” *Energy and Fuels*, vol. 29, no. 2, pp. 1233–1242, 2015.
- [58] H. Wang, E. Lin, and G. Xu, “Molecular dynamics simulation of asphalt-aggregate interface adhesion strength with moisture effect,” *Int. J. Pavement Eng.*, vol. 8436, no. December, pp. 1–10, 2015.
- [59] T. Karbowiak, M.-A. Saada, S. Rigolet, A. Ballandras, G. Weber, I. Bezverkhyy, M. Soulard, J. Patarin, and J.-P. Bellat, “New insights in the formation of silanol defects in silicalite-1 by water intrusion under high pressure.,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 12, no. 37, pp. 11454–11466, 2010.
- [60] C. Chen, J. Wan, W. Li, and Y. Song, “Water contact angles on quartz surfaces under supercritical CO₂ sequestration conditions: Experimental and molecular dynamics simulation studies,” *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 42, pp. 655–665, 2015.
- [61] T. Le, A. Striolo, and D. R. Cole, “Propane simulated in silica pores: Adsorption isotherms, molecular structure, and mobility,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 121, pp. 292–299, 2015.
- [62] M. Sarmadivaleh, A. Z. Al-Yaseri, and S. Iglauer, “Influence of temperature and pressure on quartz-water-CO₂ contact angle and CO₂-water interfacial tension,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 441, pp. 59–64, 2015.
- [63] T. Pernyeszi and I. Dékány, “Sorption and elution of asphaltenes from porous silica surfaces,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 194, pp. 25–39, 2001.
- [64] S. Iglauer, M. S. Mathew, and F. Bresme, “Molecular dynamics computations of brine-CO₂ interfacial tensions and brine-CO₂-quartz contact angles and their effects on structural and residual trapping mechanisms in carbon geo-sequestration,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 386, no. 1, pp. 405–414, 2012.
- [65] J. McCaughan, S. Iglauer, and F. Bresme, “Molecular dynamics simulation

- of water/CO₂-quartz interfacial properties: Application to subsurface gas injection,” *Energy Procedia*, vol. 37, pp. 5387–5402, 2013.
- [66] G. Javanbakht, M. Sedghi, W. Welch, and L. Goual, “Molecular Dynamics Simulations of CO₂/Water/Quartz Interfacial Properties: Impact of CO₂ Dissolution in Water.,” *Langmuir*, vol. 31, no. 21, pp. 5812–9, 2015.
- [67] O. Kroutil, Z. Chval, A. A. Skelton, and M. Předota, “Computer simulations of quartz (101)-water interface over a range of pH values,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 17, pp. 9274–9286, 2015.
- [68] X. Yang, Z. Xu, and C. Zhang, “Molecular dynamics simulation of dense carbon dioxide fluid on amorphous silica surfaces,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 297, no. 1, pp. 38–44, 2006.
- [69] A. A. Skelton, P. Fenter, J. D. Kubicki, D. J. Wesolowski, and P. T. Cummings, “Simulations of the quartz(1011)/water interface: A comparison of classical force fields, Ab initio molecular dynamics, and x-ray reflectivity experiments,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 5, pp. 2076–2088, 2011.
- [70] B. E. Poling, J. M. Prausnitz, and J. P. O’Connell, *The properties of gases & liquids*, vol. 1, no. 4. 1988.