

**PREDICCIÓN DE LA ESTABILIDAD DE LOS ASFALTENOS
MEDIANTE LA UTILIZACIÓN DEL ANÁLISIS SARA PARA
PETRÓLEOS PUROS**



**JUAN PABLO BONILLA MANRIQUE
YAMILETH MEDINA MAJÉ**

GRUPO DE INVESTIGACIÓN COMPORTAMIENTO DE FASES

**UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA
FACULTAD DE INGENIERÍA
PROGRAMA DE PETRÓLEOS
NEIVA HUILA
2010**

**PREDICCIÓN DE LA ESTABILIDAD DE LOS ASFALTENOS
MEDIANTE LA UTILIZACIÓN DEL ANÁLISIS SARA PARA
PETRÓLEOS PUROS**

**JUAN PABLO BONILLA MANRIQUE
YAMILETH MEDINA MAJÉ**

**Trabajo de Grado presentado como requisito para optar
Al título de Ingeniero de Petróleos**

**Director:
Ing. Jairo Antonio Sepúlveda Gaona, Msc
Facultad de Ingeniería, Universidad Surcolombiana.**

**UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA
FACULTAD DE INGENIERÍA
PROGRAMA DE PETRÓLEOS
NEIVA HUILA
2010**

Nota de aceptación

Jurados

Ing. Carmen Pinzón Torres

Ing. Ricardo Parra Pinzón

DEDICATORIA

*Detrás de cada línea de llegada, hay una de partida.
Detrás de cada logro, hay otro desafío.
Si extrañas lo que hacías, vuelve a hacerlo.
Sigue aunque todos esperen que abandones...*

*A mi madre María Manrique Maríz, por su esperanza, por su silenciosa pero invencible fuerza interna que me llevó al comienzo de este nuevo camino.
A Iv Cordero por su amistad incondicional, apoyo, compañía, paciencia y por su vehemencia en momentos de declive y cansancio.
A la memoria de mi padre. Padre, mi corazón está contigo aunque juegue a seguir la letanía...*

“ Si oyes una voz dentro de ti diciéndote 'no sabes pintar', pinta!, faltaría más., y la voz se callará”.

Vincent Van Gogh

Juan Pablo Bonilla Manrique

Primero y antes que nada, dar gracias a Dios, por estar conmigo en cada paso que doy, por fortalecer mi corazón e iluminar mi mente y por haber puesto en mi camino a aquellas personas que han sido mi soporte y compañía durante todo el periodo de estudio.

Con todo mi amor y cariño quiero dedicar mi trabajo de grado a mi familia que es mi fuerza para levantarme cada mañana y la razón de mi existir: A mi madre Luz Marina Majé Vargas, a mi hijo Christian David, a mi hermanita Jacke, y a ti amor, aunque ya no estés para compartirlo conmigo... los Amo por siempre!

Yamileth Medina Majé

AGRADECIMIENTOS

En la realización y culminación de éste trabajo han participado, de diversas formas, muchas personas, a todas ellas nuestro eterno sentimiento de gratitud. Con especial mención:

En primer lugar a nuestras familias, sin su paciencia, sin su apoyo y sin su comprensión hubiera sido imposible alcanzar éste objetivo.

A la Universidad Surcolombiana, al programa de Ingeniería de Petróleos y a sus profesores por la formación técnica e integral que nos brindaron.

Especial agradecimiento a nuestro director Ing. Jairo Antonio Sepúlveda Gaona, por su apoyo incondicional en la gestión para el desarrollo de este proyecto, por la oportunidad brindada, sus brillantes ideas, su tiempo, motivación e invaluable aportes.

Al Ing. Jimmy Castillo de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela (UCV) por su confianza, orientación y suministro de información de gran valor para la investigación.

Al ingeniero Javier Andrés Martínez y a Jhon Hader Morales por su amistad y apoyo durante la realización de este proyecto.

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN

RESUMEN

1.	DEFINICIÓN DE LOS ASFALTENOS.....	5
2	CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LOS ASFALTENOS.....	8
2.1	AGREGACIÓN Y DEPOSITACIÓN DE ASFALTENOS.....	8
2.2	ESTRUCTURA MOLECULAR DE LOS ASFALTENOS.....	11
2.3	ESTRUCTURA MOLECULAR DE LOS MALTENOS.....	16
2.3.1	Hidrocarburos Saturados.....	16
2.3.2	Hidrocarburos Aromáticos.....	17
2.3.3	Resinas.....	17
2.4	MODELO DE PRECIPITACIÓN DE ASFALTENOS.....	18
2.4.1	Modelo termodinámico continuo.....	18
2.4.2	Modelo termodinámico coloidal.....	20
2.5	FACTORES QUE PRODUCEN LA PRECIPITACIÓN DE ASFALTENOS.....	21
2.5.1	Factores Termodinámicos.....	21
2.5.2	Factores Químicos.....	22
2.5.3	Factores eléctricos.....	23
2.5.4	Factores mecánicos.....	24
2.5.5	Otros Factores.....	24
2.6	MECANISMOS DE DEPOSITACIÓN.....	24
2.6.1	Efecto de la polidispersidad.....	24
2.6.2	Efecto estérico coloidal.....	25
2.6.3	Efecto de agregación.....	26
2.6.4	Efecto electrocinético.....	26
3	CARACTERIZACIÓN DEL PETRÓLEO MUERTO.....	27
3.1	PRUEBAS DE ESTABILIDAD DE LOS ASFALTENOS EN EL PETRÓLEO MUERTO.....	27
3.1.1	Análisis SARA.....	28
3.1.2	CII (Coloidal Instability Index).....	32
3.1.3	STANKIEWICZ PLOT.....	33
3.2	DETERMINACIÓN DEL INICIO DE LA PRECIPITACIÓN.....	34
3.2.1	Microscopía óptica.....	34
3.2.2	Viscosidad cinemática.....	34
3.2.3	Espectroscopía de impedancia.....	35
3.2.4	Refractómetro de fibra óptica.....	35
3.3	PROBLEMÁTICA DE LOS ASFALTENOS.....	35
4	PREDICCIÓN DE LA ESTABILIDAD DE LOS ASFALTENOS BASADOS EN PARÁMETROS FÍSICO-QUÍMICOS.....	38
4.1	RELACIÓN ENTRE LOS PARÁMETROS FÍSICOQUÍMICOS.....	40
4.2	ANÁLISIS CUALITATIVO- CUANTITATIVO.....	54

4.3	STABILITY CROSS-PLOT (SCP).....	64
4.4	DETERMINACIÓN DE LA ESTABILIDAD DE LOS ASFALTENOS PARA PETRÓLEOS PUROS USANDO EL STABILITY CROSS-PLOT	70
4.4.1	Determinación de la estabilidad para las muestras de petróleos Brasileños.....	70
4.4.2	Determinación de la estabilidad para las muestras de petróleos Venezolanos.....	72
4.4.3	DETERMINACIÓN DE LA ESTABILIDAD PARA LAS MUESTRAS DE PETRÓLEOS COLOMBIANOS.....	74
5	COMPARACIÓN CON OTROS MÉTODOS PARA DETERMINAR LA ESTABILIDAD DE LOS ASFALTENOS	77
5.1.	CII	77
5.1.1	Petróleos Brasileños	77
5.1.2	Petróleos Venezolanos	78
5.1.3	Petróleos Colombianos.....	78
5.2	STANKIEWICZ PLOT	79
6	RESULTADOS.....	82
7	DETERMINACIÓN DE LA ESTABILIDAD PARA MUESTRAS DE PETRÓLEOS MEXICANOS.	84
7.1	METODO CII PARA PETRÓLEOS MEXICANOS	84
7.2	MÉTODO STANKIEWICZ PLOT PARA PETRÓLEOS MEXICANOS	85
7.3	METODO SCP PARA CRUDOS MEXICANOS	87
7.4	RESULTADOS PARA CRUDOS MEXICANOS	88
8	ANÁLISIS DE RESULTADOS	90
9	CONCLUSIONES	93
10	RECOMENDACIONES	95
	BIBLIOGRAFIA	
	ANEXOS	

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Composición elemental de varios asfaltenos	7
Tabla 2. Crudos Brasileños. Propiedades de los petróleos puros. D – Densidad (°API), S - Saturados, Ar – Aromáticos, R – Resinas, A – Asfaltenos, IP – inicio de la precipitación.....	38
Tabla 3. Crudos Venezolanos. Propiedades de los petróleos puros. D – Densidad (°API), S - Saturados, Ar – Aromáticos, R – Resinas, A – Asfaltenos, IP – inicio de la precipitación.....	39
Tabla 4. Crudos Colombianos. Propiedades de los petróleos puros. S - Saturados, Ar – Aromáticos, R – Resinas, A – Asfaltenos.....	40
Tabla 5. Relación entre los parámetros físico-químicos.....	41
Tabla 6. Determinación de la estabilidad mediante el Análisis Cualitativo-Cuantitativo (ACC).....	63
Tabla 7. Tabla Anova	66
Tabla 8. Análisis de Varianza	66
Tabla 9. Determinación de la estabilidad para crudos brasileños por el método SCP	71
Tabla 10. Determinación de la estabilidad para crudos Venezolanos por el método SCP	73
Tabla 11. Determinación de la estabilidad para crudos Colombianos por el método SCP	75
Tabla 12. Determinación de la estabilidad para crudos Brasileños por el método CII	77
Tabla 13. Determinación de la estabilidad para crudos venezolanos por el método CII	78
Tabla 14. Determinación de la estabilidad para crudos Colombianos por el método CII	78
Tabla 15. Determinación de la estabilidad por el método STANKIEWICZ PLOT	80
Tabla 16. Estabilidad de los asfaltenos para 45 muestras de crudos por los métodos ACC, SCP, CII y STANKIEWICZ PLOT.	82
Tabla 17. Determinación de la estabilidad para petróleos Mexicanos por el método CII.	84
Tabla 18. Determinación de la estabilidad para petróleos Mexicanos por el método STANKIEWICZ PLOT.....	85
Tabla 19. Determinación de la estabilidad para petróleos Mexicanos.....	88
Tabla 20. Porcentaje de confiabilidad de cada uno de los métodos para determinar la estabilidad de los asfaltenos en el petróleo.....	90
Tabla 21. Determinación de la estabilidad promedio	91

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Ejemplo de la apariencia de asfaltenos separado de un crudo con un exceso de (a) n-pentano (n-C5) y (b) (n-heptano).....	5
Figura 2. "Diagrama de long" los asfaltenos en el crudo presentan una cantidad alta en peso molecular, polaridad y aromaticidad.	6
Figura 3. Modelo estructural de una micela de un petróleo crudo.	9
Figura 4. Fenómeno de agregación de asfaltenos.	10
Figura 5. Técnicas utilizadas para medir el peso molecular y el tamaño molecular de los asfaltenos	12
Figura 6. Moléculas de Asfaltenos	13
Figura 7. Estructura química hipotética de un asfalteno	14
Figura 8. Metaloporfirinas presentes en los asfaltenos.....	14
Figura 9. Comportamiento de la aglomeración de los asfaltenos con el incremento de la concentración	15
Figura 10. Cadena n- e iso-parafina y ciclo parafina.....	16
Figura 11. Moléculas de metano, pentano y heptano.	17
Figura 12a. Moléculas de aromáticos	17
Figura 12b. Benceno, el aromático más simple.	17
Figura 13. Molécula de resina.....	18
Figura 14. Representación del modelo termodinámico continuo.....	19
Figura 15. Representación del modelo termodinámico coloidal.	20
Figura 16. Composición del petróleo a nivel microscópico.....	25
Fig 17. Fenómeno de agregación coloidal debido al incremento en la concentración de un solvente aromático	25
Fig 18. Floculación y precipitación de asfaltenos debido a la adición de un solvente parafínico	25
Figura 19. Fenómeno estérico coloidal debido al incremento en la concentración de parafinas	25
Figura 20. Migración de resinas de la superficie de los asfaltenos debido a la diferencia del potencial químico.....	26
Figura 21. Floculación y precipitación de asfaltenos.	26
Figura 22. Depositación electrocinética	26
Figura 23. El análisis SARA fracciona el petróleo en saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos	29
Figura 24. Aparato Soxhlet	30
Figura 25. Esquema de la cromatografía líquida para la separación de los maltenos en el petróleo des-asfaltados utilizando una columna de sílice.....	31
Figura 26. Fracciones destiladas.	31
Figura 27. Rangos para la determinación de la estabilidad de los asfaltenos según el CII.	33
Figura 28. Stankiewicz Plot	33

Figura 29. Problemas ocasionados por la precipitación y depositación de los asfaltenos36

Figura 30. Rangos para la determinación de la estabilidad de los asfaltenos basándose en el análisis Cualitativo-Cuantitativo.63

LISTA DE GRÁFICAS

Gráfica 1a. Saturados vs muestra para crudos Brasileños.....	42
Gráfica 1b. Saturados vs muestra para crudos Venezolanos	42
Gráfica 1c. Saturados vs muestra para crudos Colombianos	43
Gráfica 2a. Inicio de la Precipitación para crudos Brasileños.....	44
Gráfica 2b. Inicio de la Precipitación para crudos Venezolanos.....	44
Gráfica 3a. Aromáticos vs muestra para crudos Brasileños.....	44
Gráfica 3b. Aromáticos vs muestra para crudos Venezolanos.....	44
Gráfica 3c. Aromáticos vs muestra para crudos Colombianos.....	44
Gráfica 4a. Resinas vs muestra para crudos Brasileños	45
Gráfica 4b. Resinas vs muestra para crudos Venezolanos.....	45
Gráfica 4c. Resinas vs muestra para crudos Colombianos	45
Gráfica 5a. Asfaltenos vs muestra para crudos Brasileños	46
Gráfica 5b. Asfaltenos vs muestra para crudos Venezolanos	46
Gráfica 5c. Asfaltenos vs muestra para crudos Colombianos	46
Gráfica 6a. Resinas/Asfaltenos vs muestra para crudos Brasileños.....	47
Gráfica 6b. Resinas/Asfaltenos vs muestra para crudos Venezolanos.....	47
Gráfica 6c. Resinas/Asfaltenos vs muestra para crudos Colombianos	48
Gráfica 7a. Saturados/Asfaltenos vs muestra para crudos Brasileños	49
Gráfica 7b. Saturados/Asfaltenos vs muestra para crudos Venezolanos	49
Gráfica 7c. Saturados/Asfaltenos vs muestra para crudos Colombianos	49
Gráfica 8a. Aromáticos/Asfaltenos vs muestra para crudos Brasileños.....	49
Gráfica 8b. Aromáticos/Asfaltenos vs muestra para crudos Venezolanos	49
Gráfica 8c. Aromáticos/Asfaltenos vs muestra para crudos Colombianos	50
Gráfica 9a. (Resinas*Aromáticos)/(Saturados*Asfaltenos) vs muestra para crudos Brasileños	50
Gráfica 9b. (Resina*Aromático)/(Saturado*Asfaltenos) vs muestra para crudos Venezolanos.....	50
Gráfica 9c. (Resinas*Aromáticos)/(Saturados*Asfaltenos)	50
Vs muestra para crudos Colombianos	50
Gráfica 10a. (Saturados*Aromáticos)/ Asfaltenos vs muestra para crudos Brasileños.....	51
Gráfica 10b. (Saturados*Aromáticos)/ Asfaltenos vs muestra para crudos Venezolanos.....	51
Gráfica 10c. (Saturados*Aromáticos)/Asfaltenos.....	51
Vs muestra para crudos Colombianos	51
Gráfica 11a. Saturados/Aromáticos vs muestra para crudos Brasileños	51
Gráfica 11b. Saturados / Aromáticos vs muestra para Venezolanos.....	51
Gráfica 11c. Saturados /Aromáticos	52
Vs muestra para crudos Colombianos	52

Gráfica 12a. Aromaticos/(saturados*asfaltenos) vs muestra para crudos Brasileños.....	53
Gráfica 12b Aromaticos/(saturados*asfaltenos) vs muestra para crudos Venezolanos.....	53
Gráfica 12c. Aromáticos/(saturados*asfaltenos) vs muestra para crudos Colombianos.....	53
Gráfica 13a. Resinas*(Aromáticos/ Saturados) vs muestra para crudos Brasileños.....	54
Gráfica 13b. Resinas*(Aromáticos/ Saturados) vs muestra para crudos Venezolanos.....	54
Gráfica 13c. Resinas*(Aromáticos/ Saturados) Vs muestra para crudos Colombianos	54
Gráfica 14a. ACC. Resinas/Asfaltenos vs muestra para crudos Brasileños	55
Gráfica 14b. ACC. Resinas/Asfaltenos para crudos Venezolanos.....	56
Gráfica 14c. ACC. Resinas/Asfaltenos para crudos Colombianos.....	57
Gráfica 15a. ACC. Saturados/Asfaltenos para crudos Brasileños.....	57
Gráfica 15c. ACC. Saturados/Asfaltenos para crudos Colombianos	58
Gráfica 16a. ACC. Aromáticos/Asfaltenos para crudos Brasileños.....	58
Gráfica 16b. ACC. Aromáticos/Asfaltenos para crudos Venezolanos.....	59
Gráfica 16c. ACC. Aromáticos/Asfaltenos para crudos Colombianos.....	59
Gráfica 17a. ACC. (Resinas*Aromáticos) /(Saturados*Asfaltenos) vs muestra para crudos Brasileños	59
Gráfica 17b. ACC. (Resinas*Aromáticos) /(Saturados*Asfaltenos) vs muestra para crudos Venezolanos	60
Gráfica 17c. ACC. (Resinas*Aromáticos) /(Saturados*Asfaltenos) vs muestra para crudos Colombianos.....	60
Gráfica 18a. ACC. (Saturados*Aromáticos) / Asfaltenos vs muestra para crudos Brasileños.....	60
Gráfica 18b. ACC. (Saturados*Aromáticos) / Asfaltenos vs muestra para crudos Venezolanos.....	61
Gráfica 18c. ACC. (Saturados*Aromáticos) / Asfaltenos vs muestra para crudos Colombianos.....	61
Gráfica 19a. ACC. Aromáticos/ (Saturados * Asfaltenos) vs muestra para crudos Brasileños.....	61
Gráfica 19b. ACC. Aromáticos/ (Saturados * Asfaltenos) vs muestra para crudos Venezolanos.....	62
Gráfica 19c. ACC. Aromáticos/ (Saturados * Asfaltenos) vs muestra para crudos Colombianos.....	62
Gráfica 20. Comparación de varias transformaciones de potencia. (Resinas/Asfaltenos) / (Saturados /Aromáticos) Vs (Aromáticos/Asfaltenos).	65
Gráfica 21. Potencia BOX-COX (Resinas/Asfaltenos) / (Saturados /Aromáticos) Vs (Aromáticos/Asfaltenos).	66

Gráfica 22. SCP 1. [(Resinas/Asfaltenos) / (Saturados /Aromáticos)] Vs [Aromáticos/Asfaltenos].....	68
Gráfica 23. SCP 2. [(Resinas/Asfaltenos) / (Saturados /Aromáticos)] Vs (Resinas/Asfaltenos).....	68
Gráfica 24.SCP 3. (Saturados /Aromáticos) Vs (Resinas/Asfaltenos).....	69
Gráfica 25. SCP 4. [(Resinas/Asfaltenos) / (Saturados /Aromáticos)] Vs (Aromáticos/Saturados*Asfaltenos)	69
Gráfica 26. SCP 1. Petróleos Brasileiros.....	70
Gráfica 27. SCP 2. Petróleos Brasileiros.....	70
Gráfica 28. SCP 3. Petróleos Brasileiros.....	71
Gráfica 29. SCP 4. Petróleos Brasileiros.....	71
Gráfica 30. SCP1. Petróleos Venezolanos.....	72
Gráfica 31. SCP 2. Petróleos Venezolanos.....	72
Gráfica 32. SCP 3. Petróleos Venezolanos.....	73
Gráfica 33. SCP 4. Petróleos Venezolanos.....	73
Gráfica 34. SCP1. Petróleos Colombianos.	74
Gráfica 35. SCP 2. Petróleos Colombianos	74
Gráfica 36. SCP 3. Petróleos Colombianos	75
Gráfica 37. SCP 4. Petróleos Colombianos	75
Gráfica 38. CII. Petróleos Brasileiros.....	77
Gráfica 39. CII. Petróleos Venezolanos.....	78
Gráfica 40. CII. Petróleos Colombianos.	79
Gráfica 41. Stankiewics plot para crudos Brasileiros, Venezolanos y Colombianos.	80
Gráfica 42. CII. Petróleos Mexicanos.....	85
Gráfica 43. STANKIEWICZ PLOT. Petróleos Mexicanos	86
Gráfica 44. SCP 1. Petróleos Mexicanos.....	87
Gráfica 45. SCP 2. Petróleos Mexicanos.....	87
Gráfica 46. SCP 3. Petróleos Mexicanos.....	87
Gráfica 47. SCP 4. Petróleos Mexicanos.....	88

INTRODUCCIÓN

El petróleo en su estado natural es una mezcla de compuestos orgánicos de estructura variada y de pesos moleculares diferentes, lo cual lleva al diseño de métodos de análisis y procesamiento acorde con la complejidad del crudo y considerando los productos que se desea obtener. En general, es posible agrupar los constituyentes del petróleo en cuatro grupos orgánicos bien definidos, a saber: a) Saturados, b) Aromáticos, c) Resinas y d) Asfaltenos; este conjunto es conocido como SARA. El estudio de la fracción pesada del crudo (asfaltenos) se ha incrementado en los últimos años debido a los problemas que estos representan.

A pesar de la diversidad de criterios que se adoptan al definir los asfaltenos, se ha llegado a un consenso al catalogarlos como la fracción de crudo soluble en tolueno (ó benceno) e insoluble en un exceso de n-alcano (pentano o heptano). Los asfaltenos están constituidos principalmente por anillos aromáticos ligados con cadenas alquílicas y cicloalcanos, además de compuestos heterocíclicos que poseen N, S y O. Estudios recientes muestran que la relación C/H en los asfaltenos está por el orden de 1:1.1, así mismo aproximadamente el 40% del carbono presente, es aromático.

Los asfaltenos por ser los componentes más pesados del petróleo, bajo ciertas condiciones desfavorables de presión, temperatura, composición química y la tasa de corte, se precipitan afectando de manera negativa la recuperación de petróleo. Los depósitos de asfaltenos se acumulan entre los poros obstruyendo el paso de los fluidos y alteran propiedades como la porosidad y permeabilidad. La humectabilidad de la roca se modifica cuando los asfaltenos se adhieren en su superficie mineral y se cambia su preferencia a ser humectado por el agua. También la precipitación de asfaltenos causa un incremento en la viscosidad del crudo por formación de emulsiones entre el agua y petróleo. El mencionado conjunto de fenómenos se conoce como daño de formación por depositación de asfaltenos, pero más allá de los problemas en el medio poroso del yacimiento, estas partículas también afectan las facilidades de superficie y líneas de transporte y por lo tanto el proceso de producción de hidrocarburos.

La depositación de asfaltenos puede ocurrir una vez que se haya generado su floculación en el crudo. La despresurización del petróleo ha sido reconocida como la principal causa de la floculación de asfaltenos. La segunda causa ocurre cuando se usan solventes como gas natural y CO₂ para desplazar aceite en métodos de recobro mejorado donde se alteran la composición y el

pH del crudo. Otras causas incluyen el agotamiento primario, los tratamientos de acidificación y la producción mezclada de fluidos incompatibles entre sí. Los asfaltenos pueden acumularse en muchos lugares a lo largo del sistema de producción, desde el interior de la formación hasta las bombas, la tubería de producción, los cabezales de los pozos, las válvulas de seguridad, las líneas de flujo y las instalaciones de superficie.

Los análisis de laboratorio y las operaciones de intervención en campos petroleros ayudan a los productores a evitar o remediar la depositación de asfaltenos. La nueva ciencia está descubriendo formas de utilizar estos compuestos de hidrocarburos enigmáticos para comprender mejor la arquitectura de los yacimientos.

El análisis SARA, es una herramienta importante en cuanto a la caracterización de las fracciones más pesadas del crudo; se basa en la diferencia de solubilidad, polaridad y peso molecular de los constituyentes presentes en el petróleo. En el fraccionamiento SARA, los asfaltenos se separan de otros componentes de los hidrocarburos mediante el agregado de un n-alcano, tal como n-heptano o n-pentano.

El análisis SARA y otros análisis fueron utilizados para establecer una analogía que predice con un grado de exactitud muy alto la estabilidad de los asfaltenos en el crudo.

La predicción temprana de la estabilidad de asfaltenos en el crudo mediante la utilización del análisis SARA, es una herramienta que no requiere otras pruebas de laboratorio como el índice de precipitación o el índice de inestabilidad coloidal, mediante la cual se puede tomar decisiones concretas de la implementación de métodos de prevención y manejo apropiados que impidan en gran medida la precipitación de estas partículas y por ende reduzcan las múltiples dificultades que se presentan en los diferentes procesos de producción, transporte, tratamiento y refinación.

TITULO

PREDICCIÓN DE LA ESTABILIDAD DE LOS ASFALTENOS MEDIANTE LA UTILIZACIÓN DEL ANÁLISIS SARA PARA PETRÓLEOS PUROS.

AUTORES

JUAN PABLO BONILLA MANRIQUE

YAMILETH MEDINA MAJÉ

PALABRAS CLAVES

Asfaltenos, precipitación de asfaltenos, análisis SARA, estabilidad de los asfaltenos, análisis cualitativo cuantitativo, STABILITY CROSS-PLOT.

RESUMEN

Los asfaltenos son la fracción más pesada del crudo; la depositación de estas partículas representa un problema muy complejo para la industria petrolera, ya que la cadena productiva de los hidrocarburos se ve afectada desde sus inicios, alterando las propiedades de la roca contenedora, hasta el bloqueo de tuberías de extracción y transporte, reducción de su aprovechamiento económico y contaminación de los ecosistemas. El tratamiento químico adecuado para el control de las depositaciones de asfaltenos requiere una previa caracterización de los crudos con respecto a la estabilidad y por tanto esta es objeto de varios estudios para los cuales el fraccionamiento SARA es una herramienta fundamental.

Actualmente existen dos métodos conocidos para la determinación de la estabilidad de los asfaltenos en el crudo, sin embargo este estudio demuestra que para una acertada determinación de la estabilidad es necesario tener en cuenta no sólo los parámetros fisicoquímicos del fraccionamiento SARA, sino también las relaciones entre ellos.

El método STABILITY CROSS-PLOT, se ha desarrollado con base en investigaciones exhaustivas del comportamiento de diferentes crudos, con y sin problemas de precipitación de asfaltenos y un previo análisis cualitativo cuantitativo de las fracciones Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos y las relaciones entre estas, generando cuatro gráficos que en conjunto determinaran la estabilidad de cualquier muestra de petróleo crudo cuyo análisis SARA sea conocido previamente, con un grado de confiabilidad mayor al de los métodos preexistentes.

TITTLE:

ESTABILITY PREDICTION FOR ASPHALTENES USING SARA ANALYSIS FOR PURE PETROLEUM.

AUTHORS:

JUAN PABLO BONILLA MANRIQUE
YAMILETH MEDINA MAJÉ

KEY WORDS:

Asphaltenes, Asphaltenes precipitation, SARA analyses, Asphaltenes stability qualitative and quantitative analyses, stability CROSS-PLOT.

ABSTRACT

Asphaltenes are molecular substances which are the heavy of crude oil. Asphaltenes deposition it's a biggest issue for oil companies, since all the production is been affected in a whole since its very beginning. This problem affects the oil reservoir rock, clogged pipes, pumping and transportation processes, reduction of company's profits and ecosystems pollution. The right chemical process and treatment to control asphaltenes deposition requires a previous oil characterizing process taking into account its stability and that's why a lot of studies must be carried out and SARA is one of them.

Right now there are two well know processes to determine asphaltenes stability. However the aim of that research is to show that to get a right measure it's important not only to take into account the SARA fractionation physicochemical parameters but the relationship among them.

STABILITY CROSS PLOT method has been developed based on exhaustive research on oil performance with or without alphasatenes precipitation and a previous qualitative and quantitative analyses of saturated fractions, aromatic, resins and asphaltenes and the relation among them creating 4 graphics which altogether will show oil stability of any oil random sample which previous SARA analyses will be known in advance with a higher reliability comparing to the current methods.



1. DEFINICIÓN DE LOS ASFALTENOS

Los asfaltenos son definidos como la fracción de crudo insoluble en solventes alifáticos de bajo peso molecular, como n-pentano y n-heptano, pero solubles en tolueno y benceno. Los asfaltenos constituyen los componentes más pesados del crudo, con un punto de fusión no definido. Se piensa que están disueltos en el crudo como partículas coloidales que le dan la coloración negra-marrón al crudo. Debido a que los asfaltenos contienen una alta complejidad macromolecular, solo se conocen sus estructuras químicas promedios. Dado que el contenido de asfaltenos constituye un factor importante en la determinación de los trayectos de procesamiento y refinación de un crudo, se ha desarrollado un método de laboratorio conveniente para cuantificar la fracción de asfaltenos. Esta técnica separa el petróleo muerto, o petróleo que ha perdido sus componentes gaseosos, en saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos (SARA), dependiendo de su solubilidad y polaridad [1, 4].

El procedimiento también debería especificar la temperatura en que la separación de la mezcla tiene lugar, la cantidad de tiempo que debe transcurrir antes que los asfaltenos sean separados de la mezcla petróleo/alcanos, e incluso el método utilizado para lograr la separación (tamaño de los filtros, tasa de filtración), ya que todos esos factores pueden afectar el resultado final [33].

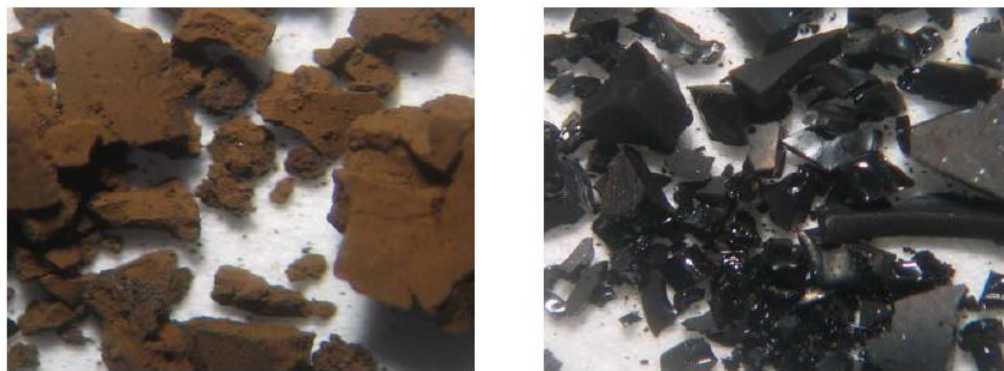


Figura 1. Ejemplo de la apariencia de asfaltenos separado de un crudo con un exceso de (a) n-pentano (n-C5) y (b) (n-heptano) [2].

Los resultados típicos de esas separaciones se muestran en la figura 1 para los asfaltenos del petróleo crudo Mars-P. Ambas muestras se formaron mezclando 40 partes de alcano a 1 parte de aceite, separadas por filtración. Se diferencian en el color y la textura. El material separado con el bajo peso



molecular de alcanos (por ejemplo, propano) debería ser un residuo más pegajoso y más líquido que los separados con n-C₇.

Una manera de pensar, sobre el material que se separa del petróleo crudo o del bitumen en la fracción de asfaltenos se sugirió por Long en 1981. El material contenido en la fracción de asfaltenos deberá ser alto en una o más de las siguientes propiedades: peso molecular, polaridad, o aromaticidad, como se muestra esquemáticamente en la Figura 2 para n-C₅ y n-C₇ como precipitantes.

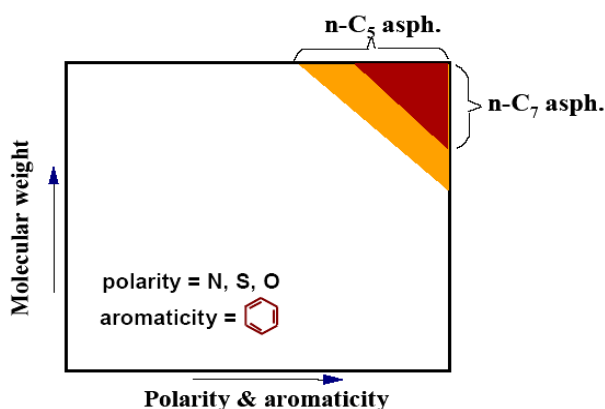


Figura 2. "Diagrama de long" los asfaltenos en el crudo presentan una cantidad alta en peso molecular, polaridad y aromaticidad [2].

Algunos autores sostienen que los asfaltenos precipitados con n-C₇ son los "verdaderos" asfaltenos, considerando que el material precipitado con n-C₅ es una mezcla de asfaltenos y resinas. Discusiones sobre este tema han consumido enormes cantidades de tiempo y energía, pero nos ayudan con la tarea de comprender y predecir el comportamiento de los asfaltenos.

Esto es suficiente para comprender que existe una continuidad del material, generalmente con alto peso molecular, polaridad y aromaticidad, de los cuales algunos se pueden separar en una fase rica de asfaltenos en respuesta a los cambios de presión, composición y/o la temperatura. La separación estandarizada de asfaltenos proporciona una forma útil para cuantificar la cantidad de material presente en el crudo que es insoluble en un exceso normal de alcanos.

Aceites con cantidades significativas de asfaltenos frecuentemente pueden ser producidos sin ninguna clase de problemas sobre precipitación de asfaltenos, considerando los graves problemas que han sido reportados para algunos aceites con cantidades de asfaltenos que apenas son detectados [1,

34].



Existe una significativa diferencia de los asfaltenos precipitados con n-heptano respecto a los precipitados con n-pentano, la relación H/C de los primeros es más baja, lo que indica su alto grado de aromaticidad. Las relaciones N/C, O/C y S/C son usualmente más altas en los asfaltenos precipitados con n-heptano, lo que se debe a la alta proporción de heteroátomos en esta fracción [3, 7].

En la tabla 1 se muestra la composición promedio de asfaltenos de varias partes del mundo, precipitados con n-pentano y n-heptano.

Tabla 1. Composición elemental de varios asfaltenos [7].

Origen	Agente Precipitante	Composición (%Peso)					Relaciones Atómicas			
		C	H	N	O	S	H/C	N/C	O/C	S/C
Canadá	n – pentano	79,5	8	1,2	3,8	7,5	1,21	0,013	0,036	0,035
	n – heptano	78,4	7,6	1,4	4,6	8	1,16	0,015	0,044	0,038
Irán	n – pentano	83,4	7,5	1,4	2,3	5	1,07	0,014	0,021	0,022
	n – heptano	84,2	7	1,6	1,4	5,8	1,00	0,016	0,012	0,026
Iraq	n – pentano	81,7	7,9	0,8	1,1	8,5	1,16	0,008	0,01	0,039
	n – heptano	80,7	7,1	0,9	1,5	9,8	1,06	0,01	0,014	0,046
Kuwait	n – pentano	82,4	7,9	0,9	1,4	7,4	1,14	0,009	0,014	0,034
	n – heptano	82,0	7,3	1,0	1,9	7,8	1,07	0,01	0,017	0,036



2 CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LOS ASFALTENOS

El término se originó en 1837 cuando J.B. Boussingault denotó a los asfaltenos como el residuo de la destilación del bitumen: insoluble en alcohol y soluble en trementina. En la actualidad ante lo difícil de caracterizar todos los componentes en el crudo, los asfaltenos se definen como la fracción de crudo insoluble en solventes no polares de bajo peso molecular, pero solubles en tolueno, benceno, tetracloruro de carbono y disulfuro de carbono. Dentro de los solventes no polares cabe resaltar los hidrocarburos líquidos como el n-pentano, el iso-pentano y el n-heptano. Los asfaltenos obtenidos de esta manera constituyen un material deformable, de color oscuro, con una densidad cercana a 1.2 g/cm³ y con características infusibles, lo que significa que carecen de un punto de fusión definido, pero se descomponen frente al calor a manera de un residuo carbonoso [6].

Otra definición considera que los asfaltenos consisten en moléculas planas, poliaromáticas y poli-cíclicas que contienen heteroátomos y metales, que existen en un estado de agregación en suspensión, estabilizados por resinas y con carga eléctrica.

Yen realizó un gran aporte al observar que las resinas proveen una transición entre las fracciones polares, asfaltenos, y las no polares del petróleo, por lo tanto previenen la acumulación de agregados polares que no puedan dispersarse en el crudo [12].

La definición de asfaltenos en cuanto a su solubilidad, y no como una clase química ha provocado que su estudio se dificulte más que los componentes livianos como los saturados y aromáticos, sin embargo la estructura química de la composición promedio de los asfaltenos se conoce bastante bien. En términos de estructura química, los asfaltenos se constituyen de compuestos aromáticos, y de alto peso molecular donde se destacan los anillos bencénicos ligados con cadenas alquílicas y cicloalcanos. El contenido de las estructuras aromáticas en los asfaltenos se encuentra entre 40-60% con una relación atómica de carbono e hidrógeno de 1-1.2 [6].

2.1 AGREGACIÓN Y DEPOSITACIÓN DE ASFALTENOS

Se presume que los asfaltenos, considerados como la fracción pesada del crudo, se encuentran en suspensión coloidal en el petróleo, debido a que la superficie de las partículas asfálticas, dispersas en una fase continua como es el aceite, se encuentra totalmente rodeada de resinas en forma micelar



(figura 3). Tales asfaltenos se difunden en el crudo siguiendo un movimiento aleatorio conocido como movimiento Browniano. Las resinas son las responsables de mantener separados a los asfaltenos manteniendo al sistema en estabilidad, debido a que la fuerza de repulsión electrostática es mayor que la fuerza de atracción de Van Der Waals .

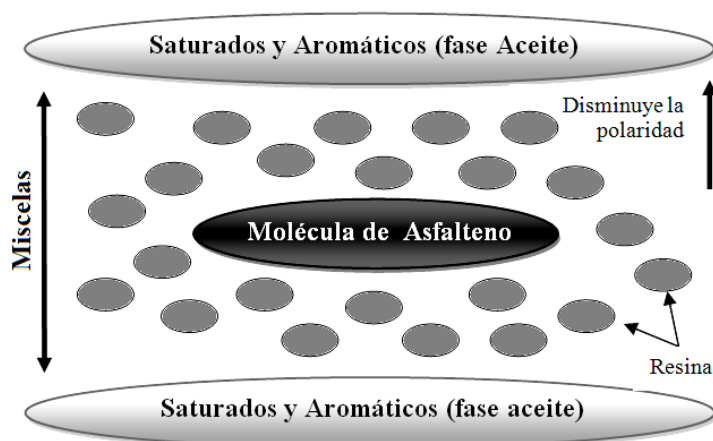


Figura 3. Modelo estructural de una micela de un petróleo crudo [18].

Sin embargo, si a este sistema en estabilidad coloidal se le inyecta un solvente ionizador (como n-pentano, tolueno, etc.) o existe alguna perturbación físico-química ocasionada en el campo petrolífero (como las que suceden en la producción de pozos), se provoca que la concentración de moléculas de resina cambie, ya que algunas resinas abandonan la micela, alterando la estabilidad de las partículas asfálticas suspendidas en el aceite y causando la debilitación de las fuerzas repulsivas, provocando una interacción mutua entre asfaltenos (ver figura 4). Por lo tanto, cuando dos partículas de asfalteno con movimiento Browniano presentan contacto en áreas libres de resina, quedan pegadas, formando un cúmulo asfáltico de dos partículas que se difundirá en el sistema, con la probabilidad de quedar pegado a otras partículas individuales o a otros agregados asfálticos de tamaño variable que se encuentren en el aceite. A este fenómeno se le conoce como agregación. En otras palabras, la agregación es el proceso en el que las partículas individuales o cúmulos de partículas se adhieren a otras partículas de asfaltenos o cúmulos, haciendo que los agregados crezcan.

Conforme el proceso de agregación transcurre en el tiempo, el número de partículas individuales y cúmulos asfálticos disminuye, debido a que se juntan para formar agregados más grandes y pesados. Además, elementos externos, tales como la gravedad, adsorción, etc., ocasionan que las partículas y agregados asfálticos tiendan a precipitarse hacia al fondo y a

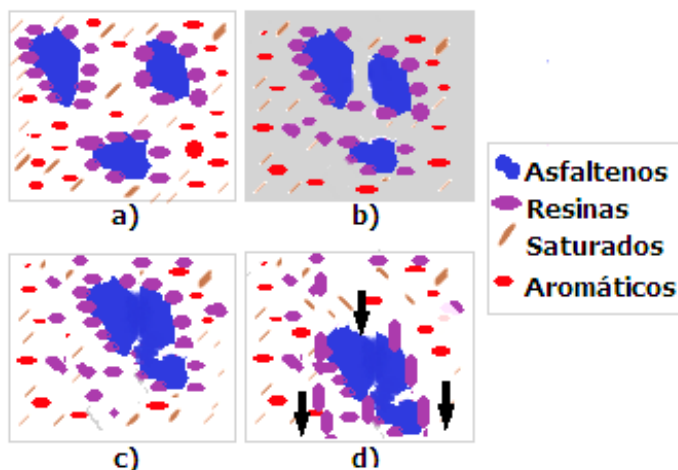


Figura 4. Fenómeno de agregación de asfaltenos. (a) Asfaltenos en estado coloidal, peptizados por resinas. (b) Después de inyectar un solvente ionizador (color gris). (c) Si en su recorrido dos asfaltenos hacen contacto en áreas libres de resina, entonces quedan pegados formando cúmulos. (d) Cuando el tamaño de los cúmulos aumenta tienden a depositarse en el fondo [24].

pegarse a las paredes de las tuberías. A este fenómeno se le conoce como depositación orgánica. Los parámetros que gobiernan la agregación de asfaltenos son la composición del petróleo, la temperatura y la presión en la que se encuentra el crudo. La alteración de alguno de estos parámetros provocará la inestabilidad del sistema, que traducirá en agregación de asfaltenos y dará lugar a la formación de un material insoluble en el crudo líquido.

La dilución del petróleo con un alcano ligero, tal como n-pentano, produce un crecimiento en la afinidad entre las resinas y los componentes del crudo sin incluir a los asfaltenos, lo que rompe el equilibrio del sistema. Entonces algunas resinas son removidas de la micela resina-asfalteno, dando lugar al fenómeno de agregación entre asfaltenos.

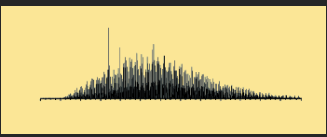
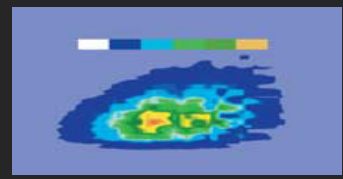
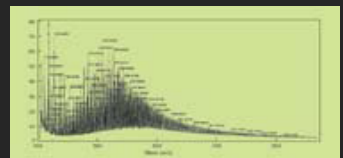
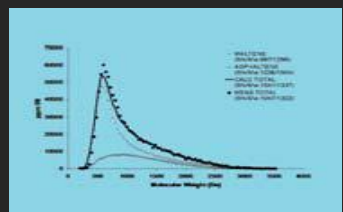
Cuando la temperatura del crudo disminuye el poder de solubilización de los componentes del petróleo, sin considerar a los asfaltenos, también disminuye. Entonces algunas micelas resina - asfalteno se desestabilizan y se agregan entre ellas formando grandes cúmulos. Bajo condiciones isotérmicas, la disminución de la presión del crudo se asocia con la disminución de la densidad del fluido y, correspondientemente con la disminución de la solubilidad. La separación promedio entre las moléculas de la fase líquida y las micelas de resina - asfalteno es mayor en densidades bajas, resultando interacciones menos atractivas. El efecto de energía libre de Gibbs es tal que algunas micelas de resina-asfalteno, que inicialmente se difunden en el



espacio de manera independiente, debido a las altas densidades y presiones, se agregan formando grandes cúmulos al disminuir la presión y la densidad [24].

2.2 ESTRUCTURA MOLECULAR DE LOS ASFALTENOS

El listado de técnicas que han sido utilizadas para estudiar los asfaltenos (figura 5) abarca la espectrometría de masa, la microscopía electrónica, la resonancia magnética nuclear, la dispersión de rayos X y de neutrones de pequeño ángulo, la espectroscopía ultrasónica, la dispersión dinámica de luz, la espectroscopía de correlación de fluorescencia, la despolarización de la fluorescencia, la osmometría de presión de vapor y la cromatografía de impregnación de gel. Dado que estos métodos investigan diversos aspectos de los asfaltenos bajo diferentes condiciones, no es sorprendente que hayan producido modelos dispares de las moléculas de asfaltenos [48, 49, 50].

Icono Gráfico	Nombre del Método	Descripción Breve	Peso Molecular
	Espectrometría de masa por ionización de campo (FI-MS)	Se ionizan asfaltenos vaporizados en una probeta, atravesando un campo eléctrico de alta energía. Su relación de masa a carga se utiliza para generar un espectro de masa	800 g/mol
	Espectrometría de masa con ionización por electrodispersión y resonancia de ciclotrones iónicos	Este método de ionización, que recibió el Premio Nobel, evapora el solvente a partir del soluto, permitiendo que las moléculas muy grandes pasen a la fase vapor.	Mayormente entre 400 y 800 g/mol, con un rango que oscila entre 300 y 1,400 g/mol
	Espectrometría de masa con fotoionización a presión atmosférica (APPI MS)	Las muestras nebulizadas en gas son ionizadas con luz para medir la relación de masa a carga de los asfaltenos	750 g/mol, con un rango que oscila entre 400 y 1,200 g/mol
	Espectrometría de masa por desorción de campo \ ionización de campo (FD-FI MS)	Una muestra de asfaltenos depositada sobre una superficie tipo aguja es desorbida y ionizada cuando se aplica calor y un alto campo eléctrico. Se utiliza la relación entre carga iónica y masa para generar el espectro de masa	-1,000 g/mol con una distribución general



Icono Gráfico	Nombre del Método	Descripción Breve	Peso Molecular
	Ionización por desorción láser (LDI)	Un pulso de láser sobre una muestra de asfaltenos sólida crea una pluma conectiva de gas. Se requieren pulsos de láser de bajo poder y densidades de gas bajas para lograr precisión	800 a 1,000 g/mol
	Despolarización de fluorescencia con resolución temporal (TRFD)	Las constantes de difusión rotacional de las moléculas de asfaltenos en solución se miden mediante la detección de la tasa de decaimiento de la polarización incluida	~ 2 nm de diámetro, correspondiente a 750 g/mol con un rango que oscila entre 500 y 1,000 g/mol
	Difusión magnética nuclear	Las moléculas de asfaltenos se difunden en un campo de NMR: El tiempo de difusión está relacionado con el tamaño molecular	~ 2,6 nm de diámetro. Algunos diámetros, o pares de moléculas, arrojan el tamaño más grande.
	Espectroscopia de correlación de fluorescencia (FCS)	Los coeficientes de difusión de traslación de las moléculas fluorescentes conducen a una escala de longitud, correspondiente a un radio hidrodinámico equivalente a una esfera.	~ 2,4 nm de diámetro, correspondiente a 750 g/mol. Mas pequeño para los asfaltenos contenidos en el carbón.
	Difusión por dispersión de Taylor	El coeficiente de difusión de traslación de las moléculas en el flujo laminar se relaciona con el tamaño molecular.	~ 1,4 nm de diámetro, para los asfaltenos contenidos en el carbón (igual que Groenzin y Mullins, referencia 5)

Figura 5. Técnicas utilizadas para medir el peso molecular y el tamaño molecular de los asfaltenos [50].

En los 10 años transcurridos desde la aparición de estas técnicas, el concepto de molécula de asfalteno ha sufrido un proceso de transformación. Dado que la clasificación de la solubilidad de los asfaltenos abarca un amplio rango de estructuras moleculares, es imposible definir una sola estructura y un solo tamaño molecular. No obstante, está surgiendo un escenario que refleja los resultados de diversos tipos de mediciones. Esta concepción más moderna estima el peso molecular promedio en aproximadamente 750 g/mol, dentro de un rango que oscila entre 300 y 1400 g/mol, que es compatible con una



molécula que contiene siete u ocho anillos aromáticos fusionados, y el rango aloja moléculas con cuatro a diez anillos.

El tamaño promedio aproximado es de 2.1 nm de diámetro, y varía entre 1.4 y 2.6 nm de diámetro. Además, existen evidencias de que algunos asfaltenos constan de múltiples grupos de anillos vinculados por cadenas de alcanos [46,47].

En la figura 6 se muestran tres de las numerosas estructuras de asfaltenos posibles, que constituyen una clase de molécula compuesta de anillos aromáticos agrupados (azul) con cadenas de alcanos. Algunos anillos pueden ser no aromáticos. Muchos de los anillos se fusionan, lo que implica que comparten al menos un lado. Los heteroátomos, tales como azufre, nitrógeno y oxígeno, pueden residir en los anillos aromáticos. La molécula de la izquierda contiene un heteroátomo en forma de azufre (S). Algunos asfaltenos constan de anillos múltiples de anillos ligados por cadenas de alcanos. La molécula de la izquierda contiene dos de esos grupos, uno con diez anillos y el otro con un solo anillo.

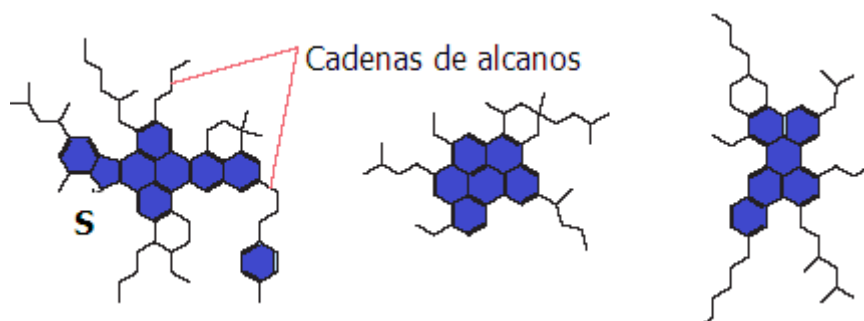


Figura 6. Moléculas de Asfaltenos [50].

Los diferentes tipos de heteroátomos presentes en los asfaltenos están organizados en grupos funcionales como: carboxilo, cetonas, aldehídos, benzotiofenos, dibenzotiofenos, naftenobenzotiofenos, sulfuros alquílicos, sulfuros alquil-arílicos y sulfuros arílicos.

Los asfaltenos presentan altos niveles de aromáticos polinucleares que se encuentran en los crudos pesados y residuos. Los metales también pueden encontrarse dentro de estos componentes en forma de porfirinas (figura 7) [8,10]. Los más abundantes son las porfirinas de níquel y vanadio. Todos los petróleos crudos contienen metales y generalmente su concentración se incrementa en los crudos pesados.



Algunos ejemplos de estos compuestos se muestran en la figura 8. Una característica importante del vanadio en la porfirina es que está enlazado a un átomo de oxígeno. Mientras que el níquel no tiene esa particularidad [7, 8, 18].

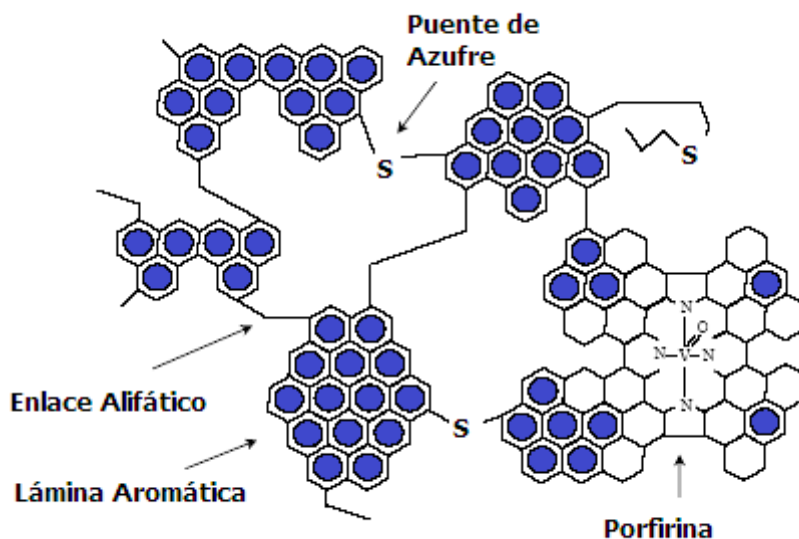


Figura 7. Estructura química hipotética de un asfalteno [10].

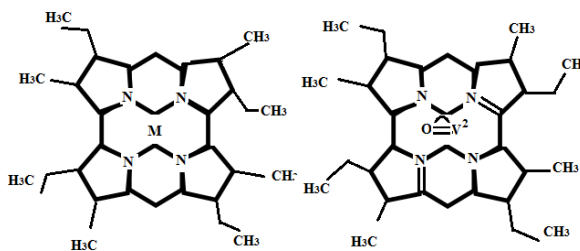


Figura 8. Metaloporfirinas presentes en los asfaltenos [8].

Los heteroátomos, contenidos en gran medida en los sistemas de anillos, pueden dar la polaridad de las moléculas: la polarizabilidad de los sistemas de anillos aromáticos fusionados y la separación de las cargas, inducida por los heteroátomos, hacen que los centros de las moléculas de asfaltenos vecinas se aglutinen, mientras que las cadenas externas son repelidas por las cadenas de otras moléculas. Este tipo de estructura es consistente con el modelo de Yen, planteado hace más de cuarenta años, que además proponía el apilamiento de los sistemas de anillos fusionados de asfaltenos. No obstante, el peso molecular de una sola molécula es significativamente



menor—por un factor de diez—que el peso molecular promedio de los asfaltenos, propuesto en la década de 1980 y 1990. Recién ahora se comprende el modelo de Yen en el marco de la estructura y la aglomeración molecular de los asfaltenos [51, 52].

Utilizando el tamaño y la estructura de una molécula individual como punto inicial, los químicos ahora pueden explicar cómo se comportan las moléculas de asfaltenos antes de precipitar. Este comportamiento de aglomeración depende del tipo de solvente. La mayoría de los estudios de laboratorio se llevan a cabo con los asfaltenos disueltos en un solvente, tal como tolueno, pero algunos se efectúan con los asfaltenos en su petróleo crudo nativo.

En concentraciones extremadamente bajas, inferiores a una fracción másica de 10^{-4} , las moléculas de asfaltenos en tolueno son dispersadas como una verdadera solución. En concentraciones altas en tolueno, del orden de una fracción másica de 10^{-4} , las moléculas de asfaltenos se aglutinan para formar nanoagregados, o partículas de tamaño nanométrico (ver figura 9).

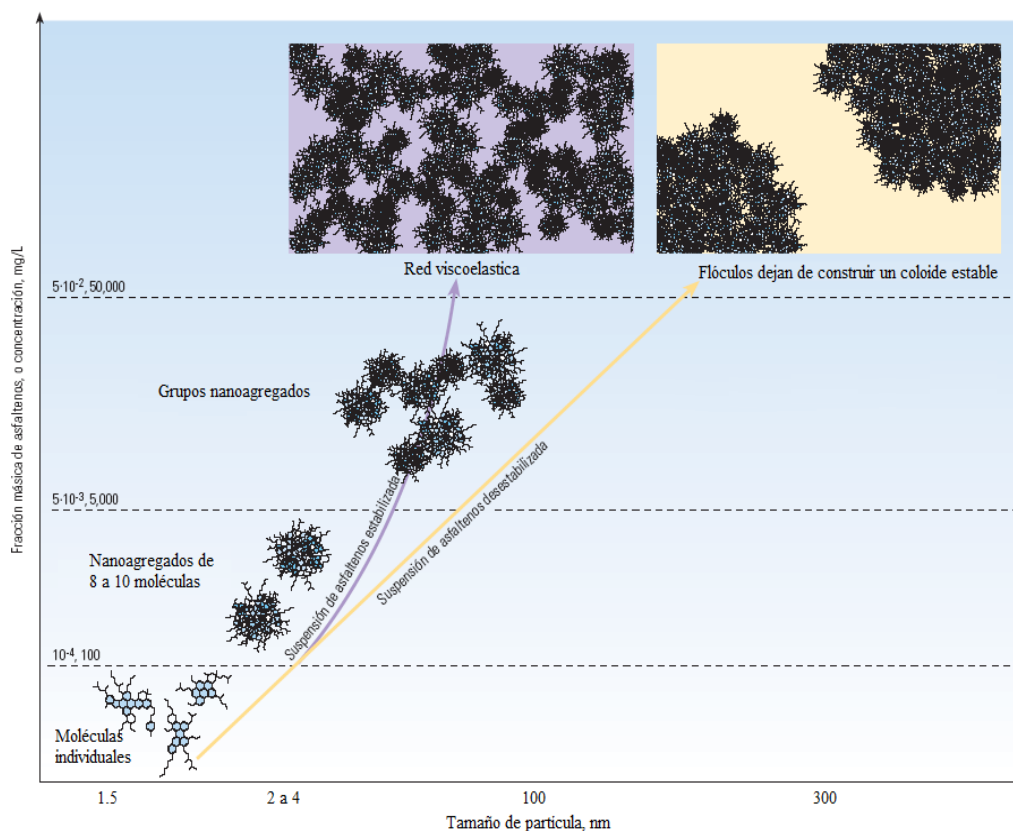


Figura 9. Comportamiento de la aglomeración de los asfaltenos con el incremento de la concentración [50].



Estos nanoagregados se dispersan en el fluido como un nanocoloide, lo que significa que los sólidos asfálticos de tamaño nanométrico quedan suspendidos en forma estable en la fase líquida continua. La concentración en la cual se forman los nanoagregados fue revelada primero por métodos ultrasónicos, pero ha sido confirmada más recientemente mediante mediciones de difusión de resonancia magnética nuclear y con los resultados de la conductividad [54].

Conforme la concentración alcanza aproximadamente 5 g/L, o una fracción másica de $5 \cdot 10^{-3}$, los nanoagregados parecen formar grupos. Los grupos permanecen en suspensión coloidal estable hasta que la concentración de asfaltenos alcanza una fracción másica de aproximadamente 10^{-2} . En concentraciones más altas en tolueno, los grupos de asfaltenos floculan, formando bloques, que dejan de ser estables en tolueno y precipitan [55, 56].

2.3 ESTRUCTURA MOLECULAR DE LOS MALTENOS

La composición química del petróleo crudo y de los residuos pesados depende de su origen. Un residuo consta de una fase dispersa integrada por los asfaltenos y una fase continua, integrada principalmente por resinas de peso molecular menor. En el petróleo crudo los asfaltenos siguen siendo la fase dispersa, sin embargo, la fase continua se puede denominar maltenos que se componen de la suma de los saturados, aromáticos y resinas [7].

2.3.1 Hidrocarburos Saturados

Los hidrocarburos saturados comprenden los hidrocarburos alifáticos (parafinas) y nafténicos (cicloparafinas). Las parafinas son moléculas no polares de cadenas lineales y ramificadas. Las cicloparafinas, tienen uno o más anillos, principalmente de 6 átomos de carbono enlazados normalmente con cadenas alquílicas (ver figura 10). Los saturados incluyen el metano, el pentano y el heptano (ver figura 11) [58].

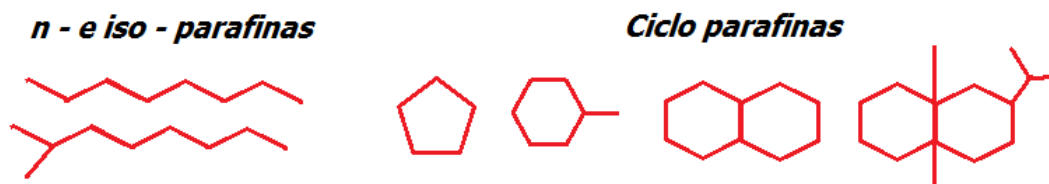


Figura 10. Cadena n- e iso-parafina y ciclo parafina [58].

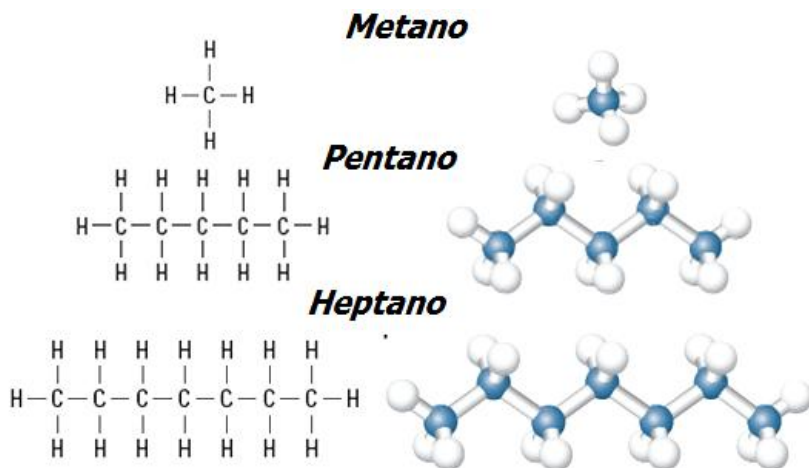


Figura 11. Moléculas de metano, pentano y heptano [59].

2.3.2 Hidrocarburos Aromáticos

Los hidrocarburos aromáticos son moléculas altamente insaturadas y polares que se caracterizan por tener en su estructura al menos un anillo bencénico. Al igual que los hidrocarburos nafténicos, a los anillos aromáticos pueden unirse cadenas laterales parafínicas y formar estructuras mixtas, las cuales presentan propiedades físicas y químicas propias de ambos compuestos. Los aromáticos son frecuentemente clasificados en mono-, di-, tri- y poliaromáticos como se ve en la figura 12a, dependiendo del número de anillos bencénicos presentes en la molécula (figura12b) [16,17].

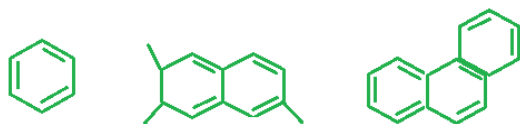


Figura 12a. Moléculas de aromáticos

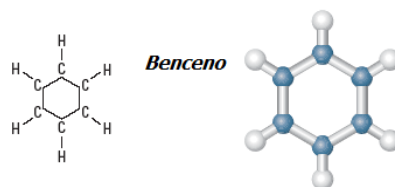


Figura 12b. Benceno, el aromático más simple [16, 59].

2.3.3 Resinas

Las resinas están conformadas por estructuras aromáticas, nafténicos y alquílicas, con presencia de heteroátomos (principalmente oxígeno, nitrógeno y azufre) que le dan cierto carácter polar. Las resinas constituyen la fracción del crudo que es soluble en alcanos livianos como el heptano y pentano, pero insoluble en propano líquido. Las resinas tienen una estructura similar a los asfaltenos pero con menor peso molecular (menor a 1000 gr/mol). Son los



componentes con mayor poder de adsorción y actúan como agentes dispersantes, peptizadores y estabilizadores de los asfaltenos (ver figura 13).

En estado puro son líquidos pesados o sólidos pegajosos de color rojizo y son tan volátiles como los demás hidrocarburos del mismo tamaño molecular [7].

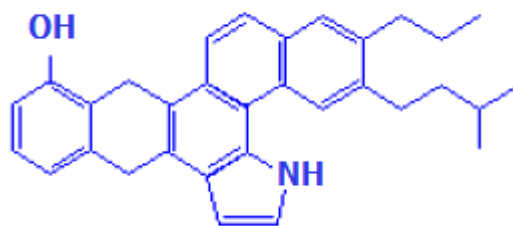


Figura 13. Molécula de resina [7].

2.4 MODELO DE PRECIPITACIÓN DE ASFALTENOS

Algunos factores que causan la floculación de asfaltenos en el crudo fueron mencionados, no obstante existen teorías y modelos, basados en distintas teorías microscópicas, que tratan de explicar este fenómeno y que a la vez sirven para predecir los distintos mecanismos de precipitación de los asfaltenos.

El principal objetivo de los modelos físicos consiste en el estudio del comienzo de la precipitación y la cantidad de asfaltenos floculados en el petróleo. Los modelos de precipitación de asfaltenos se dividen en dos grupos, el modelo termodinámico continuo y el modelo termodinámico coloidal [18].

2.4.1 Modelo termodinámico continuo

En la figura 14, se muestra el modelo termodinámico continuo, conocido también como modelo de solubilidad, el cual predice el comportamiento de fase de los componentes orgánicos pesados dentro del crudo. Las propiedades de las fracciones pesadas y su dispersión en el crudo dependen de sus pesos moleculares y de la composición química del petróleo [60]. La precipitación de los componentes con alto peso molecular involucra un cambio en el equilibrio molecular que existe en petróleo por la alteración su balance. El proceso de precipitación se considera como un proceso termodinámicamente reversible ya que se asume que las partículas de asfaltenos se dispersan y se estabilizan en el crudo. La disolución completa



de los asfaltenos en algunos solventes orgánicos tal como el tolueno apoya esta suposición [18, 19].

La proporción de las moléculas polares y no polares, y la proporción de moléculas de alto y bajo peso molecular en una mezcla compleja como el petróleo, constituyen los dos principales factores responsables de mantener la solubilidad dual. La estabilidad del sistema se altera por la adición de solventes miscibles. Las moléculas polares y de alto peso molecular como los asfaltenos se separan de la mezcla en forma de líquido o en forma de precipitados sólidos.

Los puentes de hidrógeno y los heteroátomos de azufre y nitrógeno de las moléculas orgánicas pesadas pueden empezar a agregarse o a polimerizarse y se produce una fase solida que se separa del crudo.

El primer modelo termodinámico se propuso en 1984 por Hirschberg et al y describe el fenómeno de la precipitación de los asfaltenos a través del equilibrio termodinámico reversible líquido-líquido de una mezcla de pseudo-componentes, los asfaltenos y el resto de las fracciones que constituyen el crudo denominado solvente [61].

Bajo ciertas condiciones de presión y temperatura, el crudo se puede separar en dos fases líquidas, una de las cuales se constituye solo por los asfaltenos, mientras que la otra por ambos componentes, pero en su gran mayoría por el solvente.

Numeroso investigadores han aportados mejora en cuanto al cálculo de los parámetros de solubilidad de los asfaltenos y la caracterización de las fracciones pesadas presentes en el petróleo [20, 21].

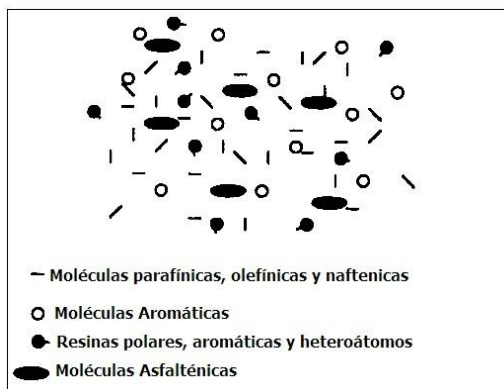


Figura 14. Representación del modelo termodinámico continuo [21].



2.4.2 Modelo termodinámico coloidal

Los asfaltenos constituyen moléculas insolubles y dispersas en el crudo y se asocian en tres o cuatro moléculas para formar una micela o coloide. El modelo coloidal asume que los asfaltenos constituyen partículas sólidas de diferentes tamaños suspendidas en forma de coloide en el crudo y estabilizados por las moléculas de resinas adsorbidas en la superficie de los asfaltenos (figura15). Cuando las resinas adsorbidas se disuelven en solución, las partículas de asfaltenos se pueden someter a agregación y formar flóculos por la fuerzas de atracción de Van Der Waals.

Esta teoría se basa en experimentos de titulación, los cuales demuestran que cuando existe un equilibrio en la adsorción de resinas y asfaltenos, se causa floculación irreversible de asfaltenos una vez que se agregan solventes parafínicos a la fase líquida. Las resinas juegan un papel fundamental en la solubilización de los asfaltenos debido a que reducen su agregación. El grado de solubilidad de los asfaltenos depende del efecto peptizante de la concentración de resinas en el crudo [22].

Los modelos coloidales poseen su base en la termodinámica estadística y en la ciencia coloidal. El modelo propuesto por Leontaritis asume que la transferencia de agentes peptizantes como las resinas de los asfaltenos al crudo y viceversa es la responsable de la agregación de asfaltenos en micelas y su floculación en grandes moléculas causan su suspensión. La capa externa de la micela sirve como un estabilizador que permite un equilibrio molecular con el resto de los componentes del crudo y evitan la floculación de los asfaltenos. El tamaño de la micela de los asfaltenos y el espesor de la capa peptizante en el "onset" depende de factores como la naturaleza de los asfaltenos y de las resinas, composición del crudo, temperatura, presión y otros. Este modelo utiliza termodinámica macroscópica convencional y la ecuación de estado para llevar a cabo los cálculos de equilibrios liquido-vapor y establecer la fase líquida de la cual los asfaltenos se pueden flocular [21].

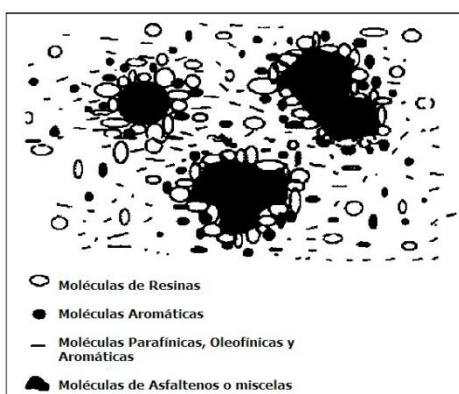


Figura 15. Representación del modelo termodinámico coloidal [21].



2.5 FACTORES QUE PRODUCEN LA PRECIPITACIÓN DE ASFALTENOS

Existen evidencias que la desestabilización de los asfaltenos, que causan la floculación y precipitación de asfaltenos, se deben a alteraciones del balance que mantiene a los coloides en solución. Las alteraciones se pueden dividir en varios tipos, termodinámico, químico, eléctrico, mecánicos entre otros. Los principales parámetros que controlan la estabilidad de los asfaltenos se componen de la presión, temperatura y la composición del crudo por lo tanto ante cualquier acción de naturaleza química, eléctrica o mecánica, en el proceso de producción, que modifique dichos parámetros se ocasiona la floculación y precipitación de los asfaltenos en el crudo.

2.5.1 Factores Termodinámicos

Los cambios graduales en las variables operacionales durante el proceso de producción como la presión y la temperatura influyen la solubilidad de los asfaltenos.

- ***Efecto de la presión***

La presión se considera uno de los factores más importantes que influyen en la precipitación de asfaltenos. Durante los procesos operacionales la caída de presión del crudo hasta su punto de burbuja provoca que los componentes más livianos como las cadenas de n-alcanos se expandan más que los componentes pesados. El incremento del volumen molar de los compuestos livianos continúa mientras que la presión del crudo descienda. A través de la despresurización por debajo del punto de burbuja las cadenas livianas abandonan el fluido en forma de gas y se provoca una disminución en el volumen molar de los compuestos livianos y el consecuente descenso en la concentración de los n-alcanos en el crudo [23].

La disminución de la presión y del volumen molar de los compuestos livianos en el crudo se traduce en un descenso de la densidad del fluido y una correspondiente disminución de la solubilidad de los asfaltenos. La separación entre moléculas de la fase líquida del crudo y las micelas de resina-asfalto resulta mayor en densidades bajas cuando las interacciones resultan menos atractivas. Por tal motivo al disminuir la presión y por consiguiente la densidad, algunas micelas de resina-asfalto se agregan y forman grandes flóculos que pueden llegar a precipitarse [61].

El problema de los depósitos de asfaltenos por cambios de presión se produce cuando la presión natural del pozo se agota o cuando existe alguna modificación en las condiciones operacionales y se manifiesta tanto en el



yacimiento como en el pozo y facilidades de superficie. La cara de la formación constituye la zona más afectada por la despresurización, la cual mostrará un daño de formación asociado a los depósitos orgánicos. Los depósitos de asfaltenos se presentan en los chokes, en las líneas y en la tubería en forma de grumos o de esferas. Los grumos se componen de pequeñas y delgadas escamas sin una alineación estructural particular [19].

- **Efecto de la temperatura**

En general, la precipitación de asfaltenos se considera independiente de la temperatura sin embargo la temperatura puede afectar la solubilidad de los maltenos y las resinas o puede causar la precipitación de parafinas [19].

Cuando la temperatura de la formación aumenta, la solubilidad de las resinas en los n-alcanos se aumenta también y provoca que los asfaltenos sean menos solubles en el crudo. Si el poder de solubilización de los componentes del petróleo disminuye, sin incluir a los asfaltenos, las micelas resina-asfalteno se desestabilizan y se agregan entre ellas en forma de flóculos. Cuando ocurre una disminución en la temperatura, se desencadena la precipitación de parafinas, las cuales atrapan a los asfaltenos durante su solidificación. La temperatura de la cara de la formación puede cambiar por la inyección de líquidos y gases como agua caliente, vapor, dióxido de carbono u operaciones en el pozo [23].

Los primeros estudios acerca del comportamiento de los asfaltenos con la temperatura corresponden a Hirschberg et al [5], que notaron que ante un incremento de temperatura, la solubilidad de las resinas en los n-alcanos aumentan mientras que la solubilidad en asfaltenos disminuye. Burke et al realizaron trabajos experimentales sobre el efecto de la temperatura en la estabilidad de los asfaltenos y estableció que la solubilidad de los asfaltenos aumentan cuando decrece la temperatura [60].

2.5.2 Factores Químicos

Existen diferentes formas a través de las cuales se puede provocar cambios en la composición del crudo y posterior floculación de los asfaltenos por alteración del equilibrio termodinámico del petróleo. Los distintos factores que producen la precipitación de los asfaltenos se encuentran asociadas a los casos de contacto del petróleo con fluidos no involucrados en el proceso natural de producción, como en métodos de recobro mejorado, estimulación del pozo, inyección química y en otras operaciones como workover y control de arenas [23, 61]. Los factores más influyentes en la estabilidad de los asfaltenos se listan a continuación:



- **Inyección de dióxido de carbono**

El dióxido de carbono es utilizado en procesos de recobro mejorado por su efecto positivo en la miscibilidad y en el hinchamiento del crudo. Sin embargo el CO₂ representa una de las causas más comunes de floculación de asfaltenos en pozos productores. El CO₂ produce una desestabilización en el equilibrio de la solución por disminución del pH, cambios de composición y formación de turbulencias.

- **Inyección de gases ricos:**

La inyección de gases ricos desestabiliza a los asfaltenos porque disminuye la proporción de carbonos e hidrógenos. Los hidrocarburos livianos tienen una menor afinidad con las estructuras asfálticas comparado con el crudo que posee una proporción de carbono e hidrógeno alta.

- **Alteración del pH**

Los cambios en el pH se producen por la presencia de CO₂, ácido mineral o ácido orgánico ocasionado por bacterias. La alteración del equilibrio de la solución desencadenará los depósitos de asfaltenos.

- **Procesos de estimulación**

El contacto del crudo con aditivos de estimulación incompatibles como el alcohol isopropílico, alcohol metílico, acetona e incluso glicol o solventes duales a base de surfactantes, que no poseen componentes aromáticos, pueden causar la floculación de los asfaltenos a partir de la solución. En procesos de acidificación con ácidos minerales fuertes se causa cambios bruscos en el equilibrio químico local por pH y por liberación de dióxido de carbono, como también se eleva la concentración de iones [19].

2.5.3 Factores eléctricos

El estudio de los depósitos orgánicos en el yacimiento ha mostrado que una de las principales causas de desestabilización de los asfaltenos constituye la presencia de un campo eléctrico que se genera por el flujo de partículas cargadas dentro del medio poroso y de la tubería. Los asfaltenos por su característica polar, poseen una carga eléctrica intrínseca, que se considera responsable en cierta forma de la estabilidad de la micela asfaltenos-resina, según el modelo coloidal.

Las micelas se mantienen estabilizadas debido a las fuerzas de repulsión electrostáticas de los núcleos cargados de igual signo. La generación de un potencial eléctrico debido al flujo de partículas cargadas o la aplicación de un potencial externo grande, puede llegar a neutralizar las cargas eléctricas, perturbar el balance de fuerzas entre las micelas y causar la floculación de asfaltenos [61].



2.5.4 Factores mecánicos

Los factores mecánicos incluyen los esfuerzos de cizalla por equipos de bombeo de subsuelo como bombas de varilla y bombas electrosumergible además de fuerzas de fricción y fuerzas de impacto entre partículas. Los esfuerzos se asocian a caídas de presión en el fondo del pozo y con el equipo de superficie [61].

2.5.5 Otros Factores

Algunos sólidos suspendidos en el crudo como finos de arcillas o minerales, limaduras de metales, sedimentos y grava favorecen los procesos de precipitación de los asfaltenos. Las pequeñas partículas suspendidas en el crudo pueden servir de núcleos que promueven la adhesión de los coloides de asfaltenos. Se forman así grandes cadenas de moléculas que tienden a precipitarse más rápido de la solución.

Este efecto ocurre a nivel de las perforaciones y a nivel de las tuberías donde las rugosidades internas también representan "sitios de nucleación" para los depósitos orgánicos [61].

2.6 MECANISMOS DE DEPOSITACIÓN

El tipo y la cantidad de depósitos de compuestos orgánicos pesados del petróleo varían dependiendo de los hidrocarburos presentes, y de la cantidad relativa de cada familia orgánica involucrada. En general la depositación de asfaltenos se puede explicar detalladamente con base en cuatro efectos (mecanismos): 1) Efecto de la polidispersidad; 2) efecto estérico coloidal; 3) efecto de agregación y 4) efecto electrocinético. Uno o más de estos mecanismos puede describir la depositación de asfaltenos durante los procesos de producción, transporte ó procesamiento de crudo [25].

2.6.1 Efecto de la polidispersidad

El grado de dispersión de las fracciones pesadas en el crudo depende de la composición química del petróleo. La relación moléculas polares/moléculas no polares y partículas presentes (figura 16) son los factores responsables de la estabilidad de la polidispersión presente en el seno del crudo; cualquier perturbación que altere el balance de los factores mencionados dará origen a la depositación de fracciones pesadas. Un cambio en la temperatura, presión, composición, así como la adición de un solvente miscible en el crudo puede desestabilizar el sistema (figuras 17 y 18) [25].



Figura 16. Composición del petróleo a nivel microscópico. Las líneas rectas y curvas representan las moléculas de parafina, las elipses sólidas representan las moléculas aromáticas, las elipses huecas las moléculas de resinas y las formas sólidas representan las moléculas de asfaltenos [25].



Fig 17. Fenómeno de agregación coloidal debido al incremento en la concentración de un solvente aromático [25].

[25].



Fig 18. Floculación y precipitación de asfaltenos debido a la adición de un solvente parafínico [25].

2.6.2 Efecto estérico coloidal

Es conocido que algunos de los constituyentes del petróleo, especialmente los asfaltenos tienen una fuerte tendencia a la autoasociación. Un incremento en el contenido de parafinas permite que una parte de los asfaltenos presentes en el crudo formen coloides, que se separan de la fase aceite en forma de agregados, en tanto que otra parte permanezca suspendida estabilizada por agentes peptizantes como resinas, que se adsorben en su superficie y evitan la agregación [25].



Figura 19. Fenómeno estérico coloidal debido al incremento en la concentración de parafinas [25].

La estabilidad de los coloides estéricos se debe a la concentración de agente peptizante en solución, la fracción superficial de los agregados ocupada por el agente peptizante y las condiciones de equilibrio en solución entre éste y los agregados asfálténicos.



2.6.3 Efecto de agregación

Una variación en la concentración de agente peptizante (como las resinas) origina también un cambio en la cantidad que se absorbe de éste en la superficie de los asfaltenos. La concentración de las resinas puede caer a tal punto que la cantidad presente no sea suficiente para cubrir toda la superficie de los asfaltenos. Esto permite la agregación irreversible de partículas asfálticas y su posterior floculación (figuras 21 y 22) [25].



Figura 20. Migración de resinas de la superficie de los asfaltenos debido a la diferencia del potencial químico.



Figura 21. Floculación y precipitación de asfaltenos.

2.6.4 Efecto electrocinético.

El efecto electrocinético se debe considerar en la precipitación de asfaltenos cuando el petróleo fluye a través del medio poroso, del pozo o de la tubería. Cuando el crudo está circulando por este determinado conducto (medio poroso, tuberías), se genera una diferencia de potencial eléctrico debido al movimiento de partículas coloidales cargadas (la diferencia de potencial causa un cambio en la distribución de las cargas y en las partículas coloidales). Los factores que influyen en este efecto son: las características eléctricas y térmicas del medio, régimen de flujo, características de mojabilidad del conducto, régimen de flujo, presión, propiedades de transporte del crudo, propiedades fluyentes del aceite y las características polares de los compuestos orgánicos pesados y de las partículas coloidales [25].

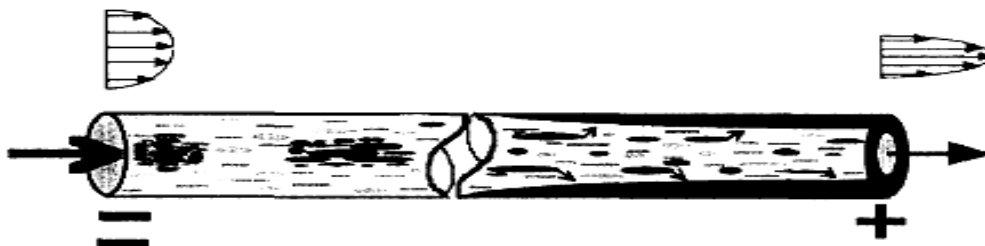


Figura 22. Depositación electrocinética [25].



3 CARACTERIZACIÓN DEL PETRÓLEO MUERTO

El primer paso en la caracterización del petróleo muerto es tomar muestras de petróleo representativas del yacimiento a evaluar, luego se preparan adecuadamente estas muestras para sus pruebas posteriores. Los procedimientos descritos a continuación varían ligeramente dependiendo del tipo de muestras recolectadas; sin embargo, el objetivo inicial más importante es establecer la consistencia composicional de múltiples muestras del mismo pozo o yacimiento [40,41].

Una vez han sido duplicadas las muestras tomadas en el fondo del pozo para verificar que su composición sea similar al C_3O^+ , además de su densidad, concentración de OBM (oil-based mud) y GOR, una submuestra (100 cm^3) es tomada de uno de los fluidos (seleccionado al azar) y dirigida a condiciones ambientales. Dando como resultado petróleo muerto que será sometido al Screening Tets usando diferentes técnicas analíticas.

Métodos analíticos están disponibles desde hace algún tiempo para la separación y caracterización de asfaltenos en crudos pesados, bitúmenes y ceras en crudos parafínicos [30]. Ambos de estos tipos de componentes pueden ocasionar problemas a la producción, transporte, y tratamiento relacionados con los crudos o sus productos.

Buenas datas que caracterizan a los asfaltenos en términos de su contenido y estabilidad, y a las ceras en términos de contenido y distribución de su número de carbonos, son usualmente requeridas para ayudar a solucionar estos problemas. Cada vez más ambos (asfaltenos y ceras) están siendo encontrados en el mismo crudo, y los métodos establecidos para su separación no son a menudo aplicables. Las técnicas de separación mejoradas han sido descritas, y se ha discutido mucho de acuerdo a su aplicabilidad a tipos diferentes de crudos [30,31]. Un ejemplo para este tipo de caracterización puede realizarse con el análisis SARA que se basa en la determinación de las cantidades de saturados, aromáticos, resinas, y asfaltenos por una combinación de solventes y por columna cromatográfica que inducen a la precipitación [30,31,32].

3.1 PRUEBAS DE ESTABILIDAD DE LOS ASFALTENOS EN EL PETRÓLEO MUERTO

Diversas técnicas y enfoques son utilizados para evaluar la estabilidad de los asfaltenos en el petróleo muerto. En general, estos incluyen el análisis SARA,



pruebas de titulación utilizando n-pentano, n-hexano, o n-heptano, y métodos como Stankiewicz plot y CII (Coloidal Instability Index).

3.1.1 Análisis SARA

Para la caracterización composicional de los petróleos pesados, los ingenieros ponen en práctica técnicas de análisis adicionales que examinan en forma más exhaustiva estos fluidos de alta densidad y alta viscosidad. Entre estas técnicas se encuentran el análisis de las fracciones de saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos (SARA). Esta técnica posee sus ventajas y limitaciones inherentes [28,29].

Lira y Hammami publicaron diversos procedimientos para la separación de aceites crudos entre las fracciones del SARA dependiendo de la naturaleza y/o la clase del petróleo a considerar [30]. La determinación del SARA puede variar entre diversos laboratorios de análisis, es fundamental que se siga el mismo procedimiento para la comparación relativa de los crudos. Un ejemplo del esquema del fraccionamiento del SARA en el petróleo muerto es mostrado en la Figura 23.

Idealmente, el petróleo crudo es inicialmente fraccionado en dos cortes por destilación (por ejemplo, 270°C/518°F que corresponde al punto de ebullición del c15). Este paso es necesario para separar los volátiles y, a su vez, establecer un buen balance de masa en posteriores pruebas de fraccionamiento de muestras. El primer corte (<270°C) analiza los saturados (es decir, parafinas, iso-parafinas, y naftenos), los aromáticos se dividen por cromatografía de fluido supercrítico- espectrometría de masas (SFC-MS) con N₂O y ionización química con (CI) y/o cromatografía de gases-espectroscopia de masas (GC-MS); considerando que el residuo (>270°C) es sometido al fraccionamiento SARA como se muestra en la figura 23. Combinando los saturados y aromáticos de las dos fracciones, el análisis SARA se determina por completo. Por otra parte, la muestra de aceite puede tener inicialmente un peso constante a 60°C donde fluye con nitrógeno para producir un petróleo "estable" libre de volátiles. El petróleo es sometido al fraccionamiento SARA como se detalla a continuación. Este último enfoque requiere que todos los aceites se comparen con la base tope-aceite.

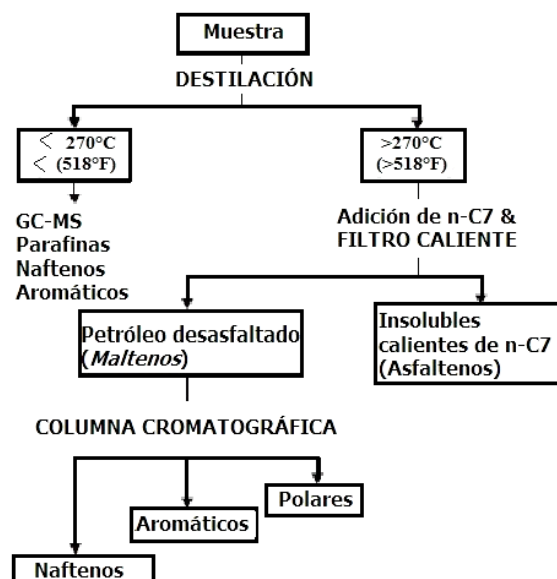


Figura 23. El análisis SARA fracciona el petróleo en saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos [30].

- **Fracción de asfaltenos**

Varios métodos para la determinación y variaciones del contenido de asfaltenos se basan en numerosos métodos analíticos de diferentes muestras de crudos, como ASTM D2007, Universal Oil Products (Estado) 614-80, y/o IP 143, han sido reportados [32, 35, 36, 37, 38]. Normalmente, una submuestra (~1–2 g) de los residuos o petróleo muerto estable se disuelve en 40 mL de disolvente (comúnmente n-heptano o n-pentano). También es común inicialmente disolver 1.0 g de residuos en 1.0 ml de tolueno antes de añadir los 40 mL de disolvente parafínico. La solución resultante se guarda entonces en la oscuridad durante varias horas y bajo una manta de nitrógeno a temperatura ambiente. Posteriormente, la solución es calentada a una temperatura cercana a su punto de ebullición (para derretir coprecipitados de las ceras y/o resinas si existen) y filtrada en caliente al vacío utilizando un filtro de 0.45 µm.

A continuación, el filtro se pliega para confinar el precipitado "es decir, asfaltenos + aceite residual", dentro de un aparato "soxhlet" (mostrado en la Figura 24), y posteriormente lavado utilizando n-heptano caliente (~75°C) hasta que el solvente en la sección superior del Soxhlet pase limpio. Después, el frasco que contenga n-heptano es reemplazado por otro frasco que contenga tolueno y el proceso de extracción continúa en el aparato soxhlet hasta que todos los "asfaltenos" sean disueltos desde el filtro.



La solución entonces es concentrada por la evaporación del tolueno y eventualmente transferida a una pequeña tasa para completar el secado con nitrógeno a 60°C. Finalmente, la muestra es pesada y la fracción de asfalto es cuantificada.



Figura 24. Aparato Soxhlet [30].

- **Fracciones de saturados, aromáticos y resinas**

El residuo desasfaltado (es decir, el filtrado) disuelto en el disolvente parafínico obtenido como se describió anteriormente se mezclan; una alícuota (del orden de 40 mg) luego es sometida a fraccionamiento por cromatografía líquida utilizando una columna de sílice empaquetada como se ilustra en el esquema de la Figura 25. Brevemente, la muestra diluida en el disolvente parafínico es puesta en la columna de sílice empaquetada como un alimento. Si bien los aromáticos y los compuestos polares absorben la sílice en forma de perlas, la fracción de saturados (S) pasa por la columna, junto con el disolvente (n-heptano o n-pentano) en un cristal prelavado.

Posteriormente, un disolvente polar muy fuerte y un disolvente de acción media, se cargan en la misma columna de sílice empaquetada (uno por uno) para recuperar los aromáticos (A) y resinas (R), respectivamente. Los residuos son recogidos en distintos recipientes de vidrio. Cada solución luego es sometida a roto-evaporación con nitrógeno bajo condiciones atmosféricas para eliminar los respectivos solventes.

Se observa que la fracción obtenida de saturados es de color blanco-opaco como las ceras; se considera también que los aromáticos y fracciones polares parecen ser de color marrón y muy oscuro, respectivamente.

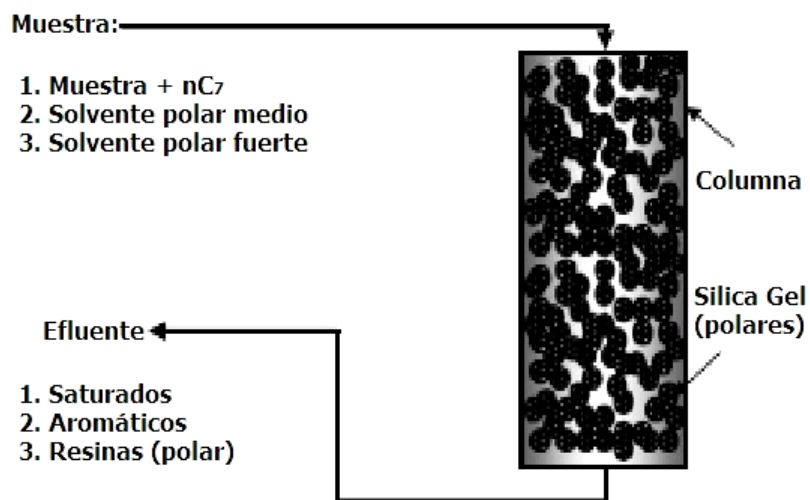


Figura 25. Esquema de la cromatografía líquida para la separación de los maltenos en el petróleo des-asfaltados utilizando una columna de sílice [30].

En la figura 26 se puede observar las fracciones ya destiladas, en el frasco se encuentra la muestra de petróleo pesado calentada. El tubo parado contiene la resina, el plato Petri contiene el asfalteno y los otros tubos contienen saturados y aromáticos.



Figura 26. Fracciones destiladas [50].

Si bien el análisis SARA resuelve sólo cuatro componentes y parece de baja resolución si se compara con los miles de componentes que pueden resolverse con las técnicas GC, la fortaleza del método radica en que analiza la muestra entera, desde los compuestos livianos hasta los pesados, y de este modo permite comparar todos los petróleos en base a un estándar consistente.

Por ejemplo, el análisis SARA confirma el aumento esperado del contenido de resinas y asfaltenos con la disminución de la densidad API. Además, para los petróleos convencionales, el análisis SARA provee una indicación de la estabilidad del fluido con respecto a la precipitación de asfaltenos,



consideración importante a la hora de diseñar esquemas e instalaciones de producción.

En el caso de los petróleos pesados, el análisis SARA es menos útil como indicador de la precipitación de asfaltenos, que se produce habitualmente cuando el petróleo pesado se diluye con ciertos gases o solventes. Además, las prácticas del análisis SARA pueden variar, dificultando la comparación de las mediciones obtenidas en diferentes laboratorios [28,29].

La ventaja del método SARA es que se trata de un procedimiento simple, que puede ser llevado a cabo en muchos laboratorios. No obstante, el análisis SARA también plantea numerosas desventajas, que se ponen de manifiesto cuando se utiliza con fines ajenos a su objetivo original.

En primer lugar, el petróleo muerto carece de los componentes gaseosos que están disueltos en los petróleos vivos y, por ende, los resultados no son representativos de la forma en que actuaría el petróleo bajo condiciones de yacimiento. Además, los métodos de laboratorio difieren considerablemente y la solubilidad de los asfaltenos varía con el tipo de n-alcano utilizado para precipitarlos. Esto significa que un mismo petróleo podría tener dos o más resultados SARA, dependiendo del precipitante utilizado. Dada su simplicidad, el análisis SARA se ha convertido en un medio generalizado para comparar los petróleos.

3.1.2 CII (Coloidal Instability Index)

Un método para la determinación de la estabilidad de los asfaltenos es el CII (coloidal instability index) o índice de inestabilidad coloidal propuesto por Asomaning and Watkinson [39]. El CII es definido como la relación entre las fracciones desfavorables (asfaltenos + saturados) sobre las fracciones favorable (resinas + aromáticos) del petróleo. Una relación superior a 0.9 significa que la cantidad de componentes desfavorables es superior a la cantidad de componentes favorables en el sistema; de ese modo, los asfaltenos probablemente serán inestables. Entonces, si la relación es menor a 0.7 los asfaltenos serán estables y si la relación está entre estos dos parámetros se encontrara en un estado meta-estable o incierto.

$$S + \frac{A}{Ar + R} = CII$$

Ec. 1



>0.9	INESTABLE
0.7 – 0.9	META – STABLE
<0.7	ESTABLE

Figura 27. Rangos para la determinación de la estabilidad de los asfaltenos según el CII.

3.1.3 STANKIEWICZ PLOT

Otro método analítico para la determinación de la estabilidad de los asfaltenos es el propuesto por Stankiewicz donde relaciona saturados/aromáticos vs asfaltenos/resinas en una sola gráfica. La primera relación (saturados/aromáticos) muestra una medida indirecta de la capacidad disolvente de la muestra en los asfaltenos (un valor elevado implica una tendencia pobre del disolvente). Por otra parte la relación asfaltenos/resinas, se refiere a la medida de la estabilidad coloidal de los asfaltenos (una baja proporción de asfaltenos/resinas implica una buena estabilización coloidal). Una gráfica con estas relaciones se construyó con datos de más de 30 campos con problemas de asfaltenos y más de 200 clases de fluidos diferentes de todo el mundo, se reproducen en la figura 28.

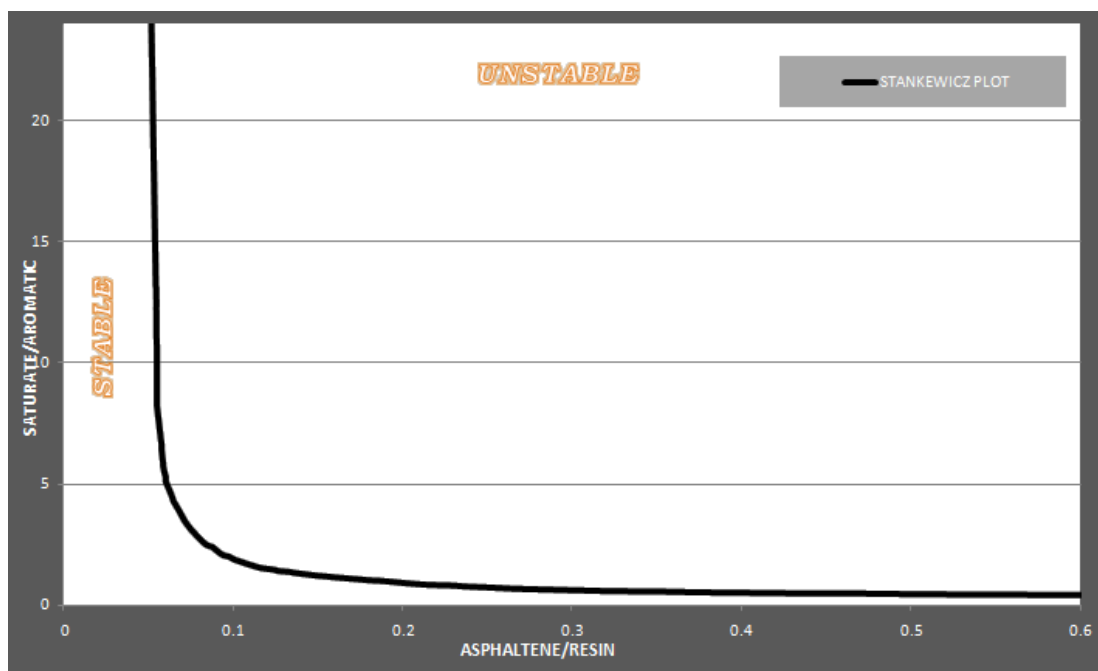


Figura 28. Stankiewicz Plot [32].



La curva que separa los aceites estables de los inestables se ha trazado sobre la base de observaciones que han tenido los autores y la experiencia operacional en estos campos. Como puede verse, dos grandes clasificaciones de crudos se observan fácilmente. Algunos crudos se ajustan a lo largo de la curva asintótica horizontal, la cual muestra que la estabilidad de los asfaltenos es predominantemente controlada por la aromaticidad. Otros datos están tabulados a lo largo de la curva asintótica vertical, lo que indica que la estabilidad de los asfaltenos es predominantemente controlada por las resinas [32].

3.2 DETERMINACIÓN DEL INICIO DE LA PRECIPITACIÓN

Para la determinación del inicio de la precipitación de los asfaltenos se emplean cuatro técnicas experimentales. La primera es bastante usual y se basa en la observación visual del inicio de la precipitación a través del análisis de las muestras en microscopio óptico. En la segunda técnica utilizada, el inicio de la floculación puede ser determinada a través del monitoreo de la viscosidad cinemática de las muestras que sufren una variación significativa en el punto de inicio de la floculación. La espectroscopia de impedancia, basada en propiedades dieléctricas, se emplea como una tercera técnica para el esclarecimiento de posibles dudas relacionadas en la determinación del inicio de la precipitación. Y la última la utilización de un refractómetro de fibra óptica.

3.2.1 Microscopía óptica

Para el inicio de la precipitación de los asfaltenos se usa un microscopio de última tecnología y un software (Image-Pro Plus), que a través de sucesivas adiciones de floculante (n-heptano), usando una pipeta volumétrica con precisión de 0,1 ml floculante/g de petróleo, al sistema conteniendo aproximadamente 5g de petróleo. Es mantenido en agitación por un mínimo de 3 minutos y sometido a constante inspección al microscopio óptico hasta observar los sólidos precipitados con un aspecto fractal. Los experimentos se tienen que hacer a una temperatura ambiente de 28 °C y a una presión de 1 atm [44].

3.2.2 Viscosidad cinemática

El inicio de la precipitación de los asfaltenos se determina a través de un análisis de la viscosidad cinemática en varias muestras con diferentes



relaciones entre la solución de petróleo y el heptano. El punto de floculación de los asfaltenos se determina gráficamente a través del cambio del comportamiento de la curva de viscosidad cinemática en función de la concentración de heptano en solución [44].

3.2.3 Espectroscopía de impedancia

Se usa un impedancímetro acoplado a una interface dieléctrica para aumentar la sensibilidad, a una temperatura de 26 °C se prepara una solución patrón petróleo/tolueno en proporción 2:1, luego se separa la muestra en varios erlenmeyers. En cada erlenmeyer se adiciona un volumen conocido de heptano; se agita durante 3 minutos y luego se coloca una alícuota de la muestra en el aparato y en seguida se realiza la medida de conductividad eléctrica [44].

3.2.4 Refractómetro de fibra óptica

Este dispositivo se utiliza para medir el índice de refracción de aceites crudos y asfaltenos en soluciones de tolueno utilizando un refractómetro de fibra óptica diseñado para trabajar con muestras de alta viscosidad y alta densidad óptica. Los datos de las muestras se analizan utilizando la teoría Lorentz-Lorenz y simples normas de mezclas.

El índice de refracción se mide para aceites crudos sin diluir y para aceites crudos con diferente gravedad API (American Petroleum Institute) y cantidad de asfaltenos. La aparición de la floculación en aceites crudos y soluciones de asfaltenos se miden utilizando n-heptano como el agente precipitante [45].

3.3 PROBLEMÁTICA DE LOS ASFALTENOS

Las variaciones de las propiedades de los fluidos que tienen lugar comúnmente durante la producción de petróleo, tales como los cambios producidos en la presión, la temperatura y la composición, pueden precipitar los asfaltenos. Pequeñas cantidades de asfaltenos pueden adherirse a los granos de las formaciones, las bombas, los tubulares, las válvulas de seguridad y las líneas de flujo sin perturbar el flujo; sin embargo, los depósitos de gran espesor pueden producir la interrupción de la producción (figura 29).

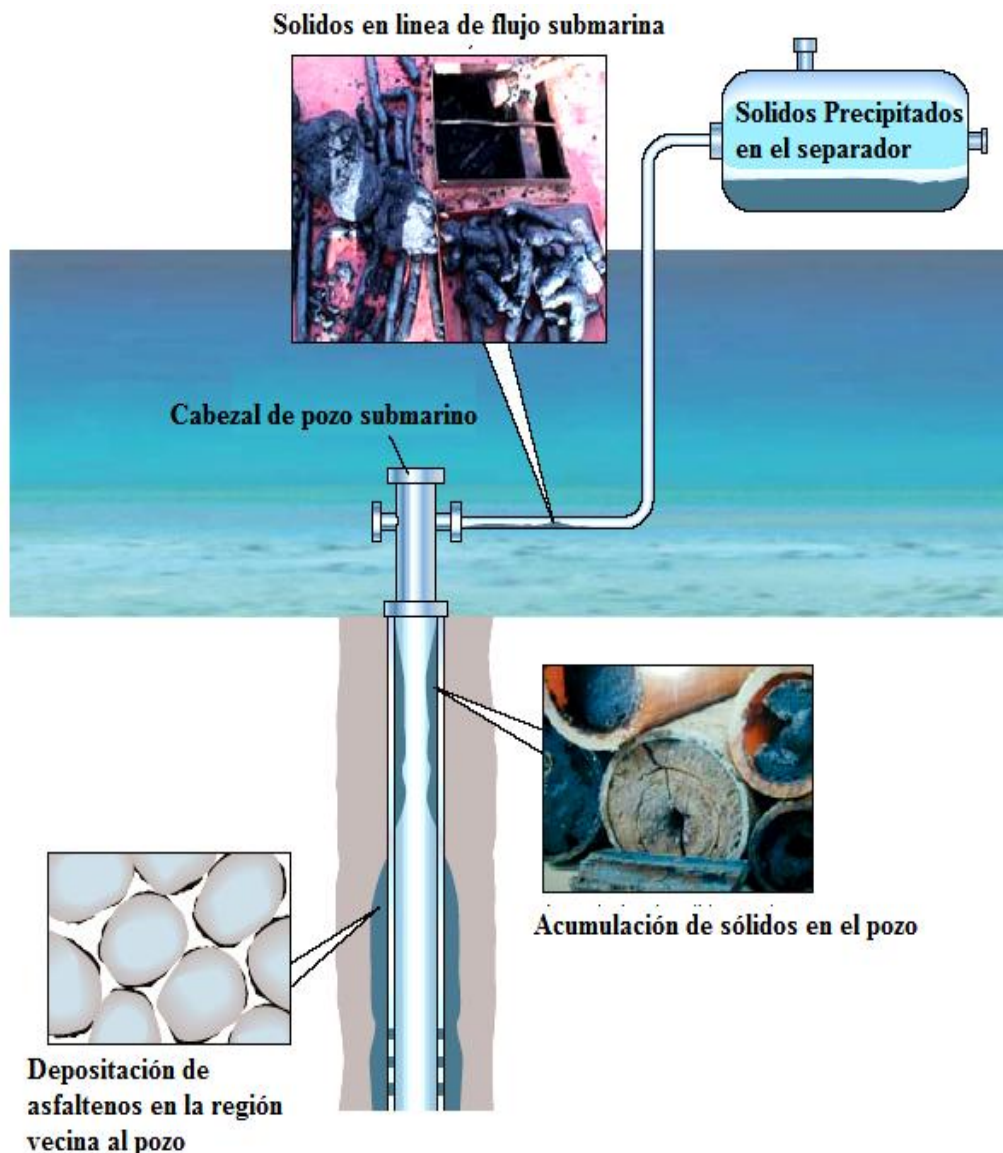


Figura 29. Problemas ocasionados por la precipitación y deposición de los asfaltenos [50].

La optimización de la producción requiere, en este caso, el conocimiento de la composición del petróleo y de las condiciones bajo las cuales sus asfaltenos se mantendrán en solución. La mera presencia de asfaltenos en un petróleo crudo no es indicativa de la existencia de problemas de producción asociados con la presencia de asfaltenos. Los petróleos pesados, aquellos que poseen las mayores concentraciones de asfaltenos, suelen mantenerse estables durante la producción, y no contribuyen a taponar el pozo. Los problemas de precipitación de asfaltenos son más comunes en los petróleos más livianos



que contienen cantidades menores de asfaltenos y se encuentran en yacimientos cuyas presiones son muy superiores a la del punto de burbujeo.

Si bien los asfaltenos poseen utilidad práctica, tal como la de material para la construcción de caminos, impermeabilización y recubrimiento de techados, y como agentes de curado e inhibidores de corrosión, suelen ser considerados una amenaza en el campo petrolero.

Las posibilidades de que los asfaltenos obturen los sistemas continúan en el sector de industrialización del petróleo, y constituyen una preocupación para los refinadores porque los asfaltenos son componentes significativos de los petróleos pesados que ingresan cada vez más en las corrientes de procesamiento de las refinerías. Los asfaltenos también intervienen en la estabilidad de las emulsiones agua-petróleo y en la mojabilidad de las formaciones [9, 57].



4 PREDICCIÓN DE LA ESTABILIDAD DE LOS ASFALTENOS BASADOS EN PARÁMETROS FÍSICO-QUÍMICOS

Los parámetros del análisis SARA (Saturados, Aromáticos; Resinas y Asfaltenos) y la prueba del inicio de la precipitación (IP), son en la actualidad métodos utilizados para la determinación de la estabilidad de los asfaltenos en el crudo.

Considerando lo anterior, se desarrolló un estudio sistemático que no sólo utiliza los parámetros del análisis SARA, sino también la relación entre estos parámetros físico-químicos y la correlaciona con otros métodos y pruebas como el IP, CII (Coloidal Instability Index) y Stankiewicz plot, para hacer una determinación acertada y concreta de la estabilidad de los asfaltenos.

Para este estudio se usaron 45 muestras de petróleo crudo que difieren en gran medida en su composición y cuyos datos provienen de campos de Brasil, Colombia y Venezuela. Es importante recordar que hay muchas variaciones en el fraccionamiento del método SARA, por lo tanto los análisis SARA aquí descritos deben usarse con precaución. En otras palabras, se debe garantizar que las fracciones SARA se obtienen estrictamente siguiendo el mismo procedimiento experimental y técnicas analíticas descritas por el autor del método SARA.

En la tabla 2 se encuentran los análisis SARA correspondientes a 10 muestras de crudos brasileños obtenidos exactamente al inicio de la precipitación; el IP fué determinado a partir de tres técnicas experimentales: microscopio óptico, viscosidad cinemática y espectroscopía de impedancia (Ver Anexo 1). En la tabla se verifica que la muestra con densidad más alta es P4, con 13.2 °API y la densidad más baja es la de P7 y P10, con 48.5 °API. El mayor IP corresponde a la muestra P1 de 7.0 mg/l y el más bajo P10 con 1.2 mg/l. Los extremos de la cantidad de asfaltenos presentes en la muestra, son P4 y P8 con 2.29% y 0.07% respectivamente.

Tabla 2. Crudos Brasileños. Propiedades de los petróleos puros. D – Densidad (°API), S - Saturados, Ar – Aromáticos, R – Resinas, A – Asfaltenos, IP – inicio de la precipitación.

MUESTRA	D °API	IP ml/g	S % m/m	Ar % m/m	R % m/m	A % m/m
P1	18.6	7.0	91.04	6.09	2.78	0.10
P2	16.8	4.0	85.21	8.39	5.79	0.62
P3	25.3	2.8	84.65	9.06	5.66	0.62



P4	13.2	3.2	79.81	7.72	10.17	2.29
P5	19.6	3.2	81.57	10.33	7.19	0.91
P6	24.8	2.8	85.30	9.24	4.41	1.08
P7	48.5	-	84.30	11.00	4.70	0.50
P8	24.8	6.6	92.34	3.92	3.67	0.07
P9	30.3	4.6	92.20	4.37	3.09	0.35
P10	48.5	1.2	77.19	16.05	5.82	0.93

-los análisis fueron suministrados por Maria do Socorro Evangelista Garreto (Universidad federal de Maranhao, Brasil).

La tabla 3, muestra el análisis SARA, para 11 muestras de crudos venezolanos; el IP se obtuvo usando la técnica de refractómetro de fibra óptica (Ver Anexo 1). Se observa que las muestras con densidad más alta son V3 y V5, con 8.0 °API y el petróleo con densidad más baja es V8, con 28.0 °API. El mayor IP corresponde a la muestra V1 de 3.3 mg/l y el más bajo V9 con 1.4 mg/l. Los extremos de la cantidad de asfaltenos presentes en la muestra, son V3 con 19.0%, V8 y V10 con 4.0%.

Tabla 3. Crudos Venezolanos. Propiedades de los petróleos puros. D – Densidad (°API), S - Saturados, Ar – Aromáticos, R – Resinas, A – Asfaltenos, IP – inicio de la precipitación.

MUESTRA	D °API	IP ml/g	S % m/m	Ar % m/m	R % m/m	A % m/m
V1	9.0	3.3	25.0	33.0	29.0	13.0
V2	15.0	3.1	30.0	26.0	32.0	12.0
V3	8.0	2.9	10.0	23.0	48.0	19.0
V4	15.0	2.8	25.0	28.0	35.0	11.0
V5	8.0	2.3	11.0	19.0	57.0	13.0
V6	20.0	2.2	25.0	24.0	36.0	15.0
V7	21.0	1.8	21.0	27.0	37.0	15.0
V8	28.0	1.6	35.0	33.0	28.0	4.0
V9	20.0	1.4	44.0	25.0	21.0	10.0
V10	21.0	1.5	22.0	30.0	44.0	4.0
V11	21.0	1.5	35.0	24.0	32.0	9.0

-los análisis fueron suministrados por Jimmy Castillo (facultad de Química de la Universidad Central de Venezuela).

La tabla 4, muestra el análisis SARA, para 24 muestras de crudos colombianos; La mayor cantidad de asfaltenos está presente en la muestra OSH con 13.1% y el menor valor corresponde a CLL, con 1.8%.



La diversidad en cada una de las propiedades es importante en estos estudios para que se tenga una buena representatividad de los resultados evaluados en este trabajo

Tabla 4. Crudos Colombianos. Propiedades de los petróleos puros. S - Saturados, Ar – Aromáticos, R – Resinas, A – Asfaltenos.

MUESTRA	°API	IP ml/g	S % m/m	Ar % m/m	R % m/m	A % m/m
HH14	-	-	34.4	14.6	40.3	10.6
HH13	-	-	32.9	27.0	29.8	10.3
HH12	-	-	36.1	20.9	32.7	10.3
HH11	-	-	40.8	14.8	34.4	10.0
HH10	-	-	41.5	18.5	30.6	9.4
HH9	-	-	40.3	20.9	29.8	9.0
HH8	-	-	40.5	22.6	28.1	8.8
HH7	-	-	39.1	17.2	34.2	9.5
HH6	-	-	38.4	27.4	26.4	7.8
HH5	-	-	41.8	17.9	31.6	8.8
HH4	-	-	42.6	22.7	25.5	9.2
HH3	-	-	45.6	16.1	28.8	9.4
OEH	-	-	51.5	13.8	27.7	7.0
PSH	-	-	52.9	16.7	26.3	4.1
OSH	-	-	58.7	9.6	18.6	13.1
HH2	-	-	49.8	16.8	23.2	10.2
HH1	-	-	44.4	14.5	31.4	9.6
TMP	-	-	74.2	9.6	10.6	5.5
AE1	-	-	60.4	17.5	16.2	6.0
AE2	-	-	63.7	12.9	18.4	4.9
ARY	-	-	72.7	11.1	13.7	2.5
CN1	-	-	76.1	8.9	12.2	2.8
CN2	-	-	75.4	8.5	11.8	4.3
CLL	-	-	78.4	8.0	11.9	1.8

-los análisis SARA fueron suministrados por el laboratorio de pruebas especiales, Universidad Surcolombiana.

4.1 RELACIÓN ENTRE LOS PARÁMETROS FISICOQUÍMICOS

Los parámetros considerados para este estudio fueron el contenido de asfaltenos (A), resinas (R), saturados (S), aromáticos (Ar), y las relaciones, resinas/asfaltenos (R/A), saturados/aromáticos (S/Ar), saturados/asfaltenos



(S/A), aromáticos/asfaltenos (Ar/A), aromaticos/saturados*asfaltenos (Ar/S*A), resinas/asfaltenos*saturados/aromaticos [(R/A)/(S/Ar)], resinas* aromaticos/saturados (RAr/S) y saturados*aromaticos/asfaltenos (S*Ar/A). Los resultados entre las diversas fracciones son representadas en la tabla 5.

Las correlaciones entre los diversos parámetros pueden ser mejor visualizadas en las graficas 1 a 12.

Tabla 5. Relación entre los parámetros físico-químicos.

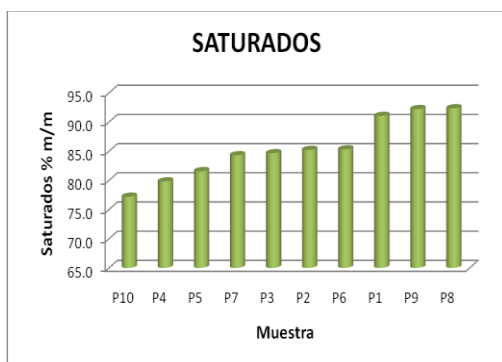
MUESTRA	R/A	S/Ar	S/A	Ar/A	Ar/(S*A)	(R/A)/(S/Ar)	R(Ar/S)	(S*Ar)/A
P1	27.8	14.9	910.4	60.9	0.0	1.9	0.2	5544.3
P2	9.3	10.2	137.4	13.5	0.1	0.9	0.6	1153.1
P3	9.1	9.3	136.5	14.6	0.1	1.0	0.6	1237.0
P4	4.4	10.3	34.9	3.4	0.2	0.4	1.0	269.1
P5	7.9	7.9	89.6	11.4	0.1	1.0	0.9	926.0
P6	4.1	9.2	79.0	8.6	0.1	0.4	0.5	729.8
P7	9.4	7.7	168.6	22.0	0.1	1.2	0.6	1854.6
P8	52.4	23.6	1319.1	56.0	0.0	2.2	0.2	5171.0
P9	8.8	21.1	263.4	12.5	0.0	0.4	0.1	1151.2
P10	6.3	4.8	83.0	17.3	0.2	1.3	1.2	1332.2
V1	2.2	0.8	1.9	2.5	17.2	2.9	38.3	63.5
V2	2.7	1.2	2.5	2.2	10.4	2.3	27.7	65.0
V3	2.5	0.4	0.5	1.2	43.7	5.8	110.4	12.1
V4	3.2	0.9	2.3	2.5	12.3	3.6	39.2	63.6
V5	4.4	0.6	0.8	1.5	22.5	7.6	98.5	16.1
V6	2.4	1.0	1.7	1.6	14.4	2.3	34.6	40.0
V7	2.5	0.8	1.4	1.8	19.3	3.2	47.6	37.8
V8	7.0	1.1	8.8	8.3	3.8	6.6	26.4	288.8
V9	2.1	1.8	4.4	2.5	5.7	1.2	11.9	110.0
V10	11.0	0.7	5.5	7.5	5.5	15.0	60.0	165.0
V11	3.6	1.5	3.9	2.7	6.2	2.4	21.9	93.3
HH14	3.8	2.4	3.2	1.4	4.5	1.6	17.1	47.1
HH13	2.9	1.2	3.2	2.6	8.4	2.4	24.5	86.3
HH12	3.2	1.7	3.5	2.0	5.9	1.8	18.9	73.1
HH11	3.5	2.8	4.1	1.5	3.6	1.3	12.5	60.8
HH10	3.2	2.2	4.4	2.0	4.2	1.5	13.7	81.6
HH9	3.3	1.9	4.5	2.3	4.7	1.7	15.4	93.8
HH8	3.2	1.8	4.6	2.6	4.9	1.8	15.6	103.9
HH7	3.6	2.3	4.1	1.8	4.2	1.6	15.1	71.1
HH6	3.4	1.4	4.9	3.5	5.6	2.4	18.8	134.7
HH5	3.6	2.3	4.7	2.0	3.8	1.5	13.5	84.4
HH4	2.8	1.9	4.7	2.5	4.9	1.5	13.6	105.5



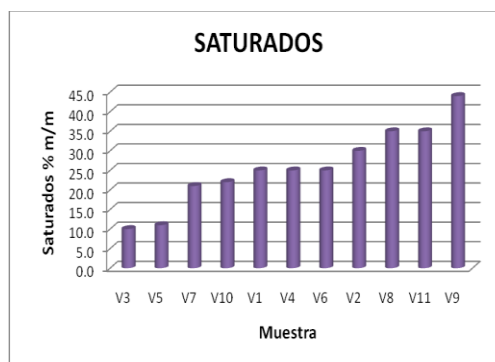
MUESTRA	R/A	S/Ar	S/A	Ar/A	Ar/(S*A)	(R/A)/(S/Ar)	R(Ar/S)	(S*Ar)/A
HH3	3.1	2.8	4.8	1.7	3.3	1.1	10.2	78.1
OEH	3.9	3.7	7.3	2.0	1.9	1.1	7.4	100.6
PSH	6.4	3.2	12.9	4.1	1.3	2.0	8.3	215.8
OSH	1.4	6.1	4.5	0.7	2.1	0.2	3.0	43.0
HH2	2.3	3.0	4.9	1.6	3.4	0.8	7.8	81.9
HH1	3.3	3.1	4.6	1.5	3.1	1.1	10.2	66.9
TMP	1.9	7.7	13.4	1.7	0.7	0.2	1.4	128.7
AE1	2.7	3.4	10.1	2.9	1.7	0.8	4.7	176.4
AE2	3.8	4.9	13.0	2.6	1.0	0.8	3.7	167.9
ARY	5.5	6.5	29.4	4.5	0.4	0.8	2.1	327.3
CN1	4.4	8.6	27.5	3.2	0.3	0.5	1.4	244.7
CN2	2.7	8.9	17.4	2.0	0.5	0.3	1.3	147.2
CLL	6.8	9.8	44.8	4.6	0.2	0.7	1.2	356.8

Para las muestras de petróleos Brasileiros evaluadas la cantidad de saturados en el inicio de la precipitación varia de 77.19% en el caso del petróleo P10 a 92.34% para el petróleo P8 (grafica 1a). Se concluye que la precipitación ocurre siempre con altos contenidos de saturados, específicamente mayor que 77.19%, para estas muestras. Una gran cantidad de saturados en el inicio de la precipitación de los asfaltenos puede indicar una mayor dependencia que los otros parámetros (aromáticos y resinas) en el proceso de la solubilización de los asfaltenos [44]. En el caso de los petróleos venezolanos el petróleo con mayor cantidad de saturados es V9 con 44% y V3 con la menor cantidad con 10 % (grafica 1b). La grafica 1c presenta los porcentajes de la fracción saturados para los crudos colombianos; el CLL con una cantidad de 78.43 % de saturados y el menor con 32.9% correspondiente a la muestra HH13.

Gráfica 1a. Saturados vs muestra para crudos Brasileiros

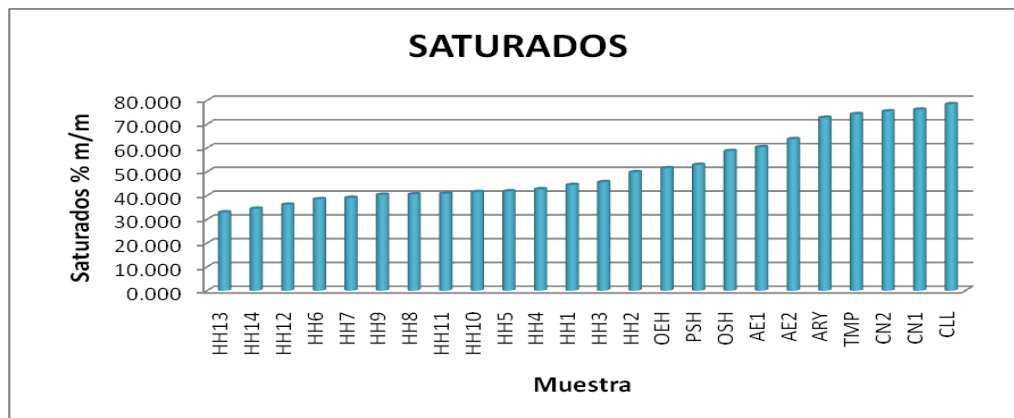


Gráfica 1b. Saturados vs muestra para crudos Venezolanos





Gráfica 1c. Saturados vs muestra para crudos Colombianos



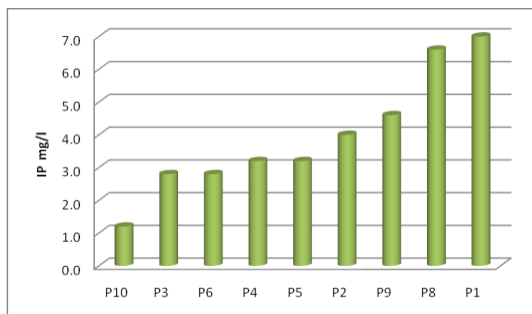
Teóricamente, se puede inferir que cuanto mayor es la cantidad de saturados en el petróleo original, menor sería la cantidad de n-heptano necesaria para la precipitación de los asfaltenos, consecuentemente menor sería el inicio de la precipitación (inestabilidad). Por lo tanto, ese no fue el comportamiento encontrado, pues los resultados revelaron que algunos petróleos con alto contenido de saturados (por ejemplo, el P8) representan el inicio de la precipitación de los asfaltenos mayor que en las otras muestras, en cuanto otros petróleos con bajo contenido de saturados, por ejemplo, el P4 y el P10 con 79.81% y 77.19% respectivamente, representan el inicio de la precipitación menor que los demás (ver grafica 1a).

Si se detalla la gráfica de los crudos colombianos también se observan porcentajes muy grandes de saturados en las muestras lo que indicaría una posible inestabilidad en todas, ya que no se tiene datos de IP o de densidades ($^{\circ}$ API) con los cuales pueda compararse.

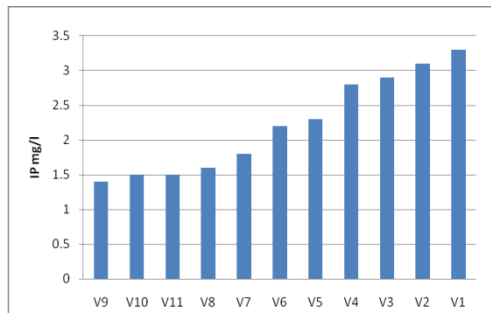
Para los petróleos de Venezuela la muestra con el mayor contenido de saturados (V9 con 44%) representa un inicio de precipitación menor que los demás crudos venezolanos (ver grafica 2b). Este resultado indica que la estabilidad de los petróleos no puede ser relacionado exclusivamente con el contenido de saturados y el inicio de la precipitación, y es el fundamento de este proyecto relacionar todos los parámetros SARA para así poder determinar una estabilidad de los asfaltenos.



Gráfica 2a. Inicio de la Precipitación para crudos Brasileños

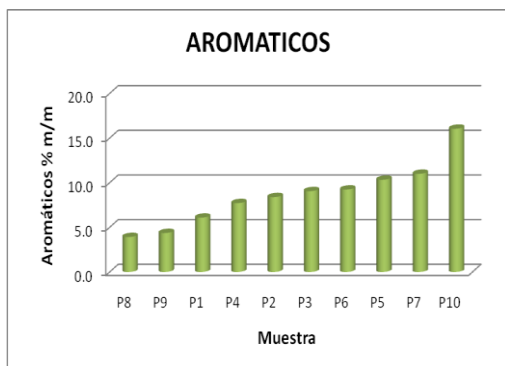


Gráfica 2b. Inicio de la Precipitación para crudos Venezolanos

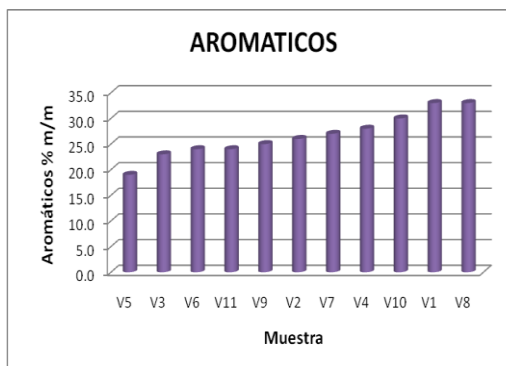


Resultados similares fueron obtenidos para el parámetro "aromáticos" (grafica 3a, 3b, 3c) pues, se esperaba que cuanto mayor fuese la cantidad de aromáticos presentes en el petróleo mayor sería el inicio de la precipitación [44], es decir, una estabilidad de las muestras y un comportamiento inverso fue observado para este parámetro.

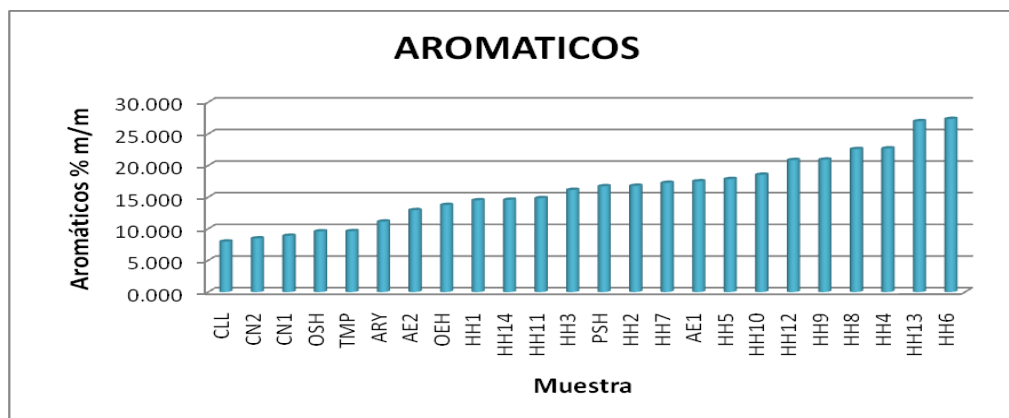
Gráfica 3a. Aromáticos vs muestra para crudos Brasileños



Gráfica 3b. Aromáticos vs muestra para crudos Venezolanos



Gráfica 3c. Aromáticos vs muestra para crudos Colombianos

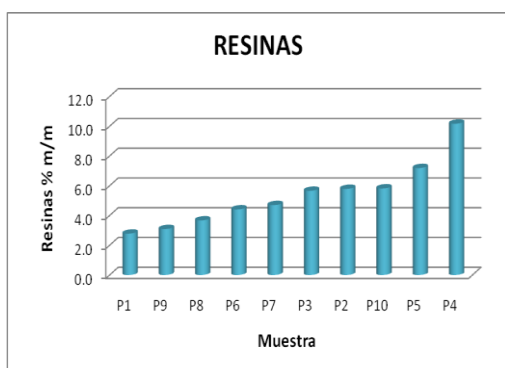




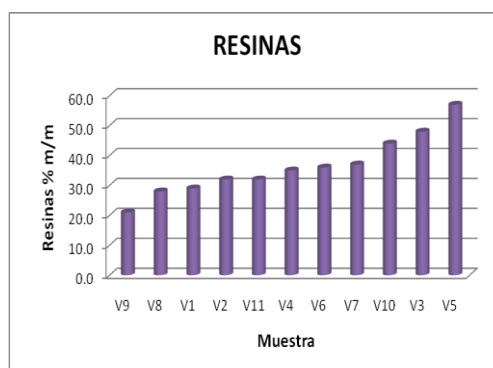
Debido a la estructura poliaromática de los asfaltenos [42] sería esperado que el efecto de la aromaticidad de los petróleos ayudara al proceso de solubilización de los asfaltenos retardando el inicio de la precipitación, esto ocurre cuando se adiciona tolueno en los petróleos [43]. Este resultado puede indicar comportamientos distintos de los asfaltenos para la aromaticidad natural del petróleo y para la aromaticidad adicionada al petróleo.

Las graficas 4a, 4b, 4c ,5a, 5b y 5c muestran aisladamente el efecto de los parámetros resinas y asfaltenos, sin embargo es más importante un análisis conjunto de la relación entre las resinas y los asfaltenos, considerando, sobretodo que la literatura relata que las resinas son buenas dispersantes de los asfaltenos [45].

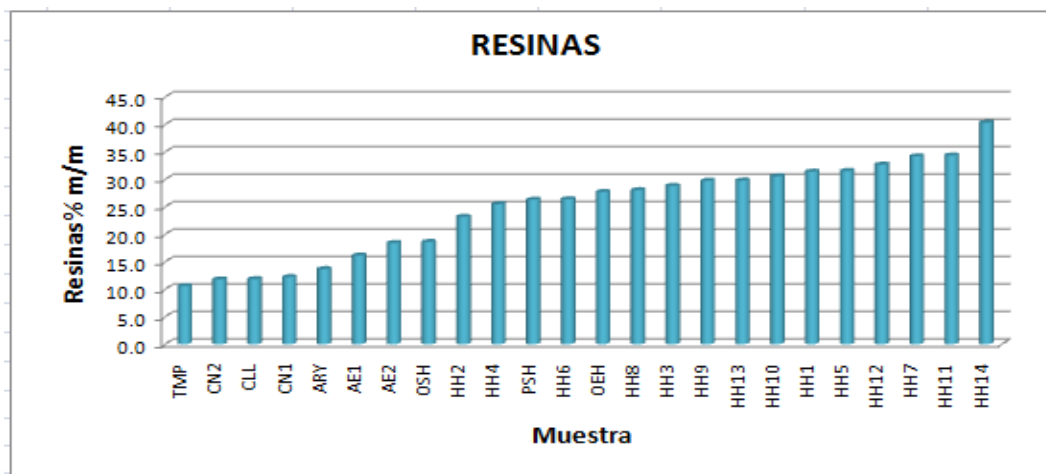
Gráfica 4a. Resinas vs muestra para crudos Brasileños



Gráfica 4b. Resinas vs muestra para crudos Venezolanos

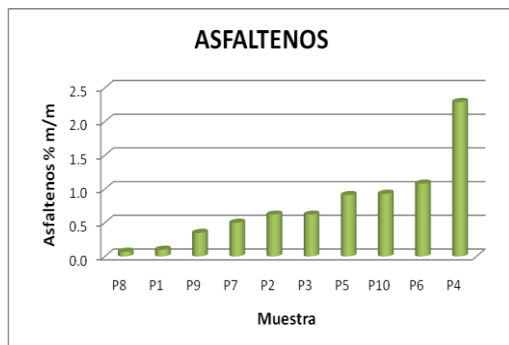


Gráfica 4c. Resinas vs muestra para crudos Colombianos

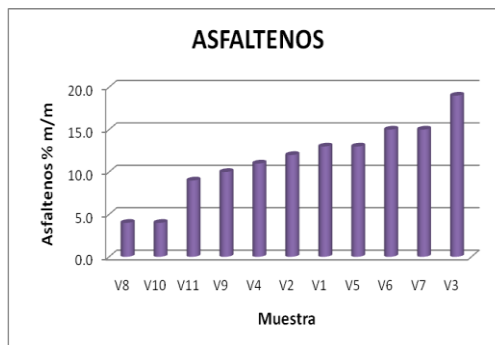




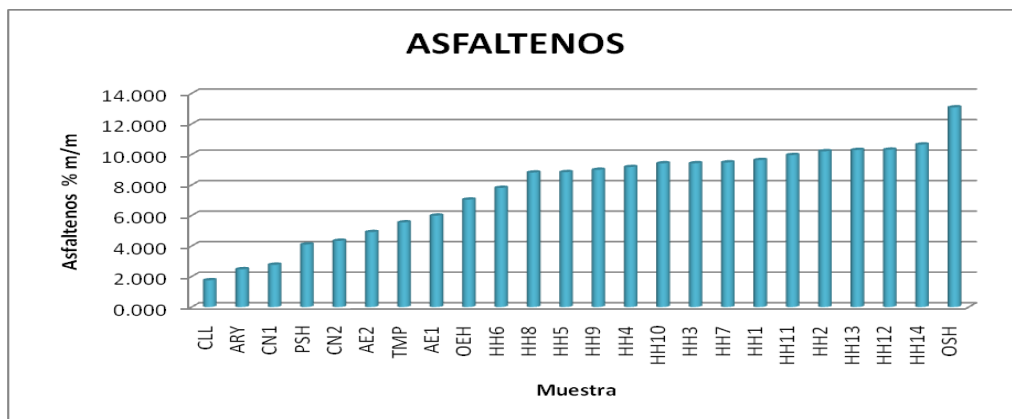
Gráfica 5a. Asfaltenos vs muestra para crudos Brasileños



Gráfica 5b. Asfaltenos vs muestra para crudos Venezolanos



Gráfica 5c. Asfaltenos vs muestra para crudos Colombianos



Para el parámetro "Resinas", (gráficas 4a, 4b, 4c), no fue observada ninguna tendencia marcada de comportamiento capaz de relacionarlos con la estabilidad de los asfaltenos en el petróleo, aunque muestras como el P1 y P8 muestran una cantidad baja de resinas y son los crudos que representan el inicio de la precipitación más alto, sin embargo este parámetro no puede ser determinante ya que para las muestras de Colombia y Venezuela no es representativo.

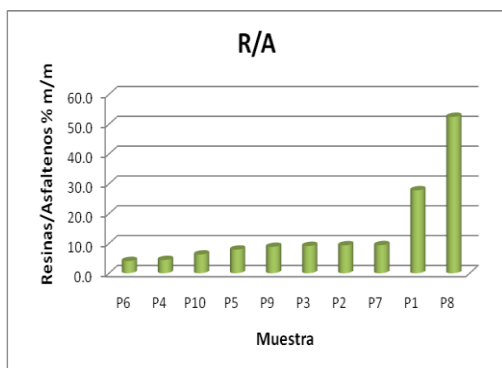
Para el parámetro "Asfaltenos" (gráfica 5a), se observa una pequeña tendencia que muestra que cuanto menor es el contenido de asfaltenos (variando de 0.07% para el petróleo P8 a 0.1 para el petróleo P1), mayor es el inicio de la precipitación (estabilidad). Pero se ve un comportamiento inverso para los crudos venezolanos (gráfica 5b) donde muestras con alto inicio de la precipitación como el V3 presenta un contenido de asfaltenos relativamente alto (19 %).



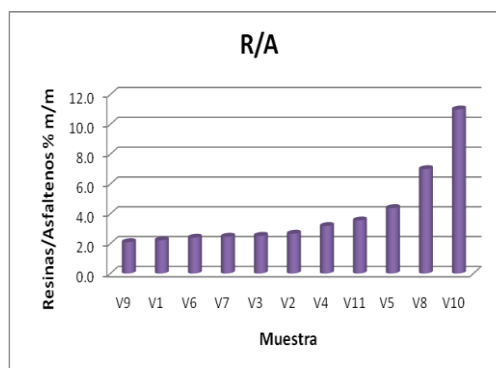
Por lo tanto no se puede afirmar como regla general, que petróleos con bajo contenido de asfaltenos representan un alto inicio de la precipitación ya que existen petróleos con alto contenido de asfaltenos y alto inicio de la precipitación. Resumiendo, para todos estos parámetros (aromáticos, saturados, resinas y asfaltenos), la estabilidad de los asfaltenos no puede ser asociada a cada una de ellas aisladamente.

Un análisis más detallado de las relaciones entre estos parámetros (aromáticos, saturados, resinas y asfaltenos) se mostrará a partir de la grafica 6a.

Gráfica 6a. Resinas/Asfaltenos vs muestra para crudos Brasileños



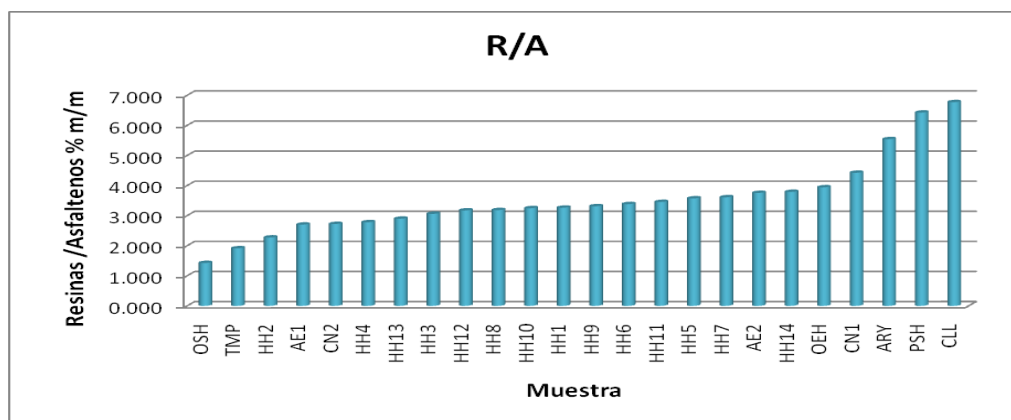
Gráfica 6b. Resinas/Asfaltenos vs muestra para crudos Venezolanos



En la gráfica 6a se observó que la relación Resinas/Asfaltenos agrupa los petróleos en dos clases: los petróleos con bajo contenido de R/A (P2, P3, P4, P5, P6, P9 y P10), grupo I, representando un bajo inicio de precipitación y los petróleos con alto contenido de R/A (P1, P8), grupo II, que muestran un alto inicio de precipitación. Los petróleos venezolanos se agruparon también en dos clases; el grupo I correspondiente a los petróleos de menor contenido de R/A (V1, V2, V3, V4, V5, V6, V7, V9) y el grupo II con mayor contenido de R/A (V8 Y V10), que en cuanto al inicio de la precipitación dejan ver un comportamiento inverso al de los crudos brasileros. Los crudos colombianos muestran valores de R/A muy bajos pero petróleos como PSH muestran un comportamiento similar a los petróleos P1, P8, V10 y V8; y esta tendencia se podrá observar a lo largo de todas las graficas propuestas.



Grafica 6c. Resinas/Asfaltenos vs muestra para crudos Colombianos



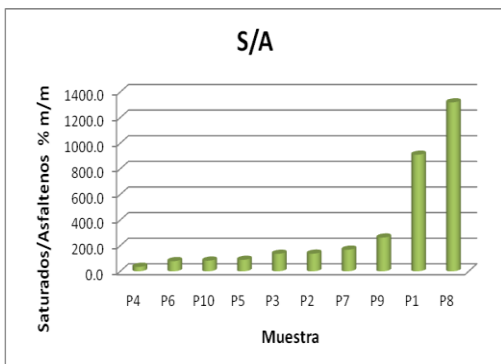
Este resultado sugiere, en principio, dos comportamientos similares sobre la estabilización de los asfaltenos, en este caso, el parámetro R/A podría ser utilizado como un criterio para evaluar la precipitación de los asfaltenos en el crudo. Ese resultado refuerza la influencia de las moléculas de resinas en el proceso de dispersión y/o solubilización de los asfaltenos [45].

Es importante denotar que el inicio de la precipitación no es totalmente representativo para la estabilidad de los asfaltenos en el crudo, ya que difiere dependiendo del solvente y el método utilizado para su determinación (Ver Anexo 1). Si bien el IP es un parámetro tomado por la mayoría de empresas del sector petrolero como una herramienta eficaz y a veces única para determinar la estabilidad de los asfaltenos en el petróleo crudo, con este estudio se comprueba que no puede ser utilizada como tal; ya que se encontró muestras con un bajo valor de inicio de la precipitación que se encuentran en un estado ESTABLE o muestras con alto IP que se encuentran en un estado INESTABLE. De aquí la importancia de relacionar los parámetros del análisis SARA.

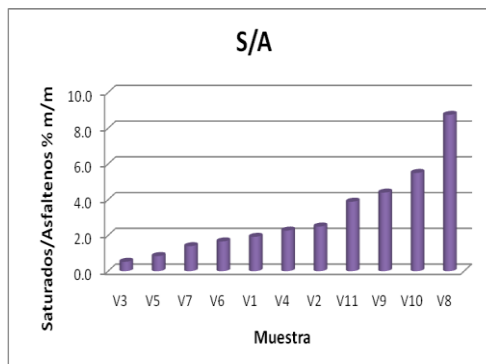
Un Comportamiento semejante fue observado para las relaciones Saturados/Asfaltenos (gráfica 7a, 7b, 7c), Aromáticos/Asfaltenos (gráfica 8a, 8b, 8c), resina*aromático/saturado*asfalteno (gráfica 9a, 9b, 9c), saturados*aromáticos/asfaltenos (gráfica 10a, 10b, 10c), y Aromáticos/Saturados*Asfaltenos (gráfica 12a, 12b, 12c) mostrando una tendencia para las muestras de crudo que posiblemente se encuentran en estado estable (P1, P8, V8,V10) y la muestra PSH en el caso de los petróleos colombianos la que más se acerca a esta tendencia.



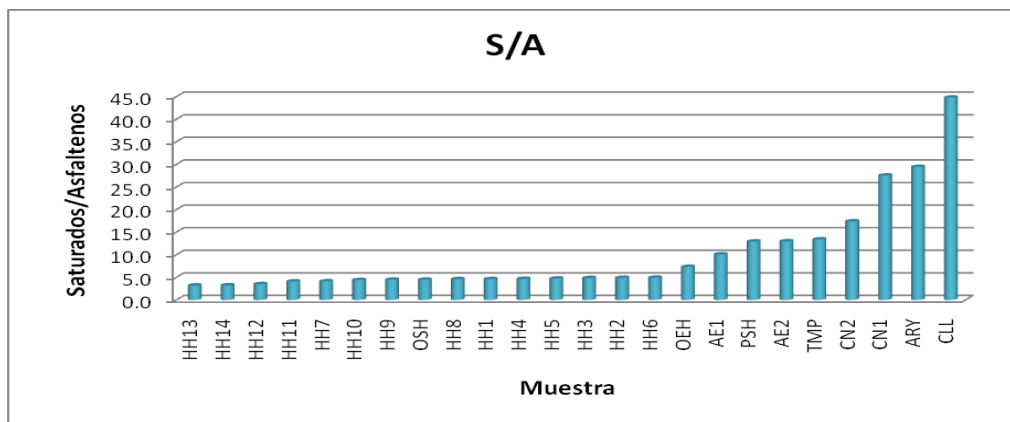
Gráfica 7a. Saturados/Asfaltenos vs muestra para crudos Brasileños



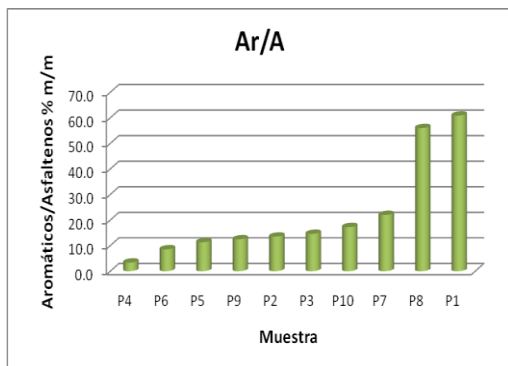
Gráfica 7b. Saturados/Asfaltenos vs muestra para crudos Venezolanos



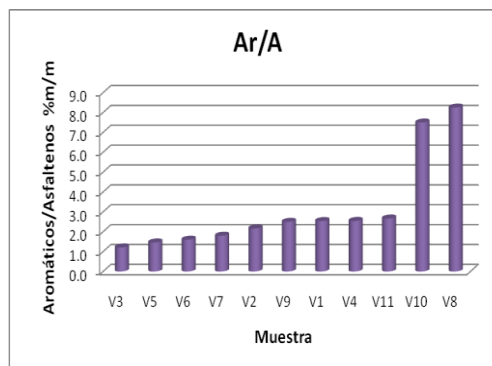
Gráfica 7c. Saturados/Asfaltenos vs muestra para crudos Colombianos



Gráfica 8a. Aromáticos/Asfaltenos vs muestra para crudos Brasileños

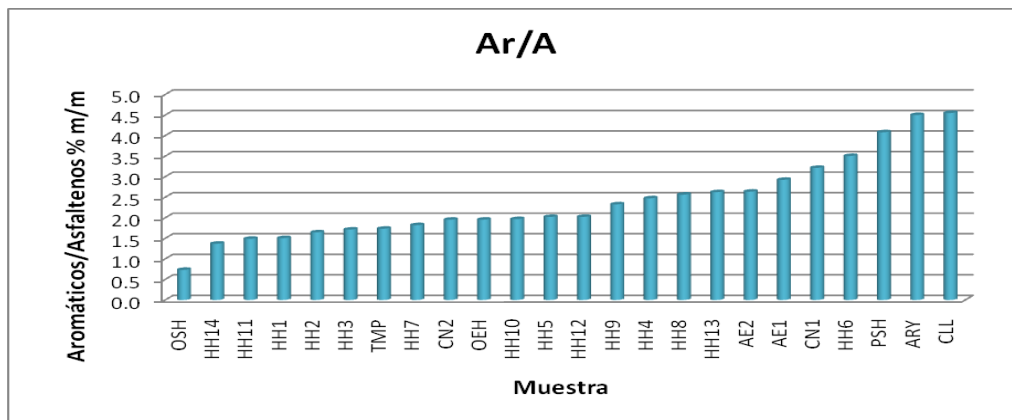


Gráfica 8b. Aromáticos/Asfaltenos vs muestra para crudos Venezolanos

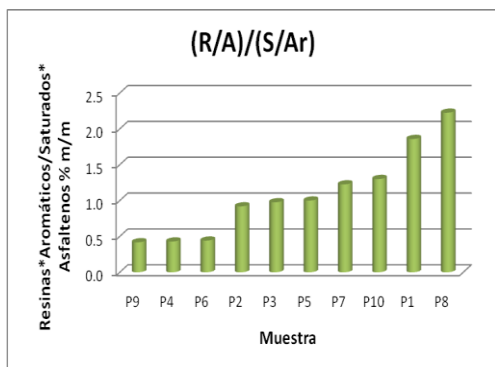




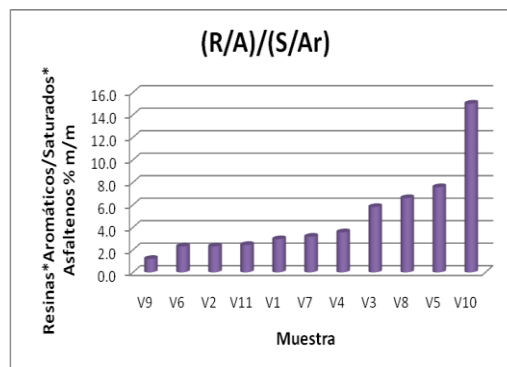
Grafica 8c. Aromáticos/Asfaltenos vs muestra para crudos Colombianos



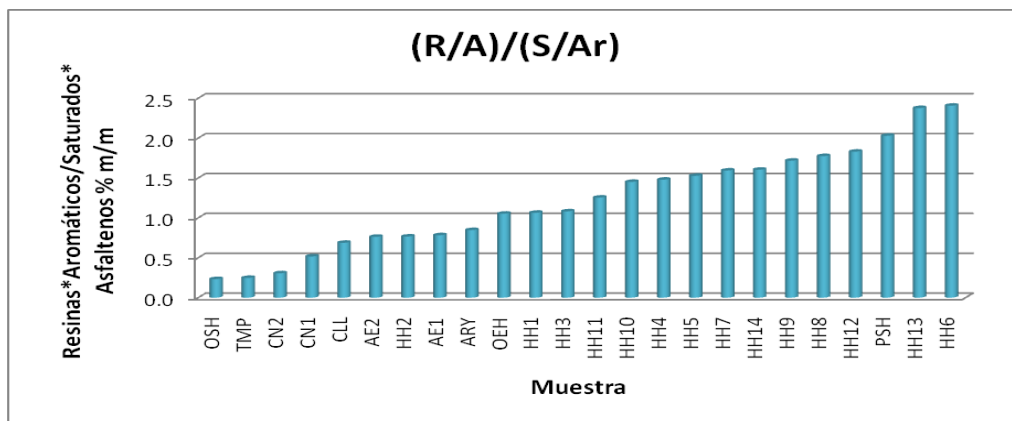
Gráfica 9a. (Resinas*Aromáticos)/(Saturados*Asfaltenos) vs muestra para crudos Brasileiros



Grafica 9b. (Resina*Aromático)/(Saturado*Asfaltenos) vs muestra para crudos Venezolanos

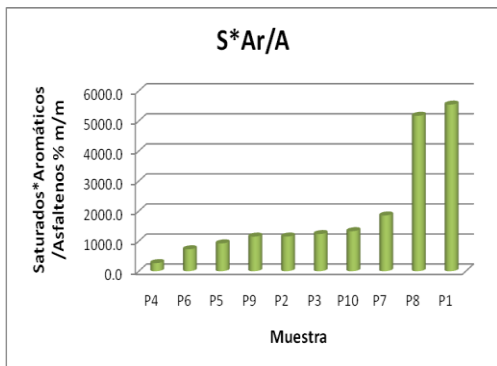


Grafica 9c.(Resinas*Aromáticos)/(Saturados*Asfaltenos) Vs muestra para crudos Colombianos

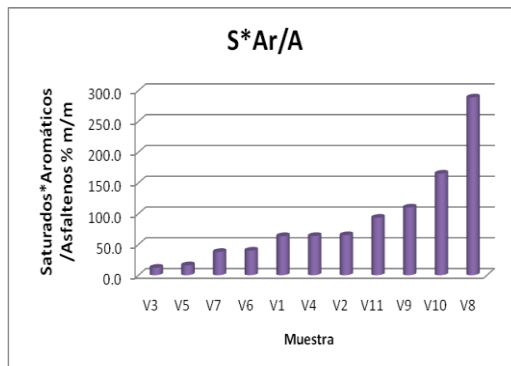




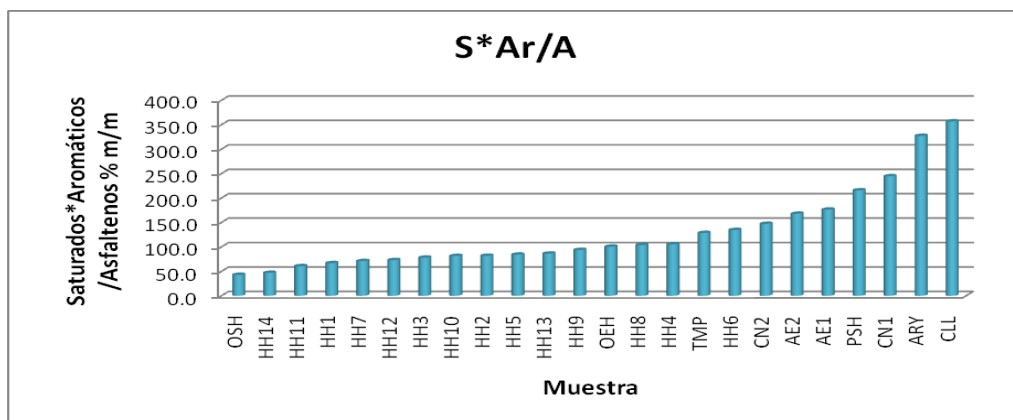
Gráfica 10a. (Saturados*Aromáticos)/Asfaltenos vs muestra para crudos Brasileños



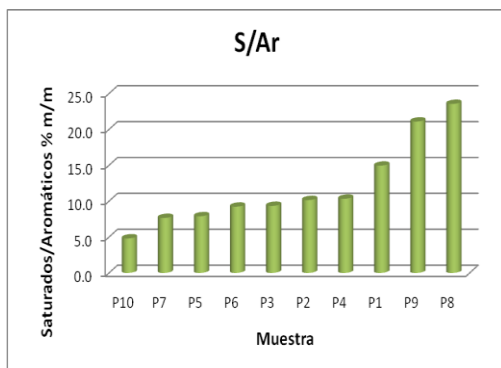
Gráfica 10b. (Saturados*Aromáticos)/Asfaltenos vs muestra para crudos Venezolanos



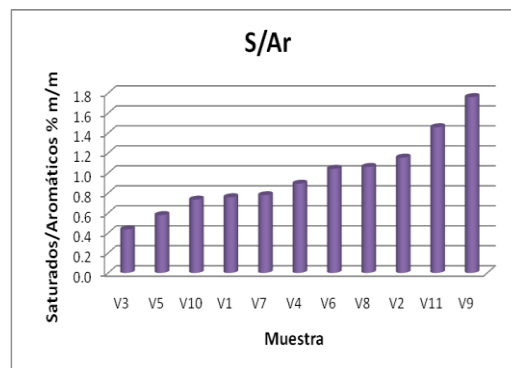
Gráfica 10c. (Saturados*Aromáticos)/Asfaltenos Vs muestra para crudos Colombianos



Gráfica 11a. Saturados/Aromáticos vs muestra para crudos Brasileños

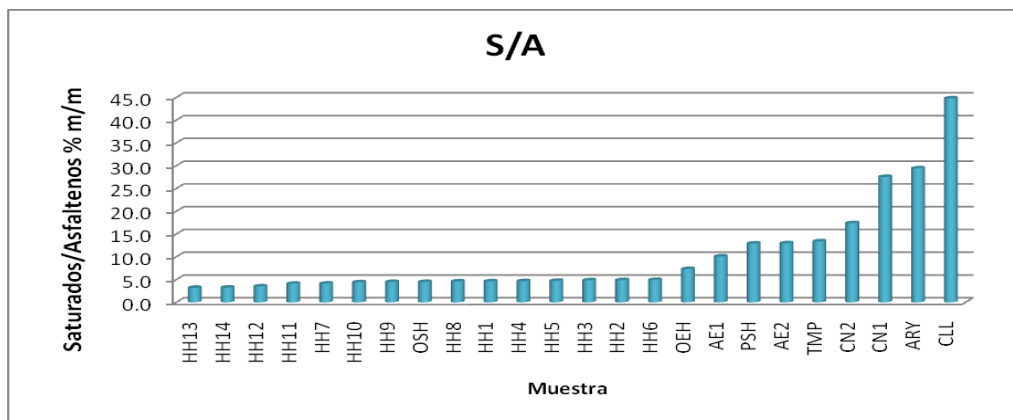


Gráfica 11b. Saturados / Aromáticos vs muestra para crudos Venezolanos





Gráfica 11c. Saturados /Aromáticos Vs muestra para crudos Colombianos



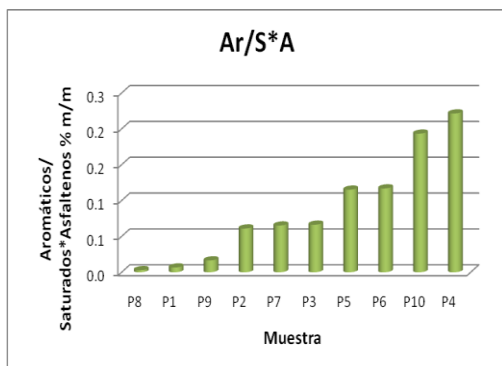
En las gráficas 11a y 11c, el parámetro S/Ar forma un balance entre un buen y un mal solvente de asfaltenos y se percibe ahora un comportamiento que puede ser interpretado como, cuanto mayor es el parámetro S/Ar indicará una estabilidad de los asfaltenos y mayor sera el inicio de la precipitación. Sin embargo, un comportamiento opuesto fue observado en la gráfica 11b, para la cual a mayor cantidad de S/Ar el petróleo es más inestable y menor sera el inicio de la precipitación. Este resultado indica que esta relación es representativa siempre y cuando se tenga en cuenta el comportamiento de parámetros adicionales como el de A/R. Ya que la cantidad de saturados y aromáticos presentes en el petróleo refleja solo un balance de la precipitación de los asfaltenos .

El la gráfica 12a, 12b y 12c vemos una tendencia que cuanto menor es la relación (Aromáticos/saturados*asfaltenos) mayor será el inicio de la precipitación de los asfaltenos, osea una posible estabilidad de las muestras que venian mostrando un comportamiento similar en todas las gráficas (P1, P8, V8, V10 y PSH).

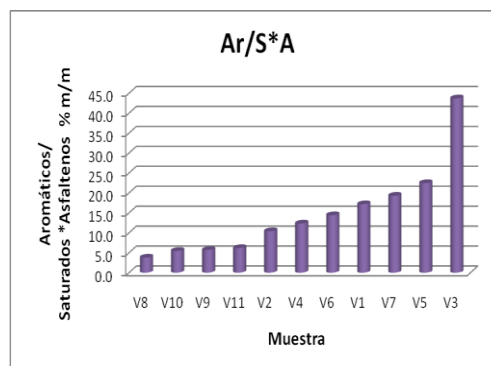
En este estudio se utilizaron petróleos con bajo contenido de aromáticos y asfaltenos y un alto contenido de saturados, como también petróleos con alto contenido de asfaltenos y aromáticos y bajo contenido de saturados, y muestras con un contenido promedio de estas propiedades; y se podría concluir que los aromáticos poseen un mayor poder de solubilizar los asfaltenos que los saturados en flocularlos, concordando con el análisis hecho en las gráficas 1 y 3.



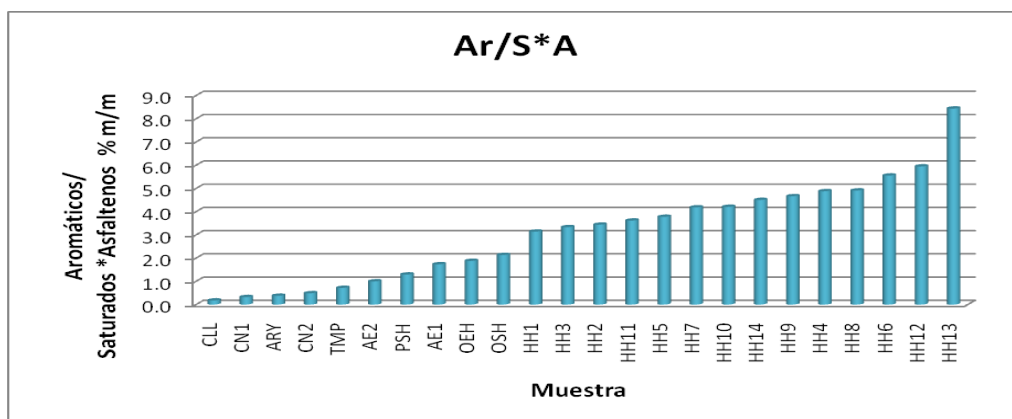
Gráfica 12a.
Aromaticos/(saturados*asfaltenos) vs
muestra para crudos Brasileiros



Gráfica 12b
Aromaticos/(saturados*asfaltenos) vs
muestra para crudos Venezolanos



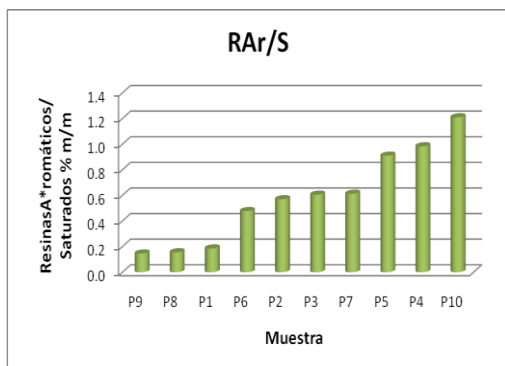
Gráfica 12c. Aromaticos/(saturados*asfaltenos) vs muestra
para crudos Colombianos



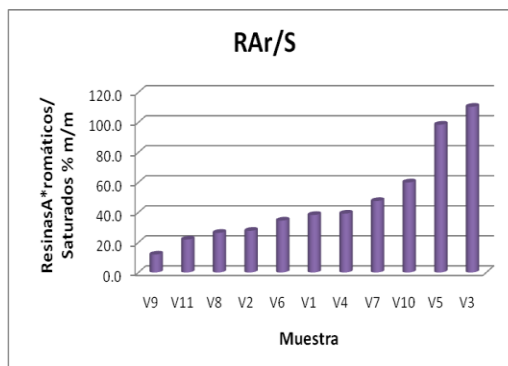
Los resultados mostrados en los análisis anteriores revelan que la precipitación de los asfaltenos depende de todos los parámetros en conjunto, entretanto, algunos de estos parámetros tienen una mayor influencia que los demás. Por ejemplo, la estabilidad de los asfaltenos tiene una relación mayor con los contenidos de solubilizantes (resinas y aromáticos) que de floculantes (saturados). Esta observación puede ser confirmada a través de las gráficas 13a y 13c que muestra la dependencia de la estabilidad de los asfaltenos en función del contenido de resina*aromático/saturado revelando una tendencia de que cuanto menor esta relación mayor será la estabilidad de los asfaltenos en el petróleo, pero solo si tenemos valores pequeños de aromáticos y asfaltenos y cantidades muy grandes de saturados. Mostrando un comportamiento diferente si tenemos valores grandes de resinas y aromáticos y cantidades pequeñas de saturados, una relación alta de $R \cdot Ar/S$ estaría indicando un estado estable de los asfaltenos.



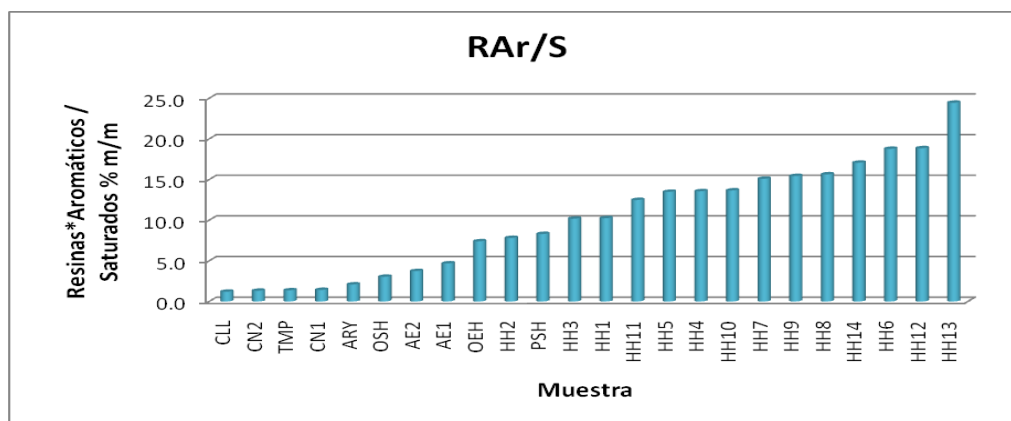
Gráfica 13a. Resinas*(Aromáticos/ Saturados) vs muestra para crudos Brasileños



Gráfica 13b. Resinas*(Aromáticos/ Saturados) vs muestra para crudos Venezolanos



Gráfica 13c. Resinas*(Aromáticos/ Saturados) Vs muestra para crudos Colombianos



4.2 ANÁLISIS CUALITATIVO- CUANTITATIVO

Para una mejor apreciación y entendimiento sobre el análisis descrito anteriormente y sobre la estabilidad de los asfaltenos se ha hecho un análisis cualitativo y cuantitativo con los comportamientos mostrados en las gráficas correspondientes a las relaciones Resinas / Asfaltenos, Saturados/Asfaltenos, Aromáticos / Asfaltenos , (Resinas * Aromáticos)/(Saturados * Asfaltenos), (Saturados * aromáticos) / asfaltenos y Aromáticos / (Saturados * Asfaltenos) que mostraron tendencias representativas para la determinación de la estabilidad de los asfaltenos. De esta manera, cada gráfica se dividió en tres zonas, a cada una de las cuales se les asignó un valor específico. Así, a la zona mayor, que indica la parte estable se le asignó un valor de 10, a la



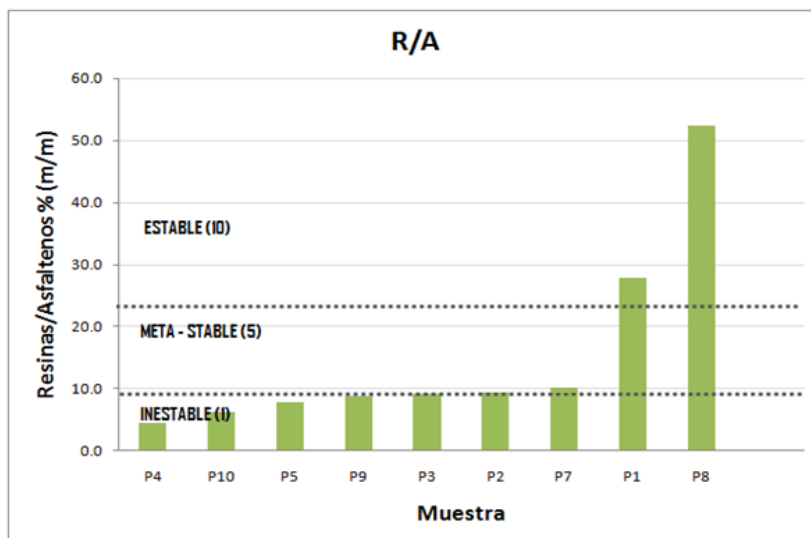
segunda zona que representa la parte meta-stable o incierta, un valor de 5 y a la tercera zona un valor de 1 (inestable).

Para la relación Aromáticos/ (Saturados*Asfaltenos) a la zona baja se le asignó el valor de 10 que representa la zona estable, a la zona media un valor de 5, y a la zona alta un valor de 1 (inestable).

Siguiendo este procedimiento en cada una de las gráficas y ejecutándolo en todas las muestras, se llegará a la determinación de la estabilidad de los asfaltenos; por ejemplo si se aplica este método en la gráfica 14a que representan los crudos brasileros, se puede observar claramente las tres zonas, en la zona alta (zona estable) se ubican las muestras P1 y P8, en la zona media (zona meta-stable o incierta) se sitúa la muestra P7 y en la zona baja (zona inestable) se encuentran el resto de las muestras, siendo P4 el crudo con más tendencia a precipitarse.

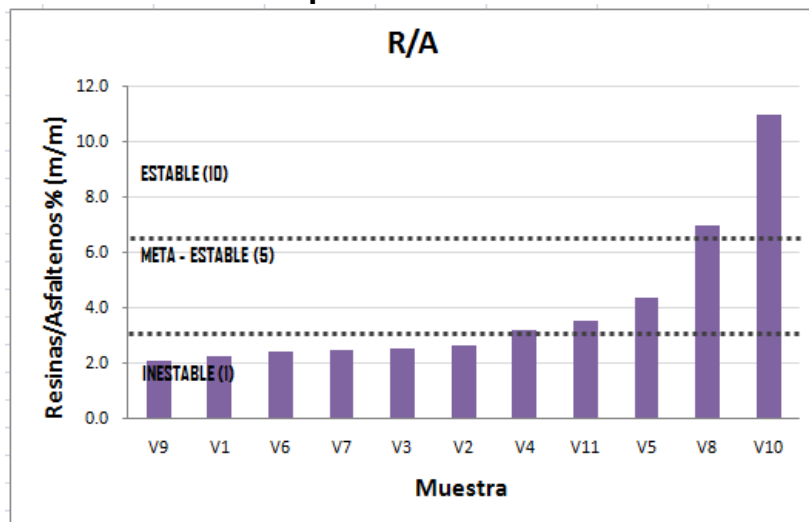
En La gráfica 14b las muestras V8 y V10 se establecen en la zona de estabilidad, las muestras V5, V11 y V4 en la zona meta-stable y el resto de los crudos venezolanos en la zona inestable.

Gráfica 14a. ACC. Resinas/Asfaltenos vs muestra para crudos Brasileros





Gráfica 14b. ACC. Resinas/Asfaltenos vs muestra para crudos Venezolanos

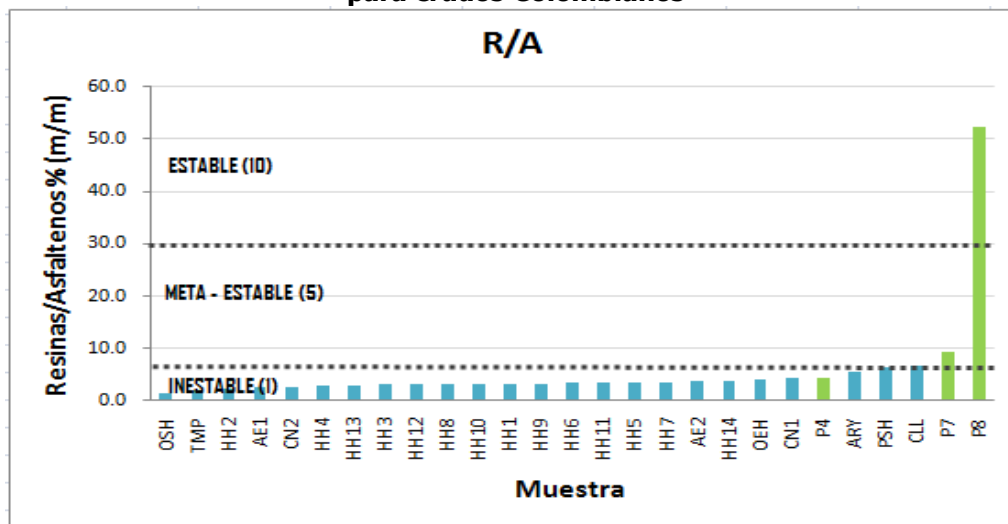


Para los crudos colombianos ya que no se tiene mucha información sobre otras propiedades que sean capaces de relacionarlos con la estabilidad de los asfaltenos, como densidad ($^{\circ}$ API), inicio de la precipitación o flocculation onset y Shell p-value, existe la probabilidad de que estas muestras se encuentren en su totalidad en un estado estable o inestable; de esta manera, el análisis CUALITATIVO-CUANTITATIVO no puede ser característico para la determinación de la estabilidad de los asfaltenos en estos crudos. La forma correcta en este caso, es tomar tres crudos de referencia a los cuales se les conoce previamente su estado, que fue determinado mediante la utilización de los métodos actuales que proyectaron resultados idénticos al método en desarrollo. Las muestras bases seleccionadas, fueron: P8 (estable), P7 (meta-estable) y P1 (inestable). De este modo el análisis CUALITATIVO-CUANTITATIVO puede también utilizarse a petróleos a los que no se les conoce sus propiedades o su trayectoria operacional.

En la gráfica 14c se puede observar que el petróleo base P8, que representa la zona estable difiere mucho del grupo de muestras de petróleos colombianos, lo que indicaría que todos estos crudos se encuentran en un estado inestable o muy inestable y que las muestras que más se acercarían a la zona meta-stable serían CLL, PSH, lo que ratifica el análisis físico-químico. También se podría concluir que valores bajos de R/A, menores a 5 % (m/m) indicarían una inestabilidad en los petróleos crudos.

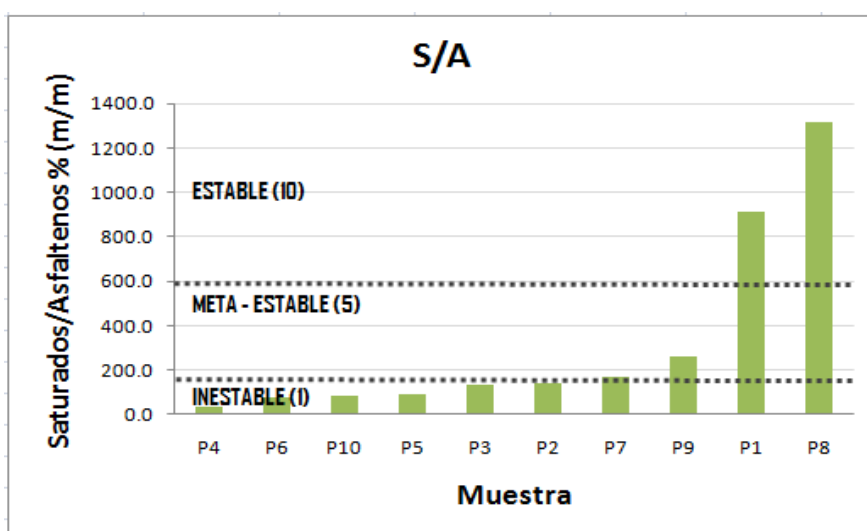


Gráfica 14c. ACC. Resinas/Asfaltenos vs muestra para crudos Colombianos



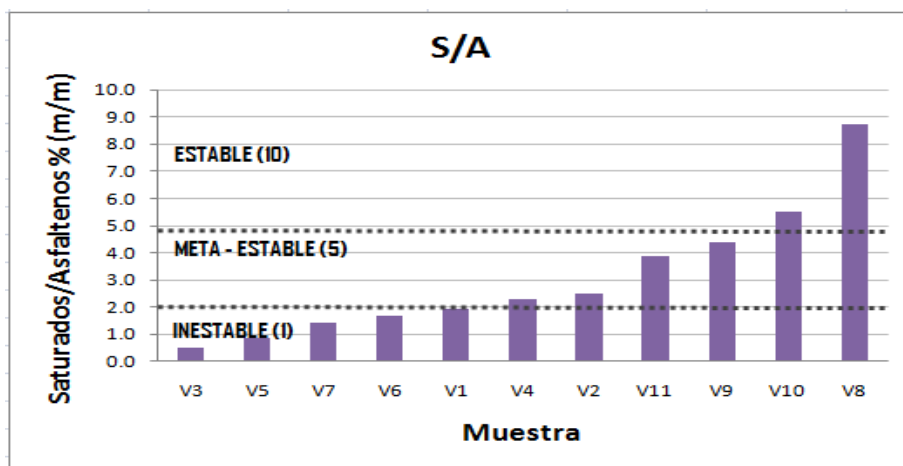
Un Comportamiento semejante fue observado para las relaciones Saturados/Asfaltenos (gráfica 15a, 15b, 15c), Aromáticos/Asfaltenos (gráfica 16a, 17b, 17c), (Resinas*Aromáticos)/ (Saturados*Asfaltenos), (gráfica 17a, 17b, 17c), (Saturados*Aromáticos) / Asfaltenos (gráfica 18a, 18b, 18c), y Aromáticos/(Saturados*Asfaltenos) (gráfica 19a, 19b, 19c).

Gráfica 15a. ACC. Saturados/Asfaltenos vs muestra para crudos Brasileños

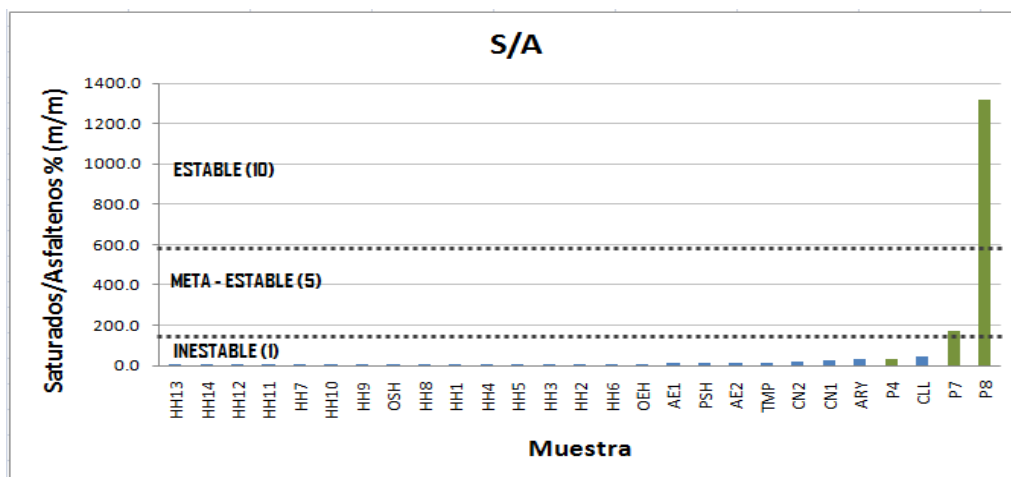




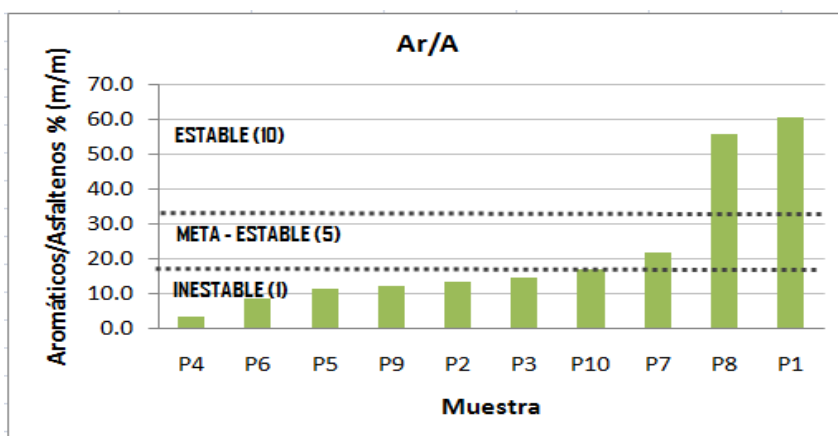
Gráfica 15b. ACC. Saturados/Asfaltenos vs muestra para crudos Venezolanos



Gráfica 15c. ACC. Saturados/Asfaltenos vs muestra para crudos Colombianos

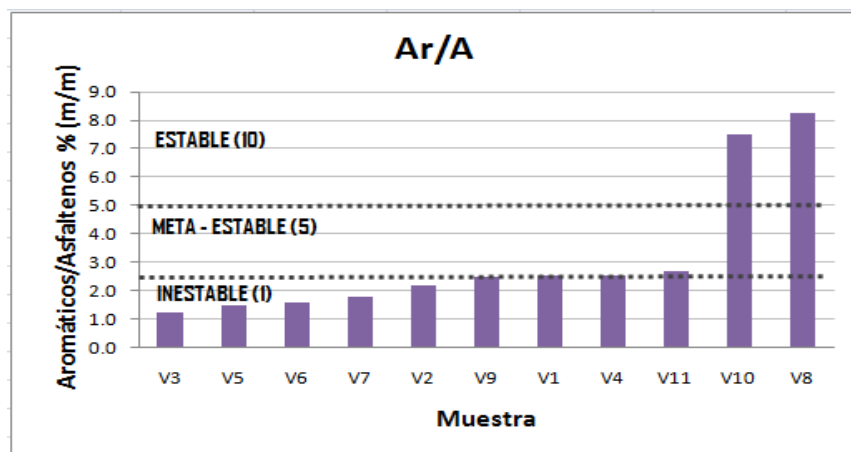


Gráfica 16a. ACC. Aromáticos/Asfaltenos vs muestra para crudos Brasileiros

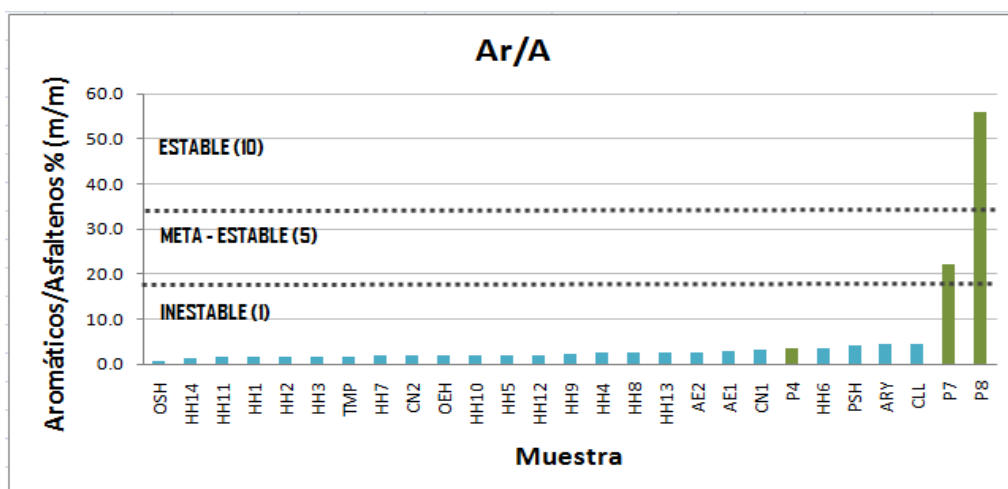




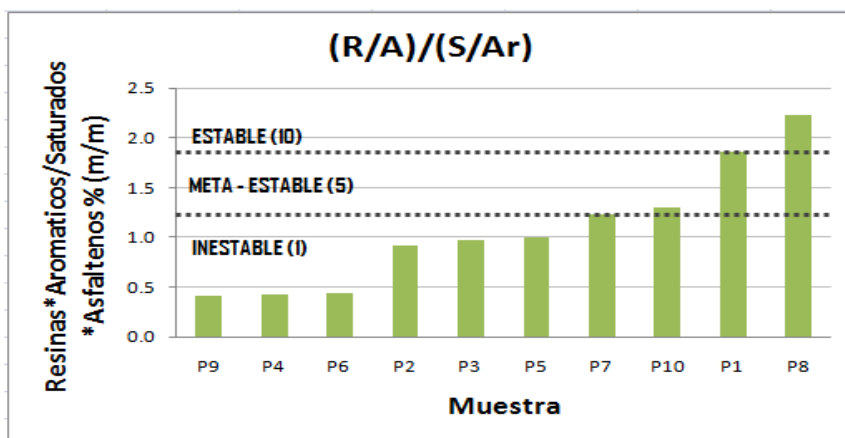
Gráfica 16b. ACC. Aromáticos/Asfaltenos vs muestra para crudos Venezolanos



Gráfica 16c. ACC. Aromáticos/Asfaltenos vs muestra para crudos Colombianos

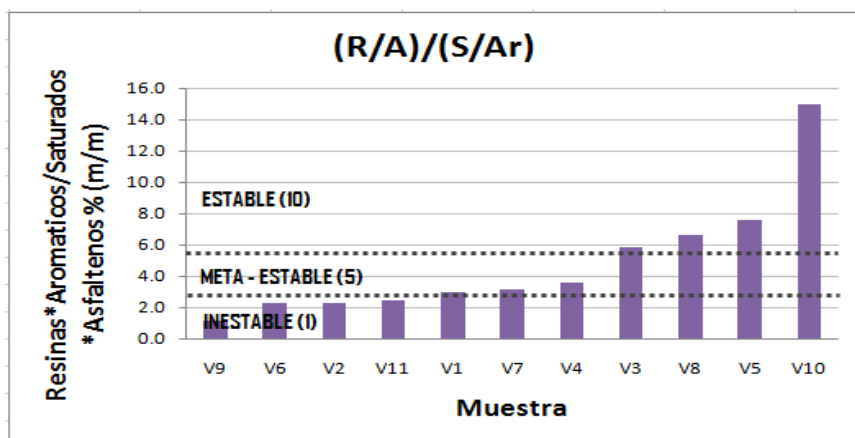


Gráfica 17a. ACC. (Resinas*Aromáticos) / (Saturados*Asfaltenos) vs muestra para crudos Brasileiros

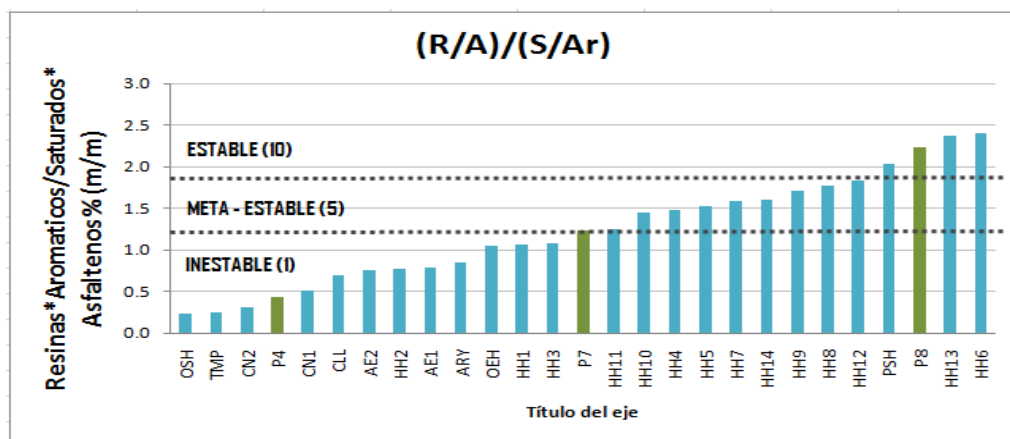




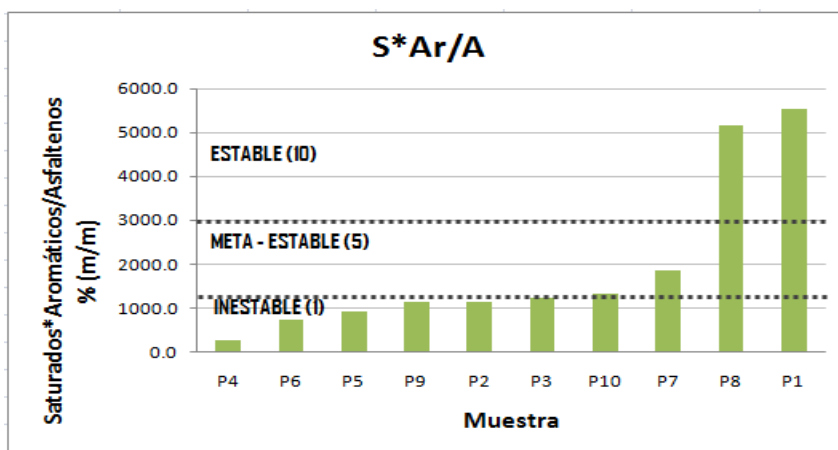
Gráfica 17b. ACC. (Resinas*Aromáticos) / (Saturados*Asfaltenos) vs muestra para crudos Venezolanos



Gráfica 17c. ACC. (Resinas*Aromáticos) / (Saturados*Asfaltenos) vs muestra para crudos Colombianos

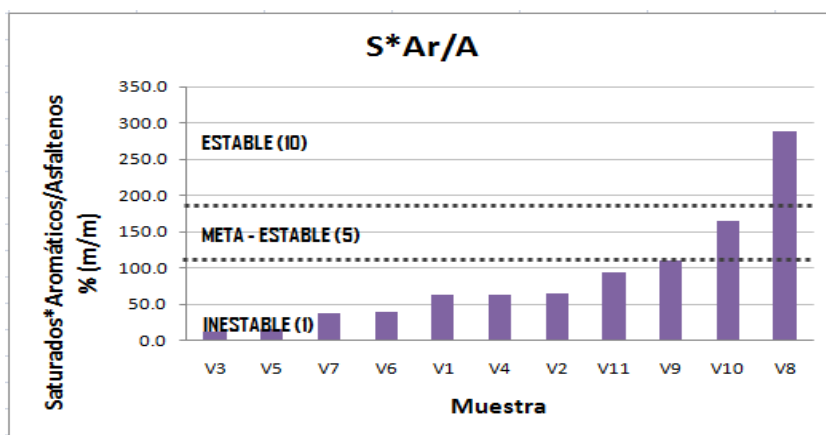


Gráfica 18a. ACC. (Saturados*Aromáticos) / Asfaltenos vs muestra para crudos Brasileños

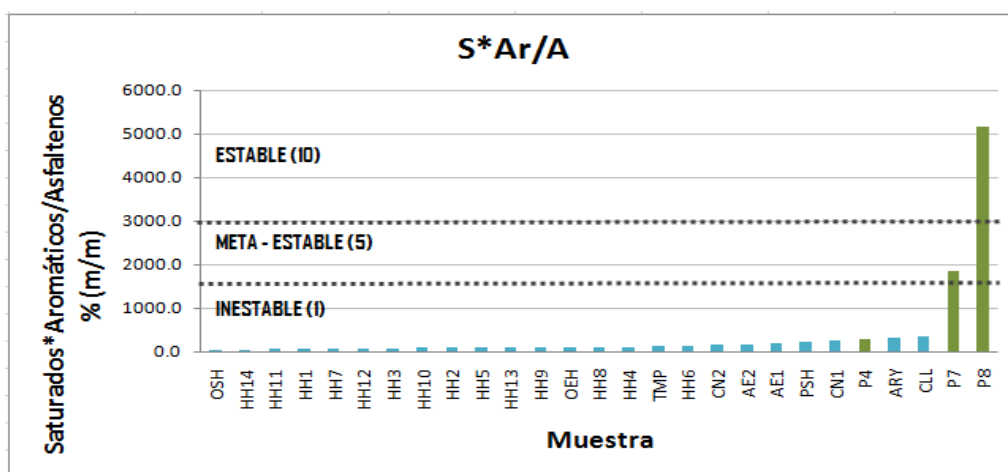




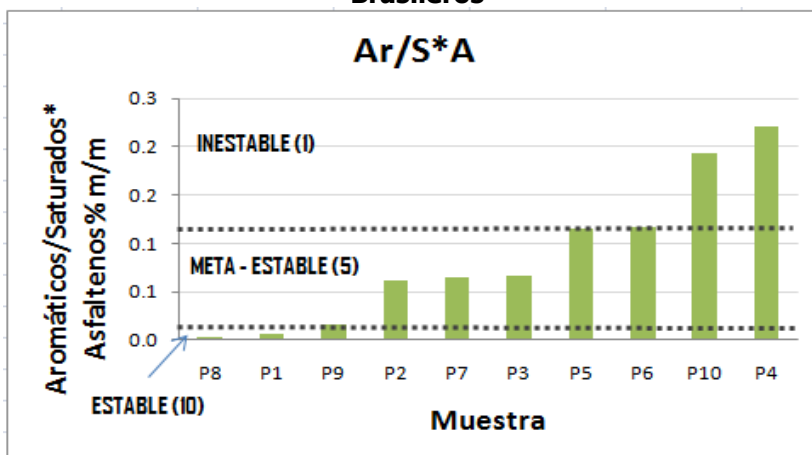
Gráfica 18b. ACC. (Saturados*Aromáticos) / Asfaltenos vs muestra para crudos Venezolanos



Gráfica 18c. ACC. (Saturados*Aromáticos) / Asfaltenos vs muestra para crudos Colombianos

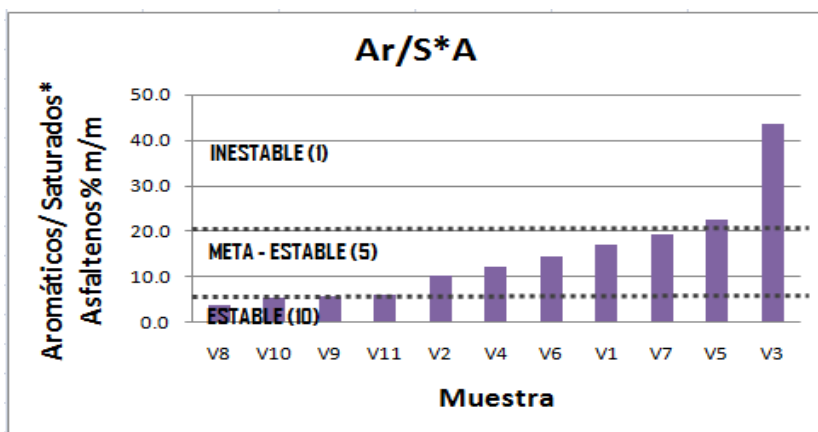


Gráfica 19a. ACC. Aromáticos/ (Saturados * Asfaltenos) vs muestra para crudos Brasileiros

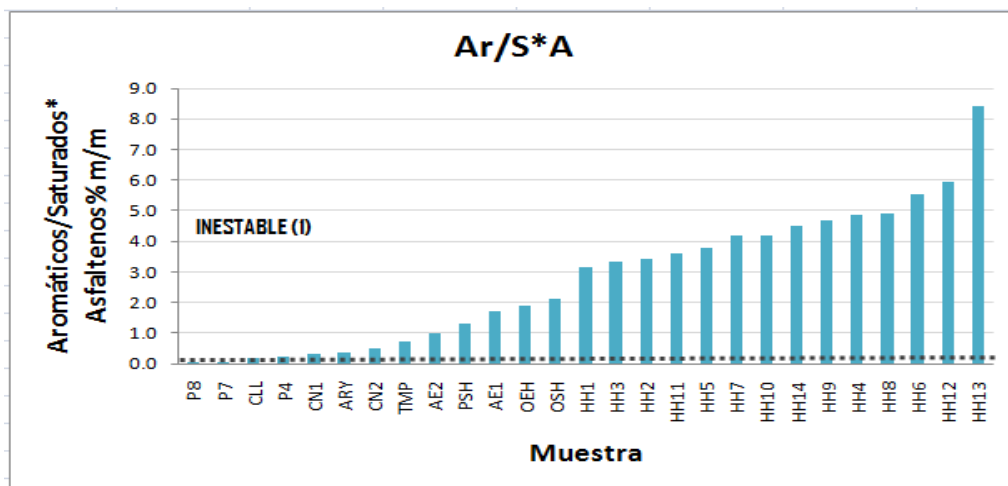




Gráfica 19b. ACC. Aromáticos/ (Saturados * Asfaltenos) vs muestra para crudos Venezolanos



Gráfica 19c. ACC. Aromáticos/ (Saturados * Asfaltenos) vs muestra para crudos Colombianos



De acuerdo al estudio realizado a cada una de las gráficas, se hizo la sumatoria respectiva de las relaciones más representativas (en total 6 relaciones) para las muestras de crudos brasileiros, venezolanos y colombianos como se muestra en la tabla 6.

Se concluye que solo es posible determinar la estabilidad de los asfaltenos involucrando muchas relaciones del método SARA y no basándose solo en una o dos relaciones. También se llegó a la determinación de los rangos (figura 30) que diferencien las zonas ESTABLE, META-STABLE e INESTABLE de la siguiente manera:



$\Sigma T > 30$	ESTABLE
$\Sigma T < 15$	INESTABLE
$15 \leq \Sigma T \leq 30$	META-STABLE

Figura 30. Rangos para la determinación de la estabilidad de los asfaltenos basándose en el análisis Cualitativo-Cuantitativo.

Tabla 6. Determinación de la estabilidad mediante el Análisis Cualitativo-Cuantitativo (ACC).

CRUDO	R/A	S/A	Ar/A	(R*Ar)/(S*A)	(S*Ar)/A	Ar/(S*A)	Σ	ESTADO
P1	10	10	10	5	10	10	55	ESTABLE
P2	1	1	1	1	1	5	10	INESTABLE
P3	1	1	1	1	1	5	10	INESTABLE
P4	1	1	1	1	1	1	6	INESTABLE
P5	1	1	1	1	1	5	10	INESTABLE
P6	1	1	1	1	1	5	10	INESTABLE
P7	5	5	5	5	5	5	30	M ESTABLE
P8	10	10	10	10	10	10	60	ESTABLE
P9	1	5	1	1	1	5	14	INESTABLE
P10	1	1	5	5	5	1	18	M ESTABLE
V1	1	5	5	5	1	5	22	M ESTABLE
V2	1	5	1	1	1	5	14	INESTABLE
V3	1	1	1	10	1	1	15	M ESTABLE
V4	5	5	5	5	1	5	26	M ESTABLE
V5	5	1	1	10	1	1	19	M ESTABLE
V6	1	1	1	1	1	5	10	INESTABLE
V7	1	1	1	5	1	5	14	INESTABLE
V8	10	10	10	10	10	10	60	ESTABLE
V9	1	5	1	1	1	5	14	INESTABLE
V10	10	10	10	10	5	10	55	ESTABLE
V11	5	5	5	1	1	5	22	M ESTABLE
HH14	1	1	1	5	1	1	10	INESTABLE
HH13	1	1	1	10	1	1	15	M ESTABLE
HH12	1	1	1	5	1	1	10	INESTABLE
HH11	1	1	1	1	1	1	6	INESTABLE
HH10	1	1	1	5	1	1	10	INESTABLE
HH9	1	1	1	5	1	1	10	INESTABLE
HH8	1	1	1	5	1	1	10	INESTABLE
HH7	1	1	1	5	1	1	10	INESTABLE
HH6	1	1	1	10	1	1	15	M ESTABLE



CRUDO	R/A	S/A	Ar/A	(R*Ar)/(S*A)	(S*Ar)/A	Ar/(S*A)	Σ	ESTADO
HH5	1	1	1	5	1	1	10	INESTABLE
HH4	1	1	1	5	1	1	10	INESTABLE
HH3	1	1	1	1	1	1	6	INESTABLE
OEH	1	1	1	1	1	1	10	INESTABLE
PSH	5	1	1	10	1	1	19	M ESTABLE
OSH	1	1	1	1	1	1	10	INESTABLE
HH2	1	1	1	1	1	1	6	INESTABLE
HH1	1	1	1	1	1	1	6	INESTABLE
TMP	1	1	1	1	1	1	10	INESTABLE
AE1	1	1	1	1	1	1	10	INESTABLE
AE2	1	1	1	1	1	1	10	INESTABLE
ARY	1	1	1	1	1	1	10	INESTABLE
CN1	1	1	1	1	1	1	10	INESTABLE
CN2	1	1	1	1	1	1	10	INESTABLE
CLL	5	1	1	1	1	1	14	INESTABLE

Basándose en estos rangos se determina que para las muestras de crudos brasileros los petróleos que se encuentran en estado estable son P1 y P8, las muestras en estado meta-stable son P7 y P10, y los crudos inestables son P2, P3, P4, P5, P6 y P9.

Para los crudos venezolanos las muestras V8 y V10 se encuentran en estado estable, los petróleos V1, V3, V4, V5 y V11 en estado meta-stable y las muestras V2, V6, V7 y V9 en estado inestable.

Para los crudos colombianos se determino que los petróleos que más se acercan a la estabilidad o los que se encuentran en la zona meta-stable son PSH, HH6 y HH13, el resto de las muestras se encuentran inestables (HH1, HH2, HH3, HH4, HH5, HH7, HH8, HH9, HH10, HH11, HH12, HH14, OEH, OSH, TMP, ARY, AE1, AE2, CLL, CN1 y CN2)

4.3 STABILITY CROSS-PLOT (SCP)

Se construyó una serie de gráficas basándose en el análisis Físico-Químico y el método Cualitativo-Cuantitativo descritos anteriormente; donde se utilizaron más de 100 crudos diferentes variando en todos los parámetros SARA posibles, petróleos con problemas y sin problemas de asfaltenos, muestras con y sin pruebas de IP, flocculation onset y Shell p-value, muestras sin densidades ($^{\circ}$ API), para que de esta forma el método propuesto se

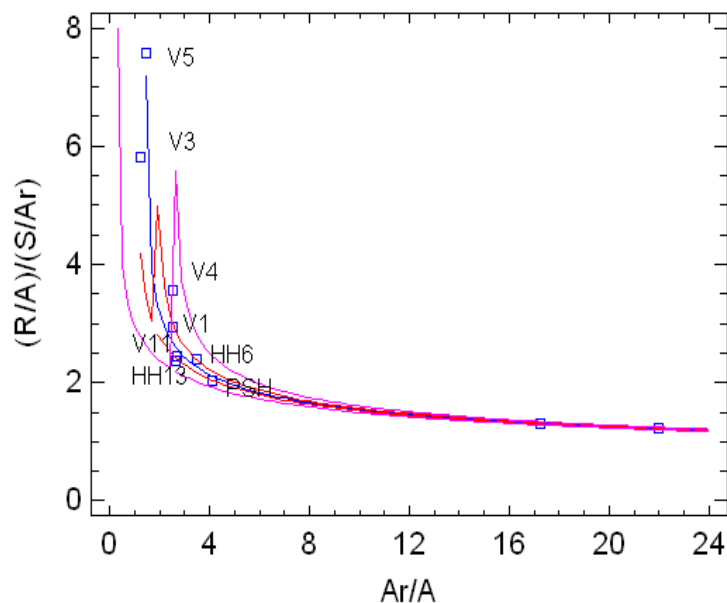


pueda aplicar a fluidos de todas partes del mundo con cualquier característica.

La curva que separa los aceites estables de los inestables en las gráficas se ha trazado sobre la base de observaciones que hemos tenido de los análisis anteriores y de la experiencia operacional en estos campos. Además de utilizar el STAT GRAPHIC, software especializado en pronósticos y estadística, ENGAUGE, digitalizador y herramientas para la aplicación de métodos numéricos (SOLVER).

En primer lugar se hizo un análisis estadístico usando el software STAT GRAPHIC con los crudos que mostraron un comportamiento meta-stable o incierto, ya que estos indicarían los límites de las regiones estables e inestables y de este modo se obtendría la comparación de varias transformaciones de potencia para la relación Aromáticos/Asfaltenos Vs. (Resinas*Aromáticos)/ (Saturados*Asfaltenos) como se muestra en la gráfica 20.

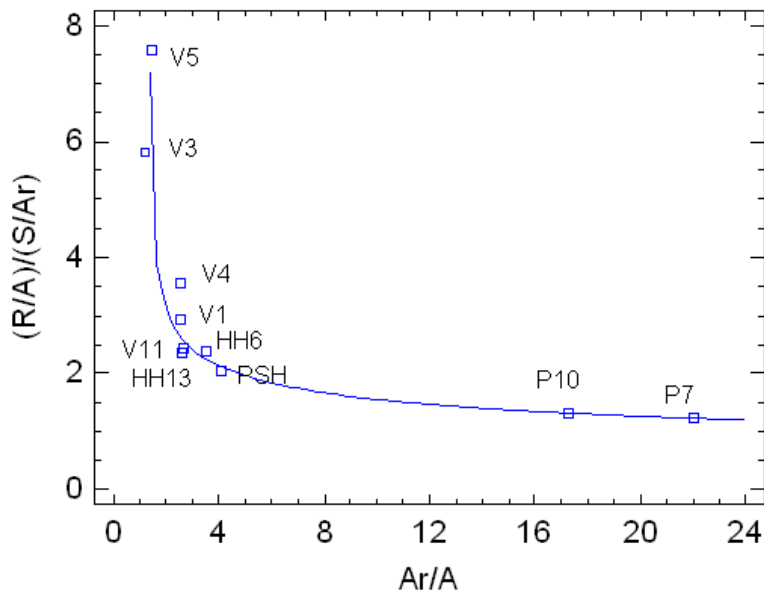
Gráfica 20. Comparación de varias transformaciones de potencia. (Resinas/Asfaltenos) / (Saturados /Aromáticos) Vs (Aromáticos/Asfaltenos).



La gráfica mostrada utiliza transformaciones BOX-COX, las cuales para este caso arrojaron resultados con un 99.6% de confianza. Posteriormente se escogió la grafica con mejor tendencia (gráfica 21).



Gráfica 21. Potencia BOX-COX (Resinas/Asfaltenos) / (Saturados /Aromáticos) Vs (Aromáticos/Asfaltenos).



El análisis estadístico realizado con transformaciones BOX-COX para $(R/A)/(S/Ar)$ Vs (Ar/A) es el siguiente:

Potencia = -3,736 Cambio = 0,0
 Variable dependiente: $(R/A)/(S/Ar)$
 Variable independiente: (Ar/A)

Tabla 7. Tabla Anova

Error Estadístico				
Parámetro	Estimado	Estándar	T	Valor-P
Intercepto	31,7098	0,135089	234,733	0,0000
Pendiente	-0,683622	0,0147281	-46,4162	0,0000

Tabla 8. Análisis de Varianza

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Modelo	225,546	1	225,546	2154,46	0,0000
Residuo	0,837503	8	0,104688		
Total (Corr.)	226,384	9			

Coefficiente de Correlación = -0,998149



R-cuadrada = 99,6301 %

Error estándar del est. = 0,323555 %

Intervalo aproximado del 95% de confianza para la potencia: -4,304 a -2,917

Este procedimiento está diseñado para permitir comparar el efecto de varias transformaciones de potencia de la variable $(R/A)/(S/Ar)$ en la regresión lineal entre ella y la relación Ar/A . La ecuación del modelo ajustado, mostrado como una línea sólida, es

$$y^{-1} = 1.2450724 + \frac{-1.3302319}{x^{0.5}} \quad \text{Ec. 2}$$

Donde,

$Y = (R \cdot A) / (S \cdot Ar)$

$X = Ar/A$

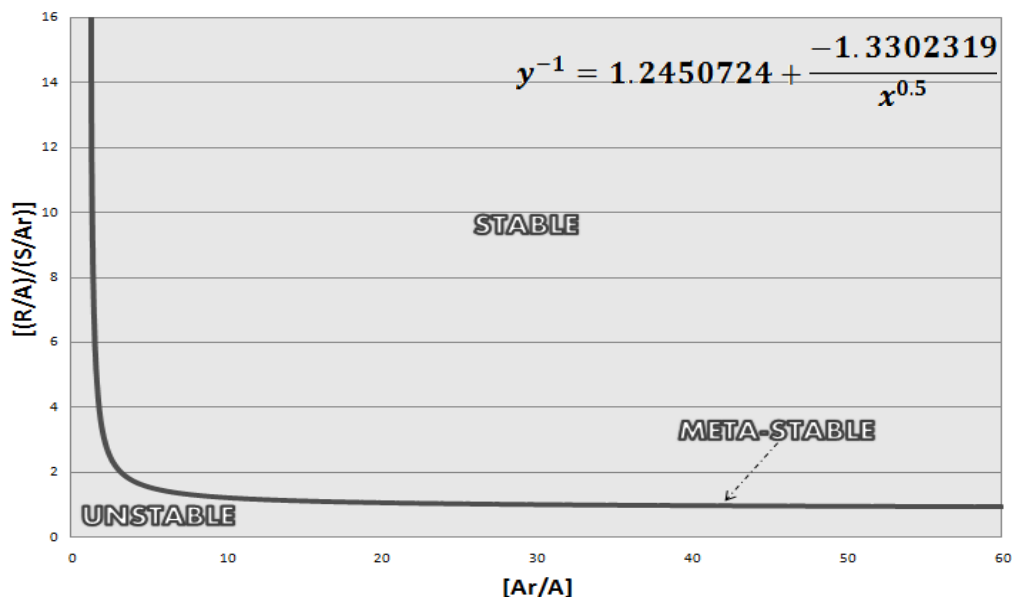
Esta es una transformación Box-Cox con una potencia determinada de tal forma que se minimiza el cuadrado medio del error (CME). Puesto que el valor-P en la tabla ANOVA es menor que 0,05, lo cual es muy significativo, ya que no es posible tal aproximación con otro tipo de software. Existe una relación estadísticamente demostrativa entre $(R/A)/(S/Ar)$ y (Ar/A) con un nivel de confianza mayor al 95%.

El estadístico R-Cuadrada indica que el modelo ajustado explica 99,6301% de la variabilidad en la relación $(R/A)/(S/Ar)$. El coeficiente de correlación es igual a -0,998149, indicando una relación relativamente fuerte entre las variables. El error estándar del estimado indica que la desviación estándar de los residuos es 0,323555. Este valor se utilizó para construir límites de predicción que pueden ser usados en nuevas observaciones o pronósticos.

La curva que se obtuvo corresponde a una gráfica mejorada que va a ser utilizada en la determinación de la estabilidad de los asfaltenos para cualquier tipo de crudos (gráfica 22).

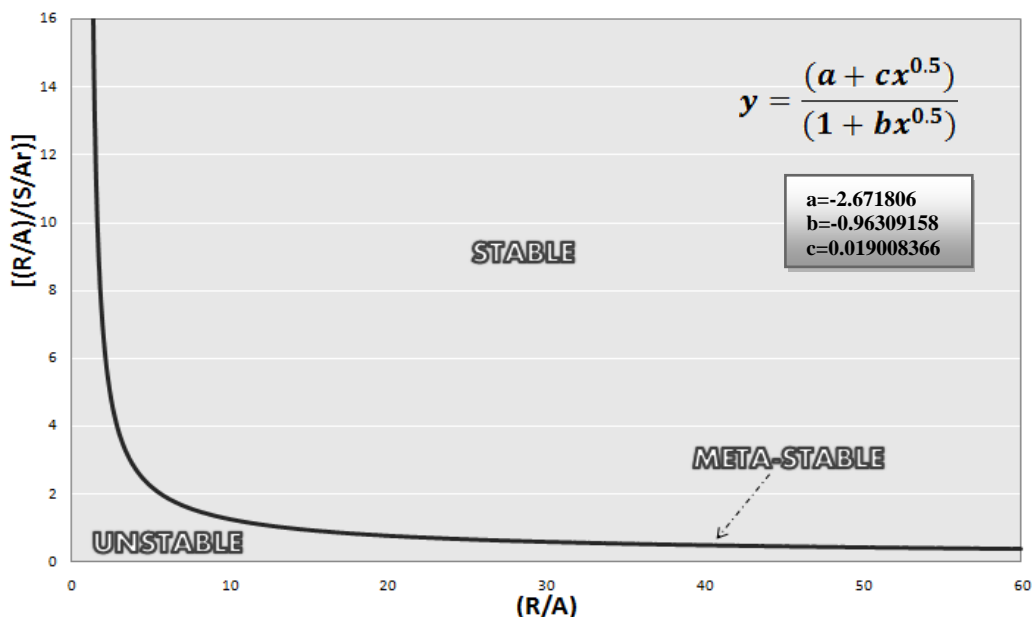


Gráfica 22. SCP 1. [(Resinas/Asfaltenos) / (Saturados / Aromáticos)] Vs [Aromáticos/Asfaltenos]



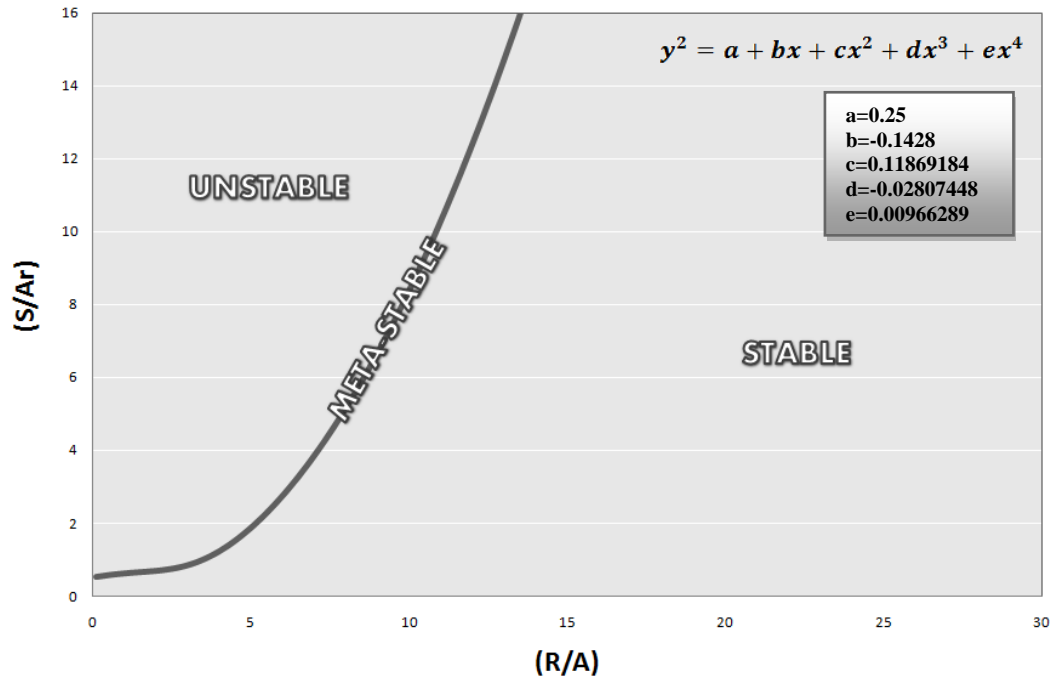
Usando el mismo procedimiento se determinaron otras relaciones estadísticamente demostrativas que se utilizarán en el desarrollo de este método para una determinación precisa de la estabilidad de los asfaltenos en petróleos puros. Es decir es necesario ver el comportamiento de cada una de las muestras en las gráficas 22, 23, 24 y 25 para así obtener un único resultado que nos diga el comportamiento de los asfaltenos presentes.

Gráfica 23. SCP 2. [(Resinas/Asfaltenos) / (Saturados / Aromáticos)] Vs (Resinas/Asfaltenos)

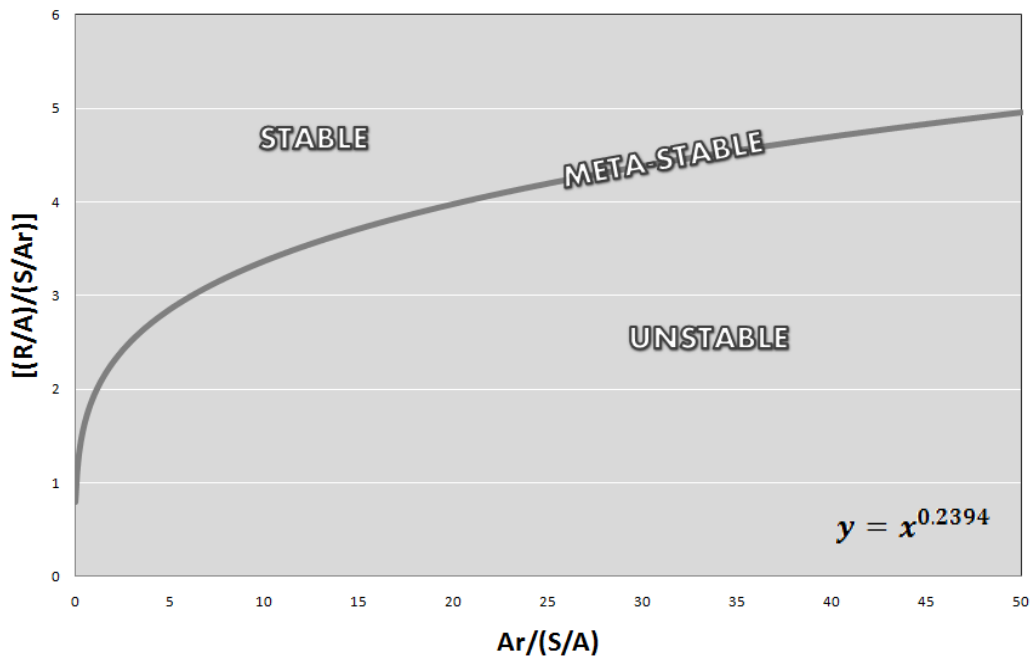




Gráfica 24.SCP 3. (Saturados /Aromáticos) Vs (Resinas/Asfaltenos)



Gráfica 25. SCP 4. [(Resinas/Asfaltenos) / (Saturados /Aromáticos)] Vs (Aromáticos/Saturados*Asfaltenos)



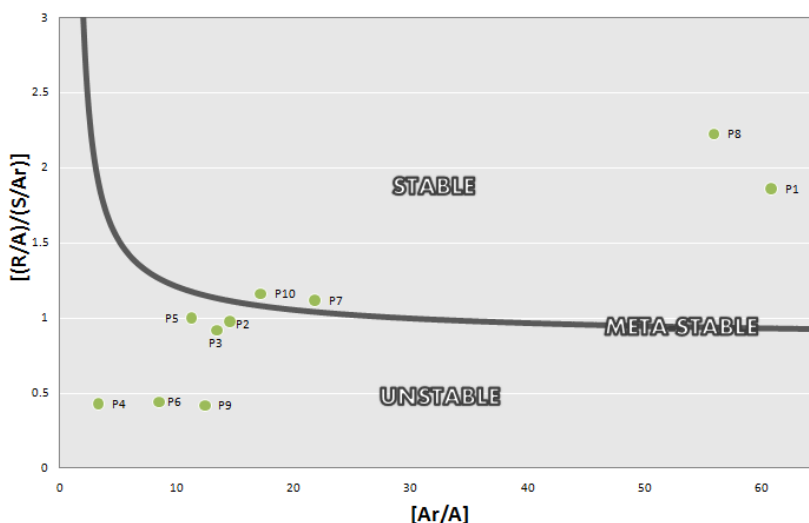


4.4 DETERMINACIÓN DE LA ESTABILIDAD DE LOS ASFALTENOS PARA PETRÓLEOS PUROS USANDO EL STABILITY CROSS-PLOT

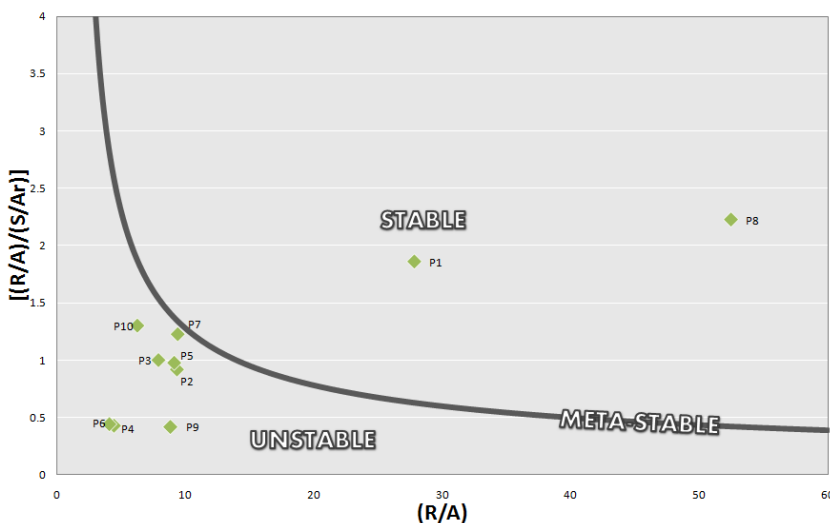
4.4.1 Determinación de la estabilidad para las muestras de petróleos Brasileiros

Los análisis SARA para las 10 muestras de crudos brasileiros fueron ploteadas en las gráficas 26, 27, 28 y 29, ya que es necesaria la observación del comportamiento de estos crudos en cada una de ellas para llegar a una determinación única y precisa de la estabilidad de los asfaltenos.

Gráfica 26. SCP 1. Petróleos Brasileiros

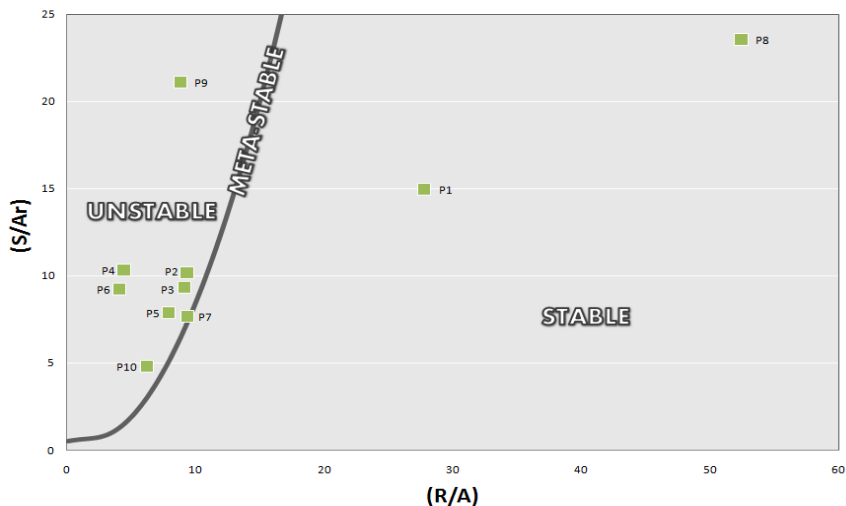


Gráfica 27. SCP 2. Petróleos Brasileiros





Gráfica 28. SCP 3. Petróleos Brasileiros



Gráfica 29. SCP 4. Petróleos Brasileiros

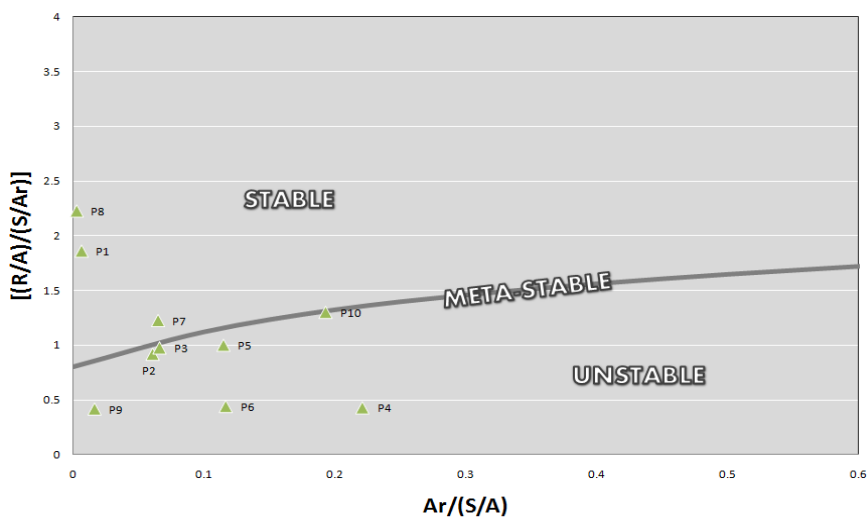


Tabla 9. Determinación de la estabilidad para crudos brasileiros por el método SCP

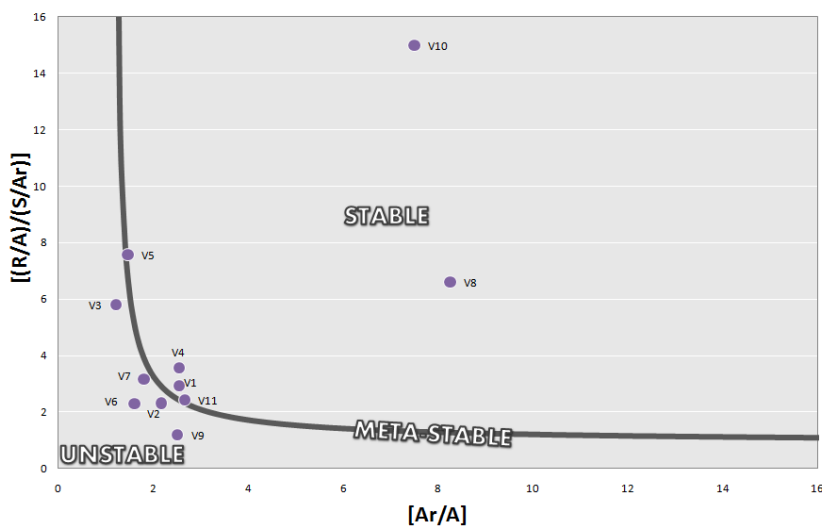
MUESTRA	SCP 1	SCP 2	SCP 3	SCP 4	SUM	ESTADO
P1	10	10	10	10	40	ESTABLE
P2	1	1	5	5	12	INESTABLE
P3	1	1	5	5	12	INESTABLE
P4	1	1	1	1	4	INESTABLE
P5	1	1	1	1	4	INESTABLE
P6	1	1	1	1	4	INESTABLE
P7	5	5	5	10	25	M ESTABLE
P8	10	10	10	10	40	ESTABLE
P9	1	1	1	1	4	INESTABLE
P10	5	1	5	5	16	M ESTABLE



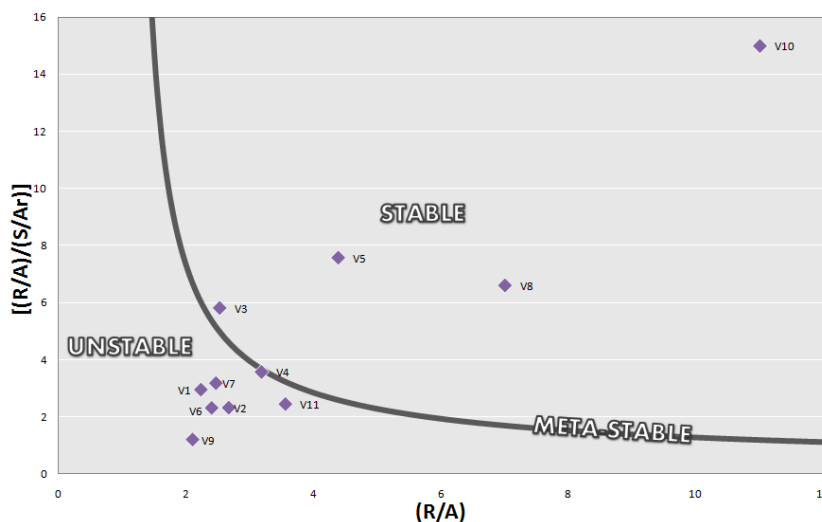
El mismo procedimiento se realizó ahora para 11 muestras de petróleos venezolanos y 24 muestras de petróleos colombianos

4.4.2 Determinación de la estabilidad para las muestras de petróleos Venezolanos

Gráfica 30. SCP1. Petróleos Venezolanos.

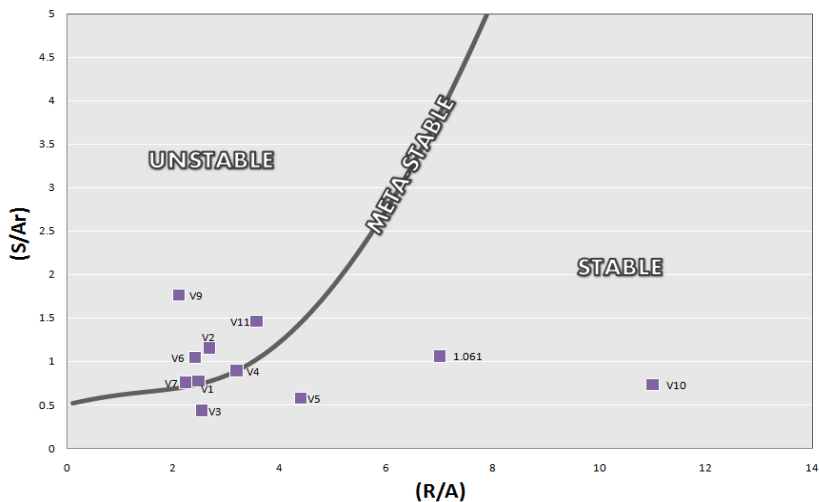


Gráfica 31. SCP 2. Petróleos Venezolanos.





Gráfica 32. SCP 3. Petróleos Venezolanos



Gráfica 33. SCP 4. Petróleos Venezolanos.

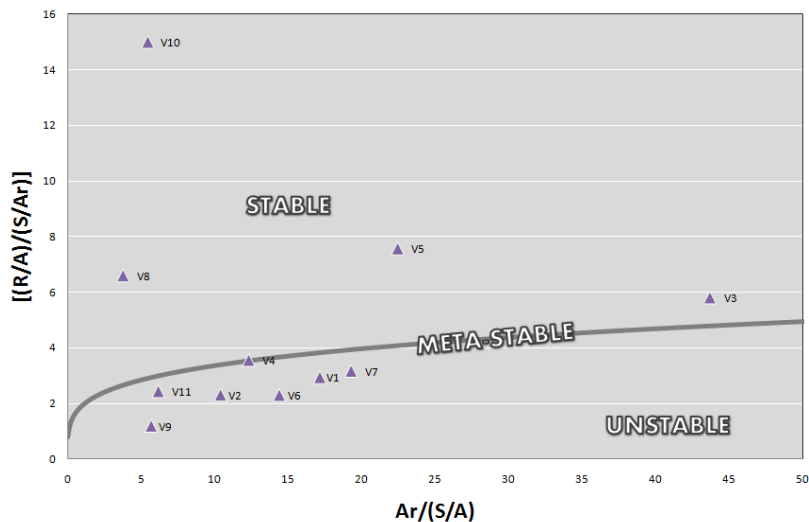


Tabla 10. Determinación de la estabilidad para crudos Venezolanos por el método SCP

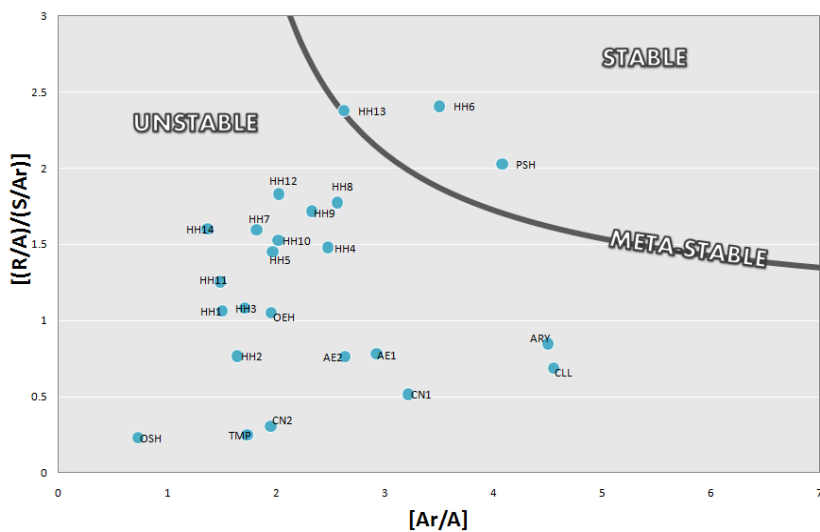
MUESTRA	SCP 1	SCP 2	SCP 3	SCP 4	SUM	ESTADO
V1	10	1	5	1	17	M ESTABLE
V2	1	1	1	1	4	INESTABLE
V3	5	5	10	5	25	M ESTABLE
V4	5	5	5	5	20	M ESTABLE
V5	5	10	10	10	35	ESTABLE
V6	1	1	1	1	4	INESTABLE
V7	5	1	5	1	12	INESTABLE



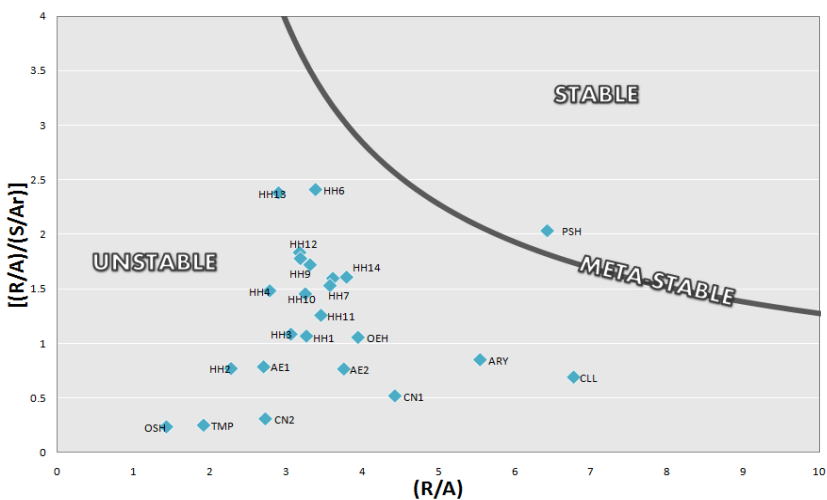
MUESTRA	SCP 1	SCP 2	SCP 3	SCP 4	SUM	ESTADO
V8	10	10	10	10	40	ESTABLE
V9	1	1	1	1	4	INESTABLE
V10	10	10	10	10	40	ESTABLE
V11	5	5	5	5	20	M- ESTABLE

4.4.3 DETERMINACIÓN DE LA ESTABILIDAD PARA LAS MUESTRAS DE PETRÓLEOS COLOMBIANOS

Gráfica 34. SCP1. Petróleos Colombianos.

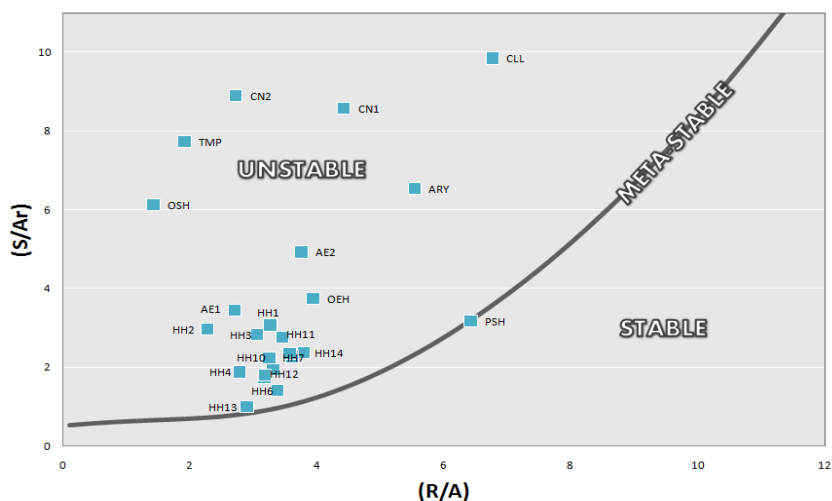


Gráfica 35. SCP 2. Petróleos Colombianos





Gráfica 36. SCP 3. Petróleos Colombianos



Gráfica 37. SCP 4. Petróleos Colombianos

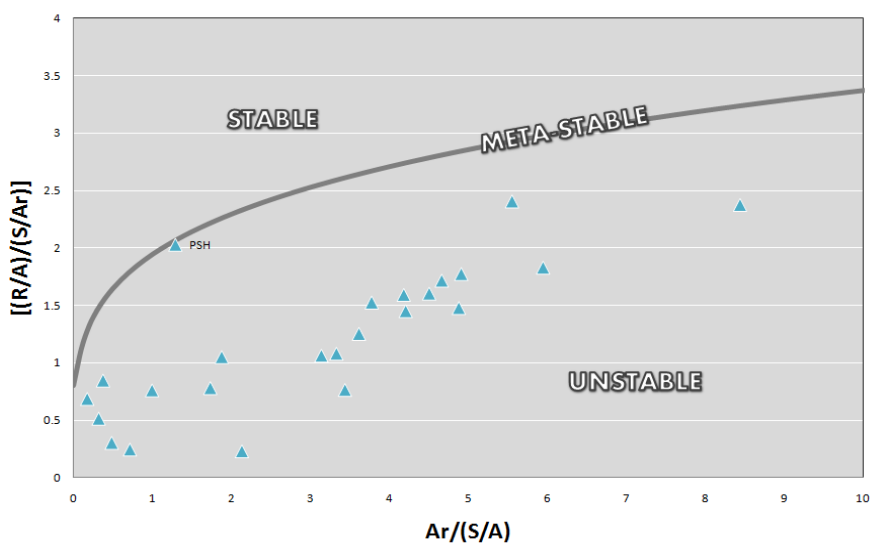


Tabla 11. Determinación de la estabilidad para crudos Colombianos por el método SCP

MUESTRA	SCP 1	SCP 2	SCP 3	SCP 4	SUM	ESTADO
HH14	1	1	1	1	4	INESTABLE
HH13	5	1	5	5	16	M ESTABLE
HH12	1	1	1	1	4	INESTABLE
HH11	1	1	1	1	4	INESTABLE
HH10	1	1	1	1	4	INESTABLE
HH9	1	1	1	1	4	INESTABLE
HH8	1	1	1	1	4	INESTABLE



PREDICCIÓN DE LA ESTABILIDAD DE LOS ASFALTENOS MEDIANTE LA UTILIZACIÓN DEL ANÁLISIS SARA PARA PETRÓLEOS PUROS

MUESTRA	SCP 1	SCP 2	SCP 3	SCP 4	SUM	ESTADO
HH7	1	1	1	1	4	INESTABLE
HH6	5	1	5	5	16	M ESTABLE
HH5	1	1	1	1	4	INESTABLE
HH4	1	1	1	1	4	INESTABLE
HH3	1	1	1	1	4	INESTABLE
OEH	1	1	1	1	4	INESTABLE
PSH	5	5	5	5	20	M ESTABLE
OSH	1	1	1	1	4	INESTABLE
HH2	1	1	1	1	4	INESTABLE
HH1	1	1	1	1	4	INESTABLE
TMP	1	1	1	1	4	INESTABLE
AE1	1	1	1	1	4	INESTABLE
AE2	1	1	1	1	4	INESTABLE
ARY	1	1	1	1	4	INESTABLE
CN1	1	1	1	1	4	INESTABLE
CN2	1	1	1	1	4	INESTABLE
CLL	1	1	1	1	4	INESTABLE



5 COMPARACIÓN CON OTROS MÉTODOS PARA DETERMINAR LA ESTABILIDAD DE LOS ASFALTENOS

Los resultados obtenidos tanto en el análisis CUALITATIVO-CUANTITATIVO como en el SCP, se compararon con otros métodos que en la actualidad se usan para determinar la estabilidad de los asfaltenos como el CII (Coloididad Instability Index) y STANKIEWICZS PLOT. De esta forma verificamos la eficacia del método propuesto en este estudio.

5.1. CII

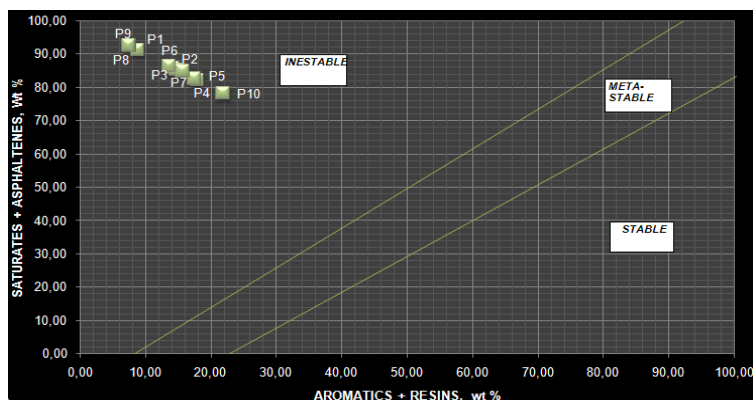
Se realizó para todas las muestras analizadas, la determinación de la estabilidad por el método CII. En la tabla 11 se encuentra la determinación de el índice de inestabilidad coloididad para las muestras de Brasil, y se puede observar claramente en la gráfica 38.

5.1.1 Petróleos Brasileños

Tabla 12. Determinación de la estabilidad para crudos Brasileños Método CII

M	A	Ar	R	A	Total	S+A	Ar+R	(CII)	ESTADO
P1	91,04	6,09	2,78	0,10	100,01	91,14	8,87	10,28	INESTABLE
P2	85,21	8,39	5,79	0,62	100,01	85,83	14,18	6,05	INESTABLE
P3	84,65	9,06	5,66	0,62	99,99	85,27	14,72	5,79	INESTABLE
P4	79,81	7,72	10,17	2,29	99,99	82,10	17,89	4,59	INESTABLE
P5	81,57	10,33	7,19	0,91	100,00	82,48	17,52	4,71	INESTABLE
P6	85,30	9,24	4,41	1,08	100,03	86,38	13,65	6,33	INESTABLE
P7	84,30	11,00	4,70	0,50	100,50	84,80	15,70	5,40	INESTABLE
P8	92,34	3,92	3,67	0,07	100,00	92,41	7,59	12,18	INESTABLE
P9	92,20	4,37	3,09	0,35	100,01	92,55	7,46	12,41	INESTABLE
P10	77,19	16,05	5,82	0,93	99,99	78,12	21,87	3,57	INESTABLE

Gráfica 38. CII. Petróleos Brasileños



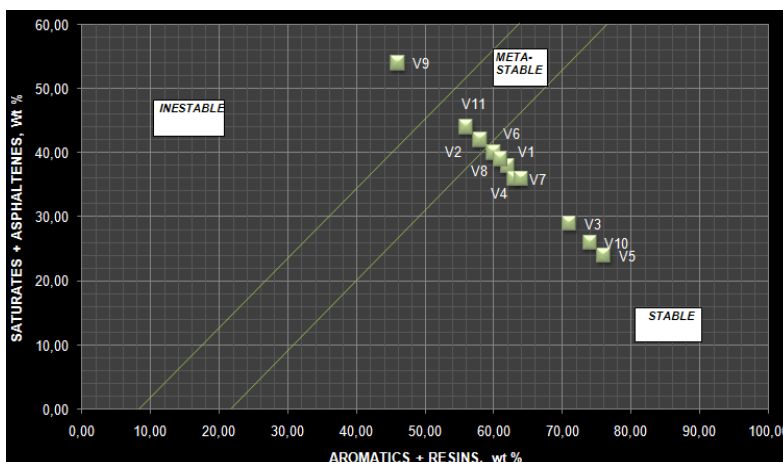


5.1.2 Petróleos Venezolanos

Tabla 13. Determinación de la estabilidad para crudos venezolanos por el método CII

M	A	Ar	R	A	Total	S+A	Ar+R	(CII)	ESTADO
V1	25,00	33,00	29,00	13,00	100,00	38,00	62,00	0,61	ESTABLE
V2	30,00	26,00	32,00	12,00	100,00	42,00	58,00	0,72	M ESTABLE
V3	10,00	23,00	48,00	19,00	100,00	29,00	71,00	0,41	ESTABLE
V4	25,00	28,00	35,00	11,00	99,00	36,00	63,00	0,57	ESTABLE
V5	11,00	19,00	57,00	13,00	100,00	24,00	76,00	0,32	ESTABLE
V6	25,00	24,00	36,00	15,00	100,00	40,00	60,00	0,67	ESTABLE
V7	21,00	27,00	37,00	15,00	100,00	36,00	64,00	0,56	ESTABLE
V8	35,00	33,00	28,00	4,00	100,00	39,00	61,00	0,64	ESTABLE
V9	44,00	25,00	21,00	10,00	100,00	54,00	46,00	1,17	INESTABLE
V10	22,00	30,00	44,00	4,00	100,00	26,00	74,00	0,35	ESTABLE
V11	35,00	24,00	32,00	9,00	100,00	44,00	56,00	0,79	M ESTABLE

Gráfica 39. CII. Petróleos Venezolanos



5.1.3 Petróleos Colombianos

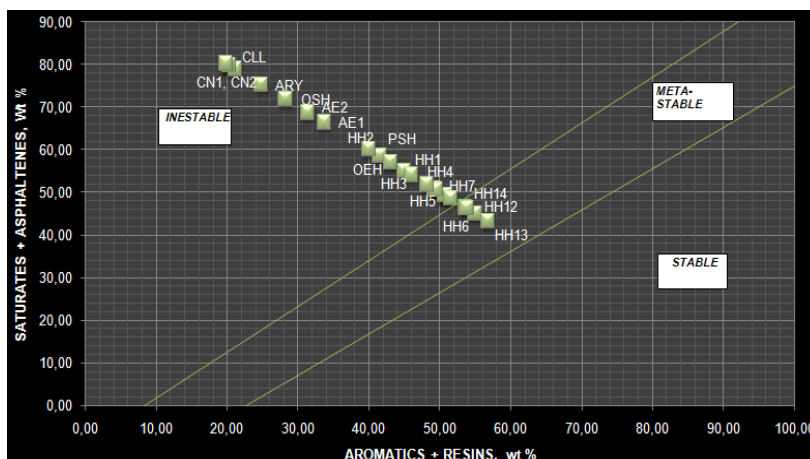
Tabla 14. Determinación de la estabilidad para crudos Colombianos por el método CII

M	A	Ar	R	A	Total	S+A	Ar+R	(CII)	ESTADO
HH14	34,44	14,57	40,34	10,65	100,00	45,08	54,92	0,82	M STABLE
HH13	32,91	26,99	29,81	10,29	100,00	43,20	56,80	0,76	M STABLE
HH12	36,14	20,85	32,70	10,31	100,00	46,45	53,55	0,87	M STABLE
HH11	40,82	14,83	34,39	9,96	100,00	50,78	49,22	1,03	INESTABLE
HH10	41,47	18,53	30,58	9,42	100,00	50,88	49,12	1,04	INESTABLE
HH9	40,32	20,92	29,76	8,99	100,00	49,31	50,69	0,97	INESTABLE



M	A	Ar	R	A	Total	S+A	Ar+R	(CII)	ESTADO
HH8	40,53	22,59	28,07	8,81	100,00	49,35	50,65	0,97	INESTABLE
HH7	39,07	17,25	34,21	9,48	100,00	48,54	51,46	0,94	INESTABLE
HH6	38,44	27,35	26,40	7,81	100,00	46,25	53,75	0,86	M-STABLE
HH5	41,75	17,85	31,56	8,83	100,00	50,59	49,41	1,02	INESTABLE
HH4	42,64	22,69	25,49	9,17	100,00	51,81	48,19	1,08	INESTABLE
HH3	45,63	16,13	28,82	9,42	100,00	55,05	44,95	1,22	INESTABLE
OEH	51,48	13,75	27,73	7,04	100,00	58,52	41,48	1,41	INESTABLE
PSH	52,89	16,71	26,31	4,09	100,00	56,98	43,02	1,32	INESTABLE
OSH	58,70	9,58	18,64	13,08	100,00	71,78	28,22	2,54	INESTABLE
HH2	49,81	16,79	23,20	10,20	100,00	60,01	39,99	1,50	INESTABLE
HH1	44,45	14,50	31,43	9,63	100,00	54,08	45,92	1,18	INESTABLE
TMP	74,24	9,61	10,61	5,54	100,00	79,78	20,22	3,95	INESTABLE
AE1	60,36	17,50	16,16	5,98	100,00	66,34	33,66	1,97	INESTABLE
AE2	63,71	12,94	18,43	4,91	100,00	68,62	31,38	2,19	INESTABLE
ARY	72,71	11,12	13,70	2,47	100,00	75,18	24,82	3,03	INESTABLE
CN1	76,12	8,89	12,23	2,76	100,00	78,88	21,12	3,74	INESTABLE
CN2	75,39	8,47	11,81	4,34	100,00	79,72	20,28	3,93	INESTABLE
CLL	78,43	7,97	11,86	1,75	100,00	80,18	19,82	4,04	INESTABLE

Gráfica 40. CII. Petróleos Colombianos.



5.2 STANKIEWICZ PLOT

Stankiewicz relaciona saturados/aromáticos vs asfaltenos/resinas en una sola gráfica. Se hizo la determinación de la estabilidad para las 45 muestras de crudo con este método obteniendo los siguientes resultados (gráfica 41).



Gráfica 41. Stankiewicz plot para crudos Brasileños, Venezolanos y Colombianos.

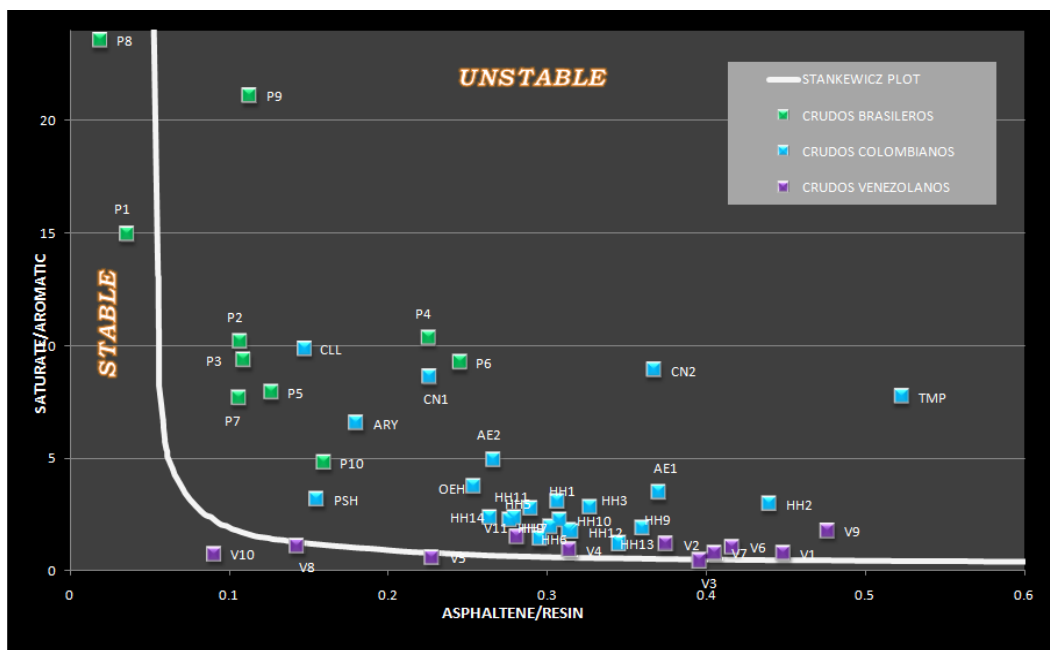


Tabla 15. Determinación de la estabilidad por el método STANKIEWICZ PLOT

Muestra	A/R	S/AR	ESTADO
P1	0.0	14.9	ESTABLE
P2	0.1	10.2	INESTABLE
P3	0.1	9.3	INESTABLE
P4	0.2	10.3	INESTABLE
P5	0.1	7.9	INESTABLE
P6	0.2	9.2	INESTABLE
P7	0.1	7.7	INESTABLE
P8	0.0	23.6	ESTABLE
P9	0.1	21.1	INESTABLE
P10	0.2	4.8	INESTABLE
V1	0.45	0.76	M-ESTABLE
V2	0.38	1.15	M ESTABLE
V3	0.40	0.43	M ESTABLE
V4	0.31	0.89	M ESTABLE
V5	0.23	0.58	M ESTABLE
V6	0.42	1.04	INESTABLE
V7	0.41	0.78	INESTABLE
V8	0.14	1.06	M ESTABLE
V9	0.48	1.76	INESTABLE



PREDICCIÓN DE LA ESTABILIDAD DE LOS ASFALTENOS MEDIANTE LA UTILIZACIÓN DEL ANÁLISIS SARA PARA PETRÓLEOS PUROS

Muestra	A/R	S/AR	ESTADO
V10	0.09	0.73	ESTABLE
V11	0.28	1.46	INESTABLE
TMP	0.5	7.7	INESTABLE
AE1	0.4	3.4	INESTABLE
AE2	0.3	4.9	INESTABLE
ARY	0.2	6.5	INESTABLE
CN1	0.2	8.6	INESTABLE
HH14	0.3	2.4	INESTABLE
HH13	0.3	1.2	INESTABLE
HH12	0.3	1.7	INESTABLE
HH11	0.3	2.8	INESTABLE
HH10	0.3	2.2	INESTABLE
HH9	0.3	1.9	INESTABLE
HH8	0.3	1.8	INESTABLE
HH7	0.3	2.3	INESTABLE
HH6	0.3	1.4	INESTABLE
HH5	0.3	2.3	INESTABLE
HH4	0.4	1.9	INESTABLE
HH3	0.3	2.8	INESTABLE
OEH	0.3	3.7	INESTABLE
PSH	0.2	3.2	INESTABLE
OSH	0.7	6.1	INESTABLE
HH2	0.4	3.0	INESTABLE
HH1	0.3	3.1	INESTABLE
CN2	0.4	8.9	INESTABLE
CLL	0.1	9.8	INESTABLE



6 RESULTADOS

Tabla 16. Estabilidad de los asfaltenos para 45 muestras de crudos por los métodos ACC, SCP, CII y STANKIEWICZ PLOT.

MUESTRA	SCP	STK	CII	ACC
P1	ESTABLE	ESTABLE	INESTABLE	ESTABLE
P2	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE
P3	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE
P4	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE
P5	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE
P6	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE
P7	M ESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	M ESTABLE
P8	ESTABLE	ESTABLE	INESTABLE	ESTABLE
P9	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE
P10	M ESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	M ESTABLE
V1	M ESTABLE	M-ESTABLE	ESTABLE	M ESTABLE
V2	INESTABLE	M ESTABLE	M ESTABLE	INESTABLE
V3	M ESTABLE	M ESTABLE	ESTABLE	M ESTABLE
V4	M ESTABLE	M ESTABLE	ESTABLE	M ESTABLE
V5	ESTABLE	M ESTABLE	ESTABLE	M ESTABLE
V6	INESTABLE	INESTABLE	ESTABLE	INESTABLE
V7	INESTABLE	INESTABLE	ESTABLE	INESTABLE
V8	ESTABLE	M ESTABLE	ESTABLE	ESTABLE
V9	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE
V10	ESTABLE	ESTABLE	ESTABLE	ESTABLE
V11	M ESTABLE	INESTABLE	M ESTABLE	M ESTABLE
HH14	INESTABLE	INESTABLE	M STABLE	INESTABLE
HH13	M ESTABLE	INESTABLE	M STABLE	M ESTABLE
HH12	INESTABLE	INESTABLE	M STABLE	INESTABLE
HH11	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE
HH10	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE
HH9	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE
HH8	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE
HH7	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE
HH6	M ESTABLE	INESTABLE	M STABLE	M ESTABLE
HH5	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE
HH4	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE
HH3	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE
OEH	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE
PSH	M ESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	M ESTABLE
OSH	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE
HH2	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE
HH1	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE



PREDICCIÓN DE LA ESTABILIDAD DE LOS ASFALTENOS MEDIANTE LA UTILIZACIÓN DEL ANÁLISIS SARA PARA PETRÓLEOS PUROS

MUESTRA	SCP	STK	CII	ACC
TMP	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE
AE1	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE
AE2	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE
ARY	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE
CN1	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE
CN2	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE
CLL	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE



7 DETERMINACIÓN DE LA ESTABILIDAD PARA MUESTRAS DE PETRÓLEOS MEXICANOS.

Con el objetivo de hacer una nueva comparación del método SCP con los otros dos métodos conocidos, se realizó una caracterización referente a la estabilidad para 34 muestras de crudos Mexicanos, cuyos análisis SARA fueron tomados en un mismo laboratorio.

7.1 METODO CII PARA PETRÓLEOS MEXICANOS

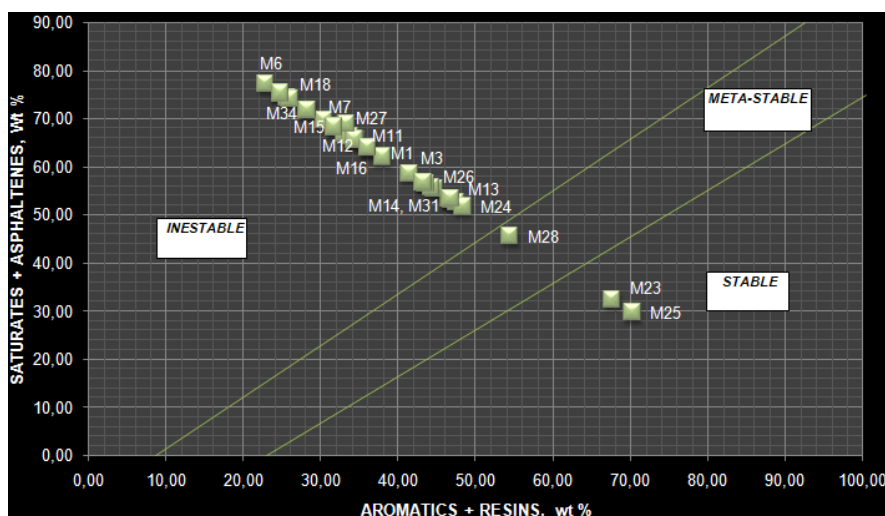
Tabla 17. Determinación de la estabilidad para petróleos Mexicanos por el método CII.

M	A	Ar	R	A	Total	S+A	Ar+R	CII	ESTADO
M1	61,30	24,69	13,27	0,74	100,00	62,05	37,95	1,63	INESTABLE
M2	50,00	19,96	24,69	5,36	100,00	55,35	44,65	1,24	INESTABLE
M3	56,50	22,41	19,01	2,08	100,00	58,58	41,42	1,41	INESTABLE
M4	51,71	23,11	21,17	4,01	100,00	55,72	44,28	1,26	INESTABLE
M5	55,38	18,05	16,45	10,12	100,00	65,51	34,49	1,90	INESTABLE
M6	76,89	16,76	6,08	0,28	100,00	77,16	22,84	3,38	INESTABLE
M7	69,14	19,81	10,54	0,51	100,00	69,65	30,35	2,29	INESTABLE
M8	55,67	18,53	14,49	11,32	100,00	66,98	33,02	2,03	INESTABLE
M9	73,50	16,11	9,55	0,85	100,00	74,34	25,66	2,90	INESTABLE
M10	65,86	25,27	8,46	0,40	100,00	66,26	33,74	1,96	INESTABLE
M11	64,96	19,55	14,80	0,69	100,00	65,64	34,36	1,91	INESTABLE
M12	66,48	19,85	11,87	1,81	100,00	68,28	31,72	2,15	INESTABLE
M13	50,95	28,08	18,64	2,33	100,00	53,28	46,72	1,14	INESTABLE
M14	50,14	23,43	19,76	6,67	100,00	56,81	43,19	1,32	INESTABLE
M15	56,74	17,35	10,83	15,07	100,00	71,81	28,19	2,55	INESTABLE
M16	62,29	23,01	13,03	1,67	100,00	63,97	36,03	1,78	INESTABLE
M17	74,93	16,80	7,93	0,34	100,00	75,27	24,73	3,04	INESTABLE
M18	50,34	10,59	15,34	23,73	100,00	74,07	25,93	2,86	INESTABLE
M19	39,21	28,51	18,97	13,31	100,00	52,52	47,48	1,11	INESTABLE
M20	39,59	32,14	14,72	13,55	100,00	53,14	46,86	1,13	INESTABLE
M21	38,28	23,79	22,76	15,17	100,00	53,45	46,55	1,15	INESTABLE
M22	57,06	14,97	7,24	4,61	100,00	61,67	22,21	2,78	INESTABLE
M23	9,52	24,46	43,18	22,84	100,00	32,36	67,64	0,48	ESTABLE
M24	9,02	24,80	23,55	42,63	100,00	51,65	48,35	1,07	INESTABLE
M25	19,16	35,93	34,34	10,57	100,00	29,73	70,27	0,42	ESTABLE
M26	54,36	18,81	24,69	2,14	100,00	56,50	43,50	1,30	INESTABLE
M27	62,09	18,71	14,59	6,90	100,00	68,99	33,30	2,07	INESTABLE



M	A	Ar	R	A	Total	S+A	Ar+R	CII	ESTADO
M28	31,93	30,72	23,71	13,64	100,00	45,57	54,43	0,84	META-STABLE
M29	66,48	19,85	11,87	1,81	100,00	68,28	31,72	2,15	INESTABLE
M30	50,95	28,08	18,64	2,33	100,00	53,28	46,72	1,14	INESTABLE
M31	50,14	23,43	19,76	6,67	100,00	56,81	43,19	1,32	INESTABLE
M32	56,74	17,35	10,83	15,07	100,00	71,81	28,19	2,55	INESTABLE
M33	62,29	23,01	13,03	1,67	100,00	63,97	36,03	1,78	INESTABLE
M34	74,93	16,80	7,93	0,34	100,00	75,27	24,73	3,04	INESTABLE

Gráfica 42. CII. Petróleos Mexicanos



7.2 MÉTODO STANKIEWICZ PLOT PARA PETRÓLEOS MEXICANOS

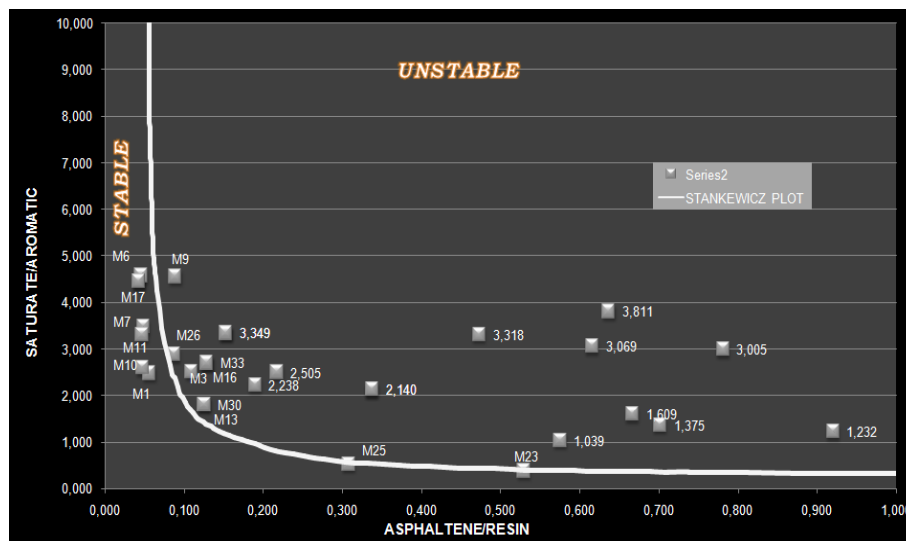
Tabla 18. Determinación de la estabilidad para petróleos Mexicanos por el método STANKIEWICZ PLOT

MUESTRA	A/R	S/AR	ESTADO
M1	0,055897829	2,483333333	ESTABLE
M2	0,217044135	2,505154639	INESTABLE
M3	0,109165016	2,521327014	M ESTABLE
M4	0,189574494	2,237885463	INESTABLE
M5	0,615442089	3,068965517	INESTABLE
M6	0,045288353	4,5875	ESTABLE
M7	0,048149093	3,489361702	ESTABLE
M8	0,781067066	3,004950495	INESTABLE
M9	0,088645037	4,562874251	M ESTABLE



MUESTRA	A/R	S/AR	ESTADO
M10	0,047249255	2,605932203	ESTABLE
M11	0,046493106	3,322033898	ESTABLE
M12	0,152432653	3,349206349	INESTABLE
M13	0,125148821	1,814671815	INESTABLE
M14	0,337401292	2,139830508	INESTABLE
M15	1,390970862	3,26984127	INESTABLE
M16	0,128550794	2,707762557	INESTABLE
M17	0,042384607	4,459627329	ESTABLE
M18	1,546690473	4,755102041	INESTABLE
M19	0,701445757	1,375426621	INESTABLE
M20	0,920245994	1,231843575	INESTABLE
M21	0,666465984	1,608695652	INESTABLE
M22	0,636524001	3,811134552	INESTABLE
M23	0,529042265	0,389261745	M ESTABLE
M24	1,810614544	0,363636364	INESTABLE
M25	0,3077225	0,533333333	M ESTABLE
M26	0,086677485	2,889867841	M ESTABLE
M27	0,47281006	3,317948718	INESTABLE
M28	0,57518797	1,039370079	INESTABLE
M29	0,152432653	3,349206349	INESTABLE
M30	0,125148821	1,814671815	INESTABLE
M31	0,337401292	2,139830508	INESTABLE
M32	1,390970862	3,26984127	INESTABLE
M33	0,128550794	2,707762557	INESTABLE
M34	0,042384607	4,459627329	INESTABLE

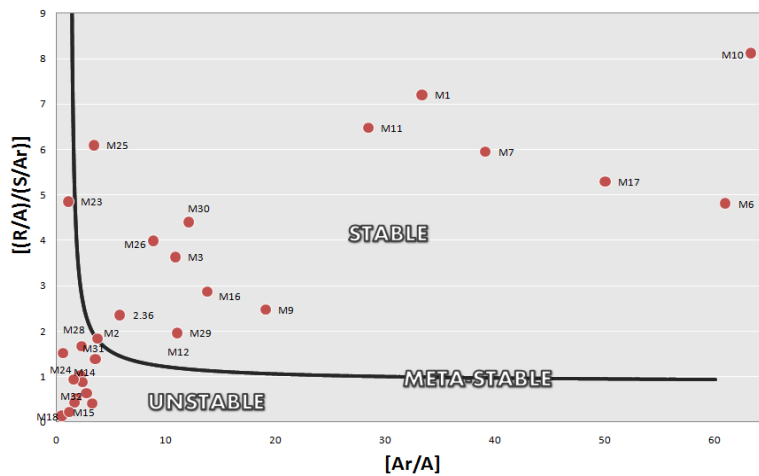
Gráfica 43. STANKIEWICZ PLOT. Petróleos Mexicanos



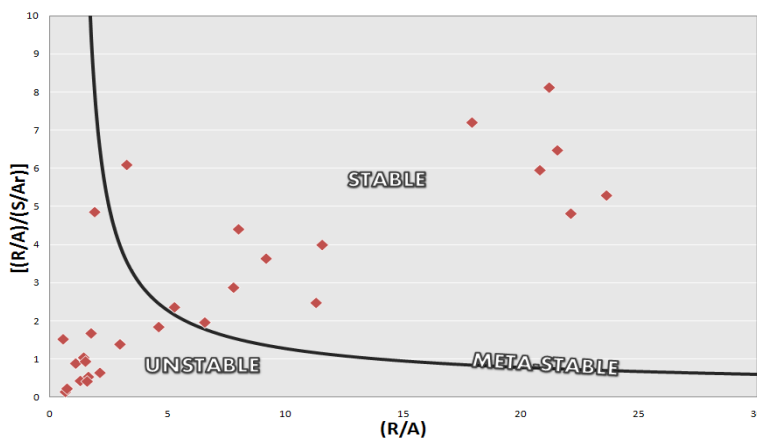


7.3 METODO SCP PARA CRUDOS MEXICANOS

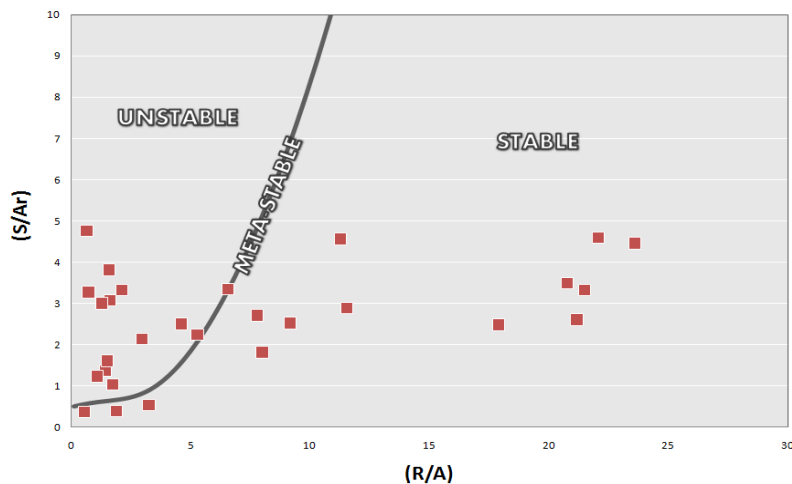
Gráfica 44. SCP 1. Petróleos Mexicanos



Gráfica 45. SCP 2. Petróleos Mexicanos

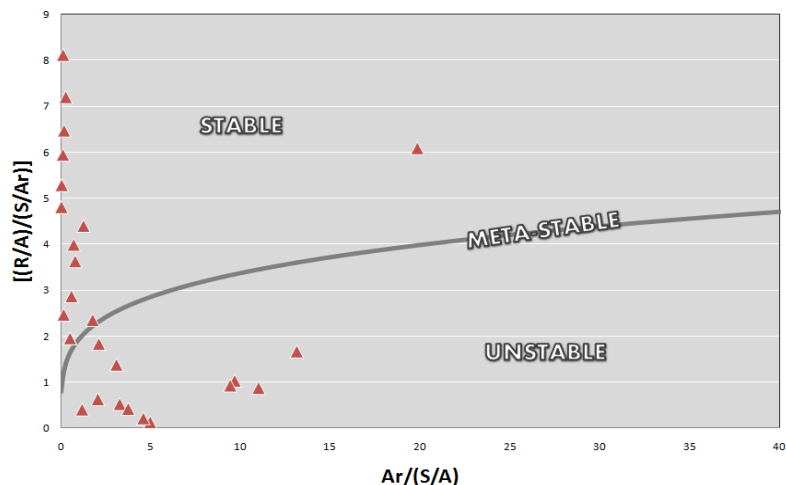


Gráfica 46. SCP 3. Petróleos Mexicanos





Gráfica 47. SCP 4. Petróleos Mexicanos



7.4 RESULTADOS PARA CRUDOS MEXICANOS

Tabla 19. Determinación de la estabilidad para petróleos Mexicanos

MUESTRA	SCP	CII	STANKIEWICZ PLOT
M1	ESTABLE	INESTABLE	ESTABLE
M2	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE
M3	INESTABLE	INESTABLE	M STABLE
M4	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE
M5	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE
M6	ESTABLE	INESTABLE	ESTABLE
M7	ESTABLE	INESTABLE	ESTABLE
M8	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE
M9	M ESTABLE	INESTABLE	M ESTABLE
M10	ESTABLE	INESTABLE	ESTABLE
M11	ESTABLE	INESTABLE	ESTABLE
M12	M ESTABLE	INESTABLE	INESTABLE
M13	M ESTABLE	INESTABLE	INESTABLE
M14	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE
M15	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE
M16	M ESTABLE	INESTABLE	INESTABLE
M17	ESTABLE	INESTABLE	ESTABLE
M18	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE
M19	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE
M20	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE
M21	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE
M22	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE
M23	INESTABLE	ESTABLE	M ESTABLE
M24	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE



PREDICCIÓN DE LA ESTABILIDAD DE LOS ASFALTENOS MEDIANTE LA UTILIZACIÓN DEL ANÁLISIS SARA PARA PETRÓLEOS PUROS

MUESTRA	SCP	CII	STANKIEWICZ PLOT
M25	ESTABLE	ESTABLE	M ESTABLE
M26	M ESTABLE	INESTABLE	M ESTABLE
M27	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE
M28	INESTABLE	META-STABLE	INESTABLE
M29	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE
M30	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE
M31	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE
M32	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE
M33	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE
M34	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE



8 ANÁLISIS DE RESULTADOS

Después de realizar la respectiva caracterización para 10 muestras de crudos brasileros, 11 muestras de crudos venezolanos, 24 muestras de crudos colombianos y 34 muestras de crudos Mexicanos; en total 79 muestras de petróleos se ha elaborado la tabla 21, donde se hace una comparación acerca de los resultados respecto a la estabilidad que arrojaron los diferentes métodos, mostrando en la última columna un valor de la estabilidad obtenido del promedio de todos los métodos por los cuales se analizó cada una de las muestras. Este promedio se realizó para tener un dato referente preciso con el cual evaluar la eficacia del STABILITY CROSS PLOTT con respecto a los demás métodos conocidos. Es importante tener en cuenta que para hallar el estado promedio se le dio más importancia a la hora de decidir al análisis cualitativo cuantitativo realizado ya que en este se consideran referencias operacionales y un análisis detallado de todos los parámetros fisicoquímicos de las muestras; esto, en caso de tener dos métodos en un estado igual y dos métodos en otro estado igual.

Se realizó la comparación para cada uno de los métodos respecto al promedio de todos y se observó que de 79 muestras de crudo analizadas con el STABILITY CROSS-PLOT, tan sólo 6 de ellas difieren del resultado hallado con el promedio de todos los métodos; lo que representa un porcentaje del 92.4% de confiabilidad. De igual manera para el método CII, se hizo la comparación obteniendo 25 resultados diferentes, lo que aleja mucho a este método con un porcentaje de confiabilidad tan solo del 68.3% y finalmente para el STANKEWICS PLOT se obtuvieron 10 resultados diferentes al promedio, determinando así un porcentaje de confiabilidad del método del 87.3% (tabla 20).

Tabla 20. Porcentaje de confiabilidad de cada uno de los métodos para determinar la estabilidad de los asfaltenos en el petróleo.

METODO	MUESTRAS	% DE CONFIABILIDAD
SCP	79	92.4
STANKIEWICZ	79	87.3
CII	79	68.3

Dados estos porcentajes es evidente que el STABILITY CROSS PLOTT, es un método muy confiable con un margen de error de muy pequeño ubicándose como el más eficaz a la hora de caracterizar muestras de petróleos de cualquier lugar del mundo en cuanto a su estabilidad.



Fácilmente se puede observar que se minimiza el error de la grafica de Stankiewicz, donde muchas de las muestras que corresponden a la zona de estabilidad se sitúan en la zona inestable o meta-stable, esto debido a que se utilizan cuatro graficas que relacionan la mayor cantidad de parámetros y relaciones entre estos del análisis SARA.

El método CII se aleja mucho de una caracterización apropiada respecto a la estabilidad de los asfaltenos en el petróleo, ya que dista mucho de los resultados obtenidos con el ANÁLISIS CUALITATIVO CUANTITATIVO, del método STANKEWICS PLOT AND TREND LINE, y del STABILITY CROSS PLOT; realizados para las muestras de petróleos Brasileños, Colombianos y Venezolanos, y Mexicanos.

Tabla 21. Determinación de la estabilidad promedio

MUESTRA	SCP	STK	CII	ACC	PROM
P1	ESTABLE	ESTABLE	INESTABLE	ESTABLE	ESTABLE
P2	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE
P3	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE
P4	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE
P5	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE
P6	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE
P7	M ESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	M ESTABLE	M ESTABLE
P8	ESTABLE	ESTABLE	INESTABLE	ESTABLE	ESTABLE
P9	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE
P10	M ESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	M ESTABLE	M ESTABLE
V1	M ESTABLE	M-ESTABLE	ESTABLE	M ESTABLE	M ESTABLE
V2	INESTABLE	M ESTABLE	M ESTABLE	INESTABLE	INESTABLE
V3	M ESTABLE	M ESTABLE	ESTABLE	M ESTABLE	M ESTABLE
V4	M ESTABLE	M ESTABLE	ESTABLE	M ESTABLE	M ESTABLE
V5	ESTABLE	M ESTABLE	ESTABLE	M ESTABLE	M ESTABLE
V6	INESTABLE	INESTABLE	ESTABLE	INESTABLE	INESTABLE
V7	INESTABLE	INESTABLE	ESTABLE	INESTABLE	INESTABLE
V8	ESTABLE	M ESTABLE	ESTABLE	ESTABLE	ESTABLE
V9	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE
V10	ESTABLE	ESTABLE	ESTABLE	ESTABLE	ESTABLE
V11	M ESTABLE	INESTABLE	M ESTABLE	M ESTABLE	M ESTABLE
HH14	INESTABLE	INESTABLE	M STABLE	INESTABLE	INESTABLE
HH13	M ESTABLE	INESTABLE	M STABLE	M ESTABLE	M ESTABLE
HH12	INESTABLE	INESTABLE	M STABLE	INESTABLE	INESTABLE
HH11	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE
HH10	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE
HH9	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE
HH8	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE
HH7	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE
HH6	M ESTABLE	INESTABLE	M-STABLE	M ESTABLE	M ESTABLE
HH5	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE
HH4	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE



PREDICCIÓN DE LA ESTABILIDAD DE LOS ASFALTENOS MEDIANTE LA UTILIZACIÓN DEL ANÁLISIS SARA PARA PETRÓLEOS PUROS

MUESTRA	SCP	STK	CII	ACC	PROM
HH3	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE
OEH	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE
PSH	M ESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	M ESTABLE	M ESTABLE
OSH	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE
HH2	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE
HH1	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE
TMP	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE
AE1	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE
AE2	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE
ARY	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE
CN1	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE
CN2	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE
CLL	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE
M1	ESTABLE	ESTABLE	INESTABLE	-	ESTABLE
M2	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	-	INESTABLE
M3	INESTABLE	M ESTABLE	INESTABLE	-	INESTABLE
M4	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	-	INESTABLE
M5	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	-	INESTABLE
M6	ESTABLE	ESTABLE	INESTABLE	-	ESTABLE
M7	ESTABLE	ESTABLE	INESTABLE	-	ESTABLE
M8	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	-	INESTABLE
M9	M ESTABLE	M STABLE	INESTABLE	-	M ESTABLE
M10	ESTABLE	ESTABLE	INESTABLE	-	ESTABLE
M11	ESTABLE	ESTABLE	INESTABLE	-	ESTABLE
M12	M ESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	-	INESTABLE
M13	M ESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	-	INESTABLE
M14	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	-	INESTABLE
M15	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	-	INESTABLE
M16	ESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	-	INESTABLE
M17	ESTABLE	ESTABLE	INESTABLE	-	ESTABLE
M18	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	-	INESTABLE
M19	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	-	INESTABLE
M20	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	-	INESTABLE
M21	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	-	INESTABLE
M22	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	-	INESTABLE
M23	M ESTABLE	M ESTABLE	ESTABLE	-	M ESTABLE
M24	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	-	INESTABLE
M25	ESTABLE	M ESTABLE	ESTABLE	-	ESTABLE
M26	ESTABLE	M ESTABLE	INESTABLE	-	M ESTABLE
M27	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	-	INESTABLE
M28	INESTABLE	INESTABLE	M ESTABLE	-	INESTABLE
M29	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	-	INESTABLE
M30	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	-	INESTABLE
M31	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	-	INESTABLE
M32	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	-	INESTABLE
M33	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	-	INESTABLE
M34	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	-	INESTABLE



9. CONCLUSIONES

- La proximidad de los resultados, los datos suministrados y la literatura sobre la estabilidad de los asfaltenos revelan que, el inicio de la precipitación y floculación representan el mismo fenómeno.
- Se determinó que el inicio de la precipitación no es totalmente representativo para la estabilidad de los asfaltenos en el crudo, ya que difiere dependiendo del solvente y el método utilizado para su determinación. De aquí la importancia de relacionar los parámetros del análisis SARA.
- Todos los parámetros evaluados (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos) indican que la estabilidad de los asfaltenos en los petróleos es un fenómeno que depende de una relación entre estos parámetros y no puede ser asociado a uno de ellos exclusivamente.
- Los estudios de las relaciones entre la cantidad de saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos aportó que los parámetros Resinas / Asfaltenos, Saturados/Asfaltenos, Aromáticos/Asfaltenos, Resinas*Aromáticos/Saturados*Asfaltenos, Saturados*aromáticos /asfaltenos y Aromáticos/Saturados*Asfaltenos pueden ser evaluados en los estudios de la estabilidad de los asfaltenos en los petróleos.
- Las gráficas $[(\text{Resinas/Asfaltenos}) / (\text{Saturados /Aromáticos})]$ Vs $(\text{Aromáticos/Asfaltenos})$, $[(\text{Resinas/Asfaltenos}) / (\text{Saturados /Aromáticos})]$ Vs $(\text{Resinas/Asfaltenos})$, $(\text{Saturados/Aromáticos})]$ Vs $(\text{Resinas/Asfaltenos})$, $[(\text{Resinas/Asfaltenos}) / (\text{Saturados /Aromáticos})]$ Vs $(\text{Aromáticos/Saturados*Asfaltenos})$ demostraron que también pueden ser usadas para la determinación de la estabilidad de los asfaltenos para cualquier clase de petróleo.
- Métodos como el CII (Coloidad Instability Index) y STANKIEWICZS PLOT que en la actualidad se usan para determinar la estabilidad de los asfaltenos demostraron tener muchos problemas ya que solo se basan en una o dos relaciones de los parámetros SARA, y presentan incertidumbre en las escalas de las ordenadas, de esta manera se verifica la eficacia del método propuesto en este proyecto ya que se basa en el estudio de 6 relaciones, lo que indicaría que es la única forma aceptable de concluir una estabilidad de los asfaltenos en los petróleos.



- El STABILITY CROSS PLOT presenta un grado de confiabilidad del 92.4% en la determinación de la estabilidad de los asfaltenos en petróleos puros, cifra que es superior a los otros métodos existentes.



10. RECOMENDACIONES

Se debe garantizar que los análisis SARA se obtengan estrictamente siguiendo el mismo procedimiento experimental y técnicas analíticas descritas por el autor del método SARA, y si es posible que se obtengan de un mismo laboratorio.

En el análisis cualitativo-cuantitativo es necesario tener una muy buena variedad de datos, para así obtener resultados contundentes, es decir, tener muestras de petróleo en todos los estados (estables, meta-estable e inestables) para que haya una buena representación al dividir las en secciones o bien usar petróleos bases para las tres zonas.

Es necesario utilizar las cuatro gráficas del método STABILITY CROSS-PLOT y hacer la sumatoria respectiva o sacar un promedio de los resultados obtenidos en todas las gráficas para cada muestra de petróleo.



BIBLIOGRAFIA

1. BUCKLEY, J.S., WANG, J.X., and CREEK, J.L. Solubility of the Least Soluble Asphaltenes," Chapter 16 in Asphaltenes, Heavy Oils and Petroleomics, O. Mullins, E. Sheu, A. Hammami, and A. Marshall, eds., Springer: 2007; p. 401-437.
2. CIMIMO, R., CORRERA, S., DEL BIANCO, A., and LOCKHART, T.P. Solubility and Phase Behavior of Asphaltenes in Hydrocarbon Media, Asphaltenes: Fundamentals and Applications, E.Y. Sheu and O.C. Mullins (eds.), NY: Plenum Press 1995; p. 97-130.
3. DE BOER, R.B., LEERLOOYER, K., EIGNER, M.R.P., and VAN BERGEN, A.R.D. Screening of Crude Oils for Asphalt Precipitation: Theory, Practice, and the Selection of Inhibitors, SPE PF, Feb. 1995. p. 10, 55-61.
4. SIROTA, E.B. Physical Structure of Asphaltenes, Energy & Fuels, 19, 2005, p. 1290-1296.
5. DELGADO, J.G. Asfaltenos: Composición, Agregación y Precipitación. Universidad de los Andes. Mérida Venezuela, 2006. <http://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/S369A.pdf>
6. AKBARZADEH, K. Los asfaltenos problemáticos pero ricos en potencial. Oilfield Review, 2007.
7. SPEIGHT, J. G. The chemistry and technology of petroleum, third edition, Marcel Dekker, Inc. 1999.
8. GRAY, M. R. Upgrading Petroleum Residues and Heavy Oils, Inc, 1994.
9. BOUSSINGAULT, J. B. Memoire sur la composition des bitumens, Annales de Chimie et de Physique 64 (1837): 141. Citado en Auflem IH: "Influence of Asphaltene Aggregation and Pressure on Crude Oil Emulsion Stability," Doktor Ingeniør Thesis, Universidad Noruega de Ciencia y Tecnología, Trondheim, junio de 2002.
10. GÓMEZ, M. T., ANCHEYTA, J. Formación de sedimentos durante la hidrodesintegración de residuos del petróleo. Mex., 47.3, 2003.
11. WAUQUIER, J.P. Wauquier. Petroleum Refining. Editions Technip. Institut français du pétrole publications, 1995.



12. YEN, T. F., CHIHNGARIAN, G. V. Asphaltenes and asphalts, 2, Developments in petroleum science, 40B, Elsevier SCIENCE b. v. 2000.
13. Depósito de asfaltenos y su control. www.tiger.uic.edu.com
14. GARCÍA FIGUEROA, E. Caracterización estructural de aceites y materiales asfálticos, Tesis de maestría, ESFM-IPN, México, D.F. 2003.
15. TREJO, F. Cambios estructurales en los asfaltenos durante el hidrotreamiento catalítico de crudos pesados, Tesis de doctorado, Facultad de Química, UNAM, México, D.F. 2006.
16. HATCHI, MATAR, Petroleum composition and classification Hydrocarbon Processing, June 1997.
17. LLANO RESTREPO, Mario Andrés. Termodinámica del petróleo y del gas natural. Bucaramanga, UIS, 2003.
18. SPEIGHT, J.G. The Stability/Instability of the Crude Oil System. The Stability/Instability of the Crude Oil System. En Handbook of Petroleum Analysis John Wiley & Sons, Inc., Publication (Eds). 605 Third Avenue, New York, 2001. p. 414 – 424.
19. TRBOVICH, M.G. & KING, G.E. Asphaltene Deposit Removal: Long – Lasting Treatment with a Co-Solvent. Society of Petroleum Engineers (SPE) 21038, 1991.
20. AKBARZADEH, K. Los asfaltenos problemáticos pero ricos en potencial. Oilfield Review, 2007.
21. LEONTARITIS, K.J. Asphaltene Deposition: A Comprehensive Description of Problem manifestations and Modeling Approaches. Society of Petroleum Engineers (SPE) 18892, 1989.
22. GARSHOL, T.A. Investigation of Asphaltene Precipitation Mechanisms on the Gyda Field. Norwegian University of Science and Technology. Recuperado el 10 de Septiembre del 2008, <www.ipt.ntnu.no/~jsg/student/prosjekt/Garshol2005.pdf



23. JU, B. A Study of Removal of Organic Formation Damage by Experiments and Modeling Approaches. Society of Petroleum Engineers (SPE) 68752, 2001.
24. ESLAVA, G. Análisis de la Fractalidad de Agregados Asfálticos Vía Simulación por Computadora en Ambientes Paralelos. Tesis de maestría, Instituto Politécnico Nacional, México, 2000. p. 10– 20.
25. MANSOORI, G. A. Modeling and Prevention of Asphaltene and Other Heavy Organic Deposition in Oil Wells. Society of Petroleum Engineers (SPE) 27070, 1994.
26. SHORLING P. C., KESSEL D.G. Influence of the crude oil resin/asphaltene ratio on the stability of oil/water emulsions. *Colloids and Surfaces* v.152, 1999. p. 95-102.
27. KOK, M.V, KARAKAN, C.O. Behavior and effect of SARA fractions of oil during combustion. *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*. V.3, n.5, 5, 2000. p. 380-385.
28. ALBOUDWAREJ, H., BECK, J., SVRCEK, W.Y., YARRANTON, H.W. y AKBARZEDEH, K. Sensitivity of Asphaltene Properties to Separation Techniques, *Energy & Fuels* 16, no. 2, 2002. p. 462–469.
29. "Asphaltene Deposition and Its Control," <http://tiggeruic.edu/~mansoori/Asphaltene.Deposition.and.Its.Control.html>.
30. LIRA-GALEANA, C. and HAMMAMI, A. In: T.F. Yen and G. Chilingarian (eds.), *Asphaltenes and Asphalts*. Elsevier Science Publishers, Amsterdam. Chap. 21, 2000.
31. FUHR, B.J., HOLOWAY, L.R., and HAMMAMI, A. Analytical considerations related to asphaltenes and waxes in the same crudes. *Energy Fuels* 13, 1999. p. 336–339.
32. STANKIEWICZ, A.B., FLANNERY, M.D., FUEX, N.A., BROZE, G., COUCH, J.L., DUBEY, S.T., IYER, S.D., RATULOWSKI, J., and WESTERICH, J.T. Prediction of asphaltene deposition risk in E&P operations. In: Proceeding of 3rd International Symposium on Mechanisms and Mitigation of Fouling in Petroleum and Natural Gas Production, AIChE 2002 Spring National Meeting, New Orleans, USA, March 10–14, paper 47C, 2002. p. 410–416.



33. ASTM D2007-93: Standard Test Method for Characteristic Groups in Rubber Extender and Processing Oils by the Clay-Gel Adsorption Chromatographic Method, *ASTM*, 1993.
34. LONG, R.B. The Concept of Asphaltenes, *Chemistry of Asphaltenes*, BUNGER, J.W., and LI, N.C. (eds.), ACS, Washington, DC, 1981. p. 17-27.
35. HAMMAMI, A., D. CHANG-YENG, J.A., NIGHSWANDER, and STANGE, E. An experimental study of the effect of paraffinic solvents on the onset and bulk precipitation of asphaltenes. *Fuel Sci. Technol. Int.* 13(9), 1995. p. 1167–1184.
36. HAMMAMI, A., FERWORN, K.A., NIGHSWANDER, J.A., and STANGE, E. Asphaltenic crude oil characterization: An experimental investigation of the effect of resins on the stability of asphaltenes. *Pet. Sci. Technol.*, 16(3&4), 1998. p. 227–249.
37. SPEIGHT, J.G. *The Chemistry and Technology of Petroleum*, 2nd edn. Marcel Dekkar Inc., New York, 1991.
38. KAMINSKI, T., FOGLER, H.S., WOLF, N., WATTANA, P., and MAIRAL, A. Classification of asphaltenes via fractionation and the effect of heteroatom content on dissolution kinetics. *Energy Fuel* 14, 2004. p. 25–30.
39. ASOMANING, S., and WATKINSON, A. P. Petroleum Stability and Heteroatom Species Effects in Fouling of Heat Exchangers by Asphaltenes. *Heat Transfer Eng.* 21, 2000. p. 10-16.
40. HAMMAMI, A., PHELPS, C. H., MONGER-McCLURE, T., and LITTLE, T. M. *Energy Fuels* 14(1), 2000. p. 14–18.
41. RATULOWSKI, J. and HAMMAMI, A. Planning for organic solids deposition in offshore systems. In: *3rd International Symposium on Colloid Chemistry in Oil Production. Asphaltene and Wax Deposition (ISCOP)*, Huatelco, México, Nov 1999. p. 14–17.
42. MURGICH, J., RODRIGUEZ, J.M., ARAY, Y. Molecular recognition and molecular mechanism of micelles of some model asphaltenes and resins. *Energy & Fuels*, v.10, 1996. p.68-76,
43. RAMOS, A. C. S. Asfaltenos em Petróleos Brasileiros; agregação em solventes aromáticos, desenvolvimento de aditivos e estabilização de



emulsões. Tese de doutorado. Universidade Estadual de Campinas, São Paulo. 2001.

44. GARRETO EVANGELISTA, M. D. S. Determinação de Início de Precipitação dos asfaltenos em petróleos Brasileiros e implicações na estabilidade de misturas de petróleos. Tese de Pós-Graduação. Universidade Federal do Maranhão, São Luis. 2006.
45. CASTILLO, J., GUTIERREZ, H., RANAUDO, M., VILLAROEL, O. Measurement of the Refractive Index Oil and Asphaltene Solutions: Onset Flocculation Determination. Energy & Fuels, Universidad Central de Venezuela, Caracas, 2009.
46. GRAY, M.R. Consistency of Asphaltene Chemical Structures with Pyrolysis and coking Behavior, Energy & Fuels 17, no. 6, November 2003: 1566-1569.
47. PENG, P., FU, J., SHEN, G. Ruthenium-Ions-Catalyzed Oxidation of an Immature Asphaltene: Structural Features and Biomarker Distribution, Energy & Fuels 13, no.2, Marzo de 1999. p. 266-277.
48. MERDRIGNAC, I., DESMAZIERES, B., TERRIER, P. Analysis of Raw and Hydrotreated Asphaltenes Using Off-line and On-line SEC/MS Coupling. Presentado en la conferencia Internacional sobre Deposición de Orgánicos Pesados, Los Cabos, Baja California, México, 14 al 19 de Noviembre de 2004.
49. QUIAN, K., EDWARDS, K. E., SISKIM M., OLMSTEAD W. N., MENNITO, A. S., DECHERT, G. J. Y HOOSAIN, N. E. Desorption and Ionization of Heavy Petroleum Molecules and Measurement of Molecular Weight Distributions. Energy & Fuels 21, no. 2, Marzo de 2007. p. 1042-1047.
50. HORTAL, A. R., MARTINEZ-HAYA, B., LOBATO, M. D, PEDROSA, J. M y LAGO, S. On the Determination of Molecular Weight Distributions of Asphaltenes and Their Aggregates in Laser Desorption Ionization Experiments. Journal of Mass Spectrometry 41, no. 7, Julio de 2006. p. 960-968.
51. YEN, T. F., ERDMAN, J. G., y POLLACK, S. S. Investigation of the Structure of Petroleum Asphaltenes by X-Ray Diffraction, Analytical Chemistry 33, no. 11, 1961. p. 1587-1594.



52. DICKIE, J. P. y YEN, T. F. Macrostructures of the Asphaltic Fractions by Various Instrumental Methods, *Analytical Chemistry* 39, no. 14, 1967. p. 1847–1852.
53. SCHNEIDER, M. H., ANDREWS, B. A., MITRA-KIRTLEY, S. y MULLINS O. C. Asphaltene Molecular Size by Fluorescence Correlation Spectroscopy, aceptado para su publicación en *Energy & Fuels*, 2007.
54. ANDREATTA, G., BOSTROM, N. y MULLINS, O. C. Ultrasonic Spectroscopy of Asphaltene Aggregation, en Mullins et al, referencia 2: 231–258.
55. OH, K. y DEO, M. D. Near Infrared Spectroscopy to Study Asphaltene Aggregation in Solvents, en Mullins et al, referencia 2: 469–488.
56. YUDIN, I. K y ANISIMOV, M. A. Dynamic Light Scattering Monitoring of Asphaltene Aggregation in Crude Oils and Hydrocarbon Solutions, en Mullins et al, referencia 2: 439–468.
57. AMIN, A., RIDING, M., SHEPLER, R., SMEDSTAD, E. y RATULOWSKI, J. Desarrollo submarino desde el espacio poroso hasta el proceso, *Oilfield Review* 17, no. 1, Verano de 2005. p. 4–19.
58. ASKE, Narve. Characterization of crude oil components, asphaltene aggregation and emulsion stability by means of near infrared spectroscopy and multivariate analysis. Trondheim, Thesis (Doktor Ingeniør). Norwegian University of Science and Technology. Department of Chemical Engineering, 2002. p. 49.
59. MULLINS, O. C., SHEU, E. Y, HAMMAMI, A. y MARSHALL, A. G (eds): *Asphaltenes, Heavy Oils and Petroelomics*. Ciudad de Nueva York: Springer, 2007.
60. AMROUN, H. & TIAB, D. Alteration of Reservoir Wettability Due to Asphaltene Deposition in Rhourd-Nouss Sud Est Field, Algeria. *Society of Petroleum Engineers (SPE)* 71060, 2001.
61. ALAYON, M. Asfaltenos: Ocurrencia y floculación. Universidad de los Andes. Mérida-Venezuela. Recuperado el 10 de Septiembre del 2008, de
<http://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/S369PP_Asfaltenos.pdf>



ANEXOS

Anexo 1

Inicio de la precipitación (IP) de los asfaltenos en los petróleos brasileros.

PETROLEO	IP (mL/g) S=0,3
P1	7,0
P2	4,0
P3	2,8
P4	3,2
P5	3,2
P6	2,8
P7	-
P8	6,6
P9	4,6
P10	1,2

-los análisis fueron suministrados por Maria do Socorro Evangelista Garreto (Universidad federal de Maranhao, Brasil).

Variación del punto de floculación de los asfaltenos en dos concentraciones de petróleo crudo y valor de Shell-P para los crudos Venezolanos

Petróleo	Shell P-value	Flocculation onset at 30 000 mg/L, % ^b	Flocculation onset at 100 000 mg/L, % ^b	$\Delta_{\text{onset, \%}}^b$
V1	3,3	73,8	72,3	1,5
V2	3,1	74,3	73	1,3
V3	2,9	77,2	75,3	1,9
V4	2,8	80,0	78,1	1,9
V5	2,3	65,2	64,4	0,8
V6	2,2	70,1	68,9	1,2
V7	1,8	63,7	62,4	1,3
V8	1,6	65,2	69,3	4,1
V9	1,4	73,6	69,1	4,5
V10	1,5	78,5	75,6	2,9
V11	1,5	70,9	67,1	3,8

-los análisis fueron suministrados por Jimmy Castillo (facultad de Química de la Universidad Central de Venezuela).