

**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIA  
APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA  
UNIDAD LEGARIA**



---

**EVALUACIÓN DE LA ESTABILIDAD DE  
ASFALTENOS DE ACEITES CRUDOS  
DURANTE SU ALMACENAMIENTO**

**TESIS**

Que para obtener el grado de  
**DOCTOR EN TECNOLOGÍA AVANZADA**

Presenta

**Roque Guzmán Rodas**

Directores de tesis:

**JORGE ANCHEYTA JUÁREZ**

**FERNANDO TREJO ZARRAGA**

CIUDAD DE MÉXICO

ENERO DE 2017



# INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

## ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México siendo las 12:00 horas del día 17 del mes de noviembre del 2016 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CICATA-Legaria para examinar la tesis titulada:

Evaluación de la estabilidad de asfaltenos de aceites crudos durante su almacenamiento

Presentada por el alumno:

Guzmán  
Apellido paterno

Rodas  
Apellido materno

Roque  
Nombre(s)

Con registro: 

A	1	3	0	7	2	4
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

Doctorado en Tecnología Avanzada

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

### LA COMISIÓN REVISORA

Directores de tesis

  
Dr. Jorge Ancheyta Juárez

  
Dr. Fernando Trejo Zárraga

  
Dr. José Antonio Irán Díaz Góngora

  
Dra. María de los Angeles Mantilla Ramírez

  
Dr. León Pablo Torres Mancera

PRESIDENTA DEL COLEGIO DE PROFESORES

  
Dra. Mónica Rosalía Jaime Fonseca





**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**  
**SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO**

*CARTA CESIÓN DE DERECHOS*

En la Ciudad de México, D.F. el día 18 del mes de noviembre del año 2016, el que suscribe Roque Guzmán Rodas, alumno del Programa de Doctorado en Tecnología Avanzada, con número de registro A130724, adscrito al CICATA-Legaria, manifiesto que es el autor intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del Dr. Jorge Ancheyta Juárez y Dr. Fernando Trejo Zárraga y cede los derechos del trabajo titulado Evaluación de la estabilidad de asfaltenos de aceites crudos durante su almacenamiento, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o directores del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a las siguientes direcciones [rguzman@imp.mx](mailto:rguzman@imp.mx), [jancheyt@imp.mx](mailto:jancheyt@imp.mx), [ftrejoz@ipn.mx](mailto:ftrejoz@ipn.mx). Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Roque Guzmán Rodas  
Nombre y firma del alumno



## ÍNDICE

I. Resumen	4
II. Abstract	6
III. Introducción	7
IV. Justificación del estudio	10
V. Objetivos	11
1. Capítulo 1 Revisión del estado del arte	12
1.1. Clasificación mundial de los aceites crudos	12
1.2. Características de los asfaltenos	14
1.3 Descripción de índices y métodos para determinar la estabilidad de los asfaltenos en petróleos crudos	18
1.3.1 Índice de Inestabilidad Coloidal ( <i>IIC</i> )	19
1.3.2 Índice de Estabilidad Coloidal ( <i>IEC</i> )	19
1.3.3 Índice de Estabilidad ( <i>IE</i> )	20
1.3.4 Criterio de estabilidad de Stankiewicz ( <i>CES</i> )	20
1.3.5 Criterio de estabilidad de Sepúlveda ( <i>ACC</i> : Análisis Cualitativo-Cuantitativo)	21
1.3.6 Criterio de estabilidad de Sepúlveda ( <i>SCP</i> : Stability Cross Plot)	22
1.3.7 Parámetro de Heithaus (parámetro <i>P</i> )	23
1.3.8 Tolueno Equivalente ( <i>TE</i> )	24
1.3.9 Índice de Correlación de la Oficina de Minas-Tolueno Equivalente ( <i>BMCI-TE</i> )	25
1.3.10 Modelo de Compatibilidad de Aceites ( <i>MCA</i> )	25
1.4 Técnicas experimentales para determinar la estabilidad de petróleos crudos	26
1.4.1 Análisis SARA	26
1.4.2 Determinación del punto de inicio de precipitación en los petróleos crudos	27
1.4.3 P-Value (equipo PORLA)	27
1.4.4 S-Value (equipo ROFA FRANCE)	28
1.4.5 Equipo TurbiScan (ASTM D-7061)	28
1.4.6 Prueba de estabilidad en columna estática	29



1.4.7 Prueba de compatibilidad (celda bulk modelo DBR-JEFRI)	30
1.4.8 Prueba de la mancha (ASTM D-4740)	30
1.5 Comparación de criterios	32
1.6 Comentarios	46
2. Capítulo 2 Parte Experimental	47
2.1 Materiales y reactivos	47
2.2 Fraccionamiento SARA de los aceites crudos	47
2.3 Métodos ASTM empleados en la caracterización de los aceites crudos	48
2.4 Equipos empleados en la medición de propiedades físicas y químicas de los aceites	49
3. Capítulo 3 Resultados y discusión	54
3.1 Caracterización de los aceites crudos	54
3.1.1 Clasificación de los aceites crudos de acuerdo a gravedad API	55
3.1.2 Determinación de la naturaleza química de los aceites crudos	56
3.2 Evaluación de la estabilidad de los aceites crudos seleccionados mediante métodos basados en el análisis SARA	56
3.2.1 Índice de Inestabilidad Coloidal (IIC)	57
3.2.2 Criterio de estabilidad de Stankiewicz	59
3.2.3 Criterio de estabilidad de Sepúlveda (Análisis Cualitativo Cuantitativo)	60
3.2.4 Criterio de estabilidad de Sepúlveda (Stability Cross Plot)	63
3.2.5 Comparación de resultados	65
3.3 Evaluación de la estabilidad de los aceites crudos con técnicas experimentales	65
3.3.1 Prueba de la mancha (ASTM D-4740)	65
3.3.2 Determinación automática de S-Value (equipo ROFA FRANCE)	66
3.3.3 Evaluación de estabilidad de los aceites crudos en columna estática	67
3.4 Evaluación de la estabilidad de asfaltenos en mezclas de crudos mediante la prueba de la mancha	69
3.4.1 Mezclas de los crudos con un crudo superligero (C52)	69
3.4.2 Mezclas de crudo pesado (C16) con crudo ligero (C32) y superligero (C37)	71
3.4.3 Mezclas de un crudo inestable (C34) con un crudo superligero (C52)	73



---

3.4 Aplicación del modelo de compatibilidad de aceite	75
4. Conclusiones	76
5. Recomendaciones	78
6. Referencias bibliográficas	79



## I. Resumen

En este trabajo se presentan los distintos criterios que se usan a nivel mundial para la clasificación en cuanto al tipo y naturaleza química de los aceites crudos.

Se describen de manera breve los índices y métodos reportados en la literatura que se usan para la verificación de la estabilidad de los asfaltenos de los aceites crudos, tales como: índice de inestabilidad coloidal (*IIC*), índice de estabilidad coloidal (*IEC*), criterio de estabilidad de Stankiewicz (*CES*), criterio de estabilidad de Sepúlveda (análisis cualitativo-cuantitativo y stability cross plot), parámetro de Heithaus (o parámetro P), tolueno equivalente (*TE*), índice de correlación de la oficina de minas-tolueno equivalente (*BMCI-TE*), modelo de compatibilidad de aceites. Se detallan también algunas técnicas experimentales usadas para determinar la estabilidad de crudos tales como: prueba de la mancha, determinación del S-Value mediante el equipo Rofa France, parámetro de separabilidad S mediante el equipo Turbiscan y prueba de estabilidad en columna estática.

Las técnicas experimentales tales como la prueba de la mancha, determinación del parámetro S de estabilidad intrínseca mediante el equipo ROFA y la prueba en columna estática se utilizan para determinar la condición de estabilidad de los asfaltenos en los aceites crudos.

Usando normas ASTM-D (1298, 445, 4294, 3230, 3279, 5863) se determinaron algunas de las propiedades físicas y químicas de las muestras de crudo consideradas en este estudio tales como, gravedad específica, gravedad API, viscosidad, azufre, contenido de sal, insolubles en nC<sub>7</sub>, análisis SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos) y contenido de metales entre otras propiedades. Con los resultados del análisis SARA se evaluó la estabilidad de los asfaltenos de los aceites crudos mediante los métodos *IIC*, *IEC*, *CES*, análisis cualitativo-cuantitativo (*ACC*) y stability cross plot (*SCP*).

También se evaluó la estabilidad de los aceites crudos con técnicas experimentales tales como la prueba de la mancha, parámetro S-Value y columna estática. Con la prueba de la mancha también se evaluó la estabilidad de asfaltenos de las mezclas de los crudos C37, C34, C32, C29, C24, C25, C16 y C13 con un crudo superligero (C52), mezclas de un crudo pesado (C16) con crudo ligero (C32) y superligero (C37) y mezclas de un crudo inestable (C34) con un crudo superligero (C52).

La aplicación de los índices, modelos y métodos expuestos en este trabajo son necesarios en la determinación de la estabilidad de los asfaltenos de los petróleos crudos o sus mezclas para



definir medidas preventivas para evitar su deposición. Una predicción adecuada de la estabilidad de los asfaltenos conlleva a anticipar problemas operacionales tales como taponamiento de líneas y equipos de proceso (bombas, intercambiadores de calor, tanques de separación, entre otros), y con esto garantizar la producción, procesamiento, transporte y almacenamiento del petróleo.



## II. Abstract

Different criteria used worldwide for classification of the type and chemical nature of the crude oils are presented. A briefly description of indices and methods reported in the literature that are used to verify the stability of asphaltenes in crude oils is provided, such as: colloidal instability index (*CII*), colloidal stability index (*CSI*), Stankiewicz stability criterion (*SSC*), Sepúlveda stability criterion (qualitative and quantitative analysis and stability cross plot), Heithaus parameter (or *P* parameter), toluene equivalence (*TE*), bureau of mines correlation index-toluene equivalence (*BMCI-TE*) and oil compatibility model (*OCM*).

Some experimental techniques used to determine the stability of crudes are also described such as spot test, determination of S-Value using the Rofa France equipment, separability parameter *S* by Turbiscan equipment and static stability test column. The spot test, intrinsic stability parameter *S* and static test column is used to determine the stability condition of asphaltenes in crude oils.

The ASTM-D (1298, 445, 4294, 3230, 3279, 5863) norms are used to determine some of the physical and chemical properties of the samples of crude oils considered in this study such as specific gravity, API gravity, viscosity, sulfur, salt content, insoluble in nC<sub>7</sub>, SARA analysis (Saturates, Aromatics, Resins and Asphaltenes) and metal content among other properties. The asphaltenes stability of crude oils by the *CII*, *CSI*, *SSC*, qualitative and quantitative analysis and stability cross plot methods was calculated with the results of SARA analysis. The stability of crude oils is also evaluated with experimental techniques such as spot test, *S*-parameter and stability test on static column. The stability of asphaltenes of blends of crude oils C37, C34, C32, C29, C24, C25, C16 and C13 with light crude oil (C52), blends of heavy crude oil (C16) with light crude oil (C32) and superlight crude oil (C37) and blends of an unstable crude oil (C34) with a superlight crude (C52), was examined with the spot test.

The application of indices, models and methods reported in this work is necessary for the determination of the stability of asphaltenes of crude oils and blends to define preventive actions to avoid their deposition. Appropriate prediction of asphaltenes stability can anticipate operational problems such as plugging of lines and process equipment (pumps, heat exchangers, separation tanks, among others), thus assuring the production, processing, transportation and storage of petroleum.



### III. Introducción

El petróleo es la fuente no renovable de energía más importante. Es una mezcla compleja de diferentes fases y componentes. Su refinación ofrece un gran número de compuestos orgánicos que se utilizan para producir productos derivados del petróleo para numerosas aplicaciones, dentro de la industria textil, alimenticia, farmacéutica, etc., por mencionar algunas.

La disponibilidad y tendencia de procesar crudos pesados y extra-pesados a nivel mundial y particularmente en México obliga a realizar estudios para conocer de manera más profunda la composición, estructura y comportamiento de dichos crudos durante su transporte y almacenamiento. La composición química del petróleo crudo difiere según el lugar de producción, y su grado varía de crudos parafínicos a asfálticos. Ambos se refinan para producir diferentes productos. Los crudos pesados por naturaleza contienen concentraciones altas de impurezas como azufre, metales y asfaltenos, que bajo ciertas condiciones desfavorables de presión, temperatura, tipo de flujo, etc., presentan comportamientos que afectan entre otras propiedades su estabilidad, provocando dificultades para su transporte y almacenamiento.<sup>[1]</sup>

En el caso de mezclas entre aceites crudos, aun cuando se trata de materiales de naturaleza similar y en apariencia altamente compatibles (miscibles), las diferencias en su composición química pueden provocar cambios notables en su estabilidad, que puede también afectarse por las condiciones de temperatura y presión a las que se exponen. Tratar con materiales que derivan del mezclado entre dos o más componentes, implica entre otras cosas el entendimiento de dos conceptos importantes:

***Compatibilidad.***- Habilidad de dos o más sustancias de formar mezclas o soluciones homogéneas (miscibles) dentro de un cierto intervalo de composición, sin que exista evidencia de separación, tal como la formación de fases múltiples.

***Estabilidad.***- Habilidad de una mezcla de dos o más componentes sometida a ciertas condiciones ambientales, a permanecer sin cambio en sus propiedades físicas y químicas originales respecto al tiempo.

Los asfaltenos son la fracción de aceite más densa y más polar, definida generalmente por un régimen de solubilidad: insoluble en alcanos tales como n-pentano (C<sub>5</sub>) o n-heptano (C<sub>7</sub>), pero solubles en disolventes aromáticos tales como el tolueno, benceno o piridina. A pesar de que se



adoptan diferentes criterios para definir a los asfaltenos, en el sentido estricto, se catalogan como la fracción o los compuestos presentes en el petróleo crudo soluble en tolueno (o benceno) e insoluble en n-heptano<sup>[2, 3, 4]</sup>.

La fracción de asfaltenos es el principal componente en el crudo que más problemas causa en la industria petrolera, debido a que los crudos más ligeros o convencionales se están agotando y las vastas reservas de crudos no convencionales pesados, extra pesados, y otros, se están convirtiendo en las principales materias primas de refinación.

Un crudo se integra de cuatro componentes principales: saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos (SARA), estos últimos son los precursores principales de la formación de sedimentos<sup>[5]</sup>. Los saturados se consideran no disolventes, las resinas y aromáticos son disolventes, mientras que el soluto lo conforman los asfaltenos, lo que indica que los asfaltenos están asociados con las resinas, en un balance equilibrado y estable. El desequilibrio de la estructura coloidal, permite la separación de las fases, originando la inestabilidad e incompatibilidad<sup>[6]</sup>. El cambio de la estructura del coloide durante el transporte y almacenamiento de crudos pesados provoca un cambio estructural del asfalteno y en consecuencia, inestabilidad que origina precipitados (sólidos).

Los principales factores que promueven la precipitación son presión, temperatura y composición, variaciones debidas a la inyección de gas, separación de fases, y la mezcla de corrientes de fluido. Paradójicamente, la precipitación de asfaltenos se observa a menudo en los crudos ligeros que tienen un contenido muy bajo de asfaltenos. Esto es porque los aceites ligeros poseen cantidades altas de alcanos ligeros en los que los asfaltenos mantienen una solubilidad limitada. Los crudos pesados, que son generalmente ricos en asfaltenos, contienen cantidades grandes de componentes intermedios que son buenos disolventes de asfaltenos<sup>[7, 8]</sup>.

Los asfaltenos generalmente muestran una tendencia hacia su agregación y el principal problema que ocasionan es su deposición, que consiste en una precipitación/floculación seguida de sedimentación. A las condiciones a las que un hidrocarburo no presenta tendencia a la precipitación de asfaltenos, se le considera estable. En cambio, si se verifica que existe precipitación, el hidrocarburo se considera inestable. Así, el término de estabilidad puede entenderse como la tendencia a la precipitación de asfaltenos con relación al hidrocarburo. Se ha reportado que los factores más importantes y responsables de la generación de sólidos son la



aromaticidad y condensación de poliaromáticos así como la solubilidad de los asfaltenos en las resinas<sup>[9 - 11]</sup>.

Las complicaciones relacionadas con la estabilidad de los asfaltenos están presentes en toda la cadena de producción, comenzando en el pozo donde pueden reducir la recuperación de petróleo a través de cambios en la mojabilidad del yacimiento, la obstrucción de los poros de la roca, y la deposición de los asfaltenos en los pozos, la formación y el fortalecimiento de las emulsiones de aceite-agua. Asimismo, la refinación de crudos pesados en operaciones aguas abajo es muy difícil, ya que puede conducir a la coquización, ensuciamiento y desactivación del catalizador durante el procesamiento o mejoramiento, ya que se requieren temperaturas altas y condiciones de vacío.<sup>[7]</sup>



#### IV. Justificación del estudio

Los crudos extra pesados, poseen gravedad API baja y viscosidad alta, por lo que para su transportación a través de ductos se requiere de un equipo de bombeo más potente y tubería más robusta y por ende un sistema más costoso. La solución técnica más económica para el manejo de estos crudos pesados es mediante su mezclado con crudos más ligeros y lograr de esta manera una mezcla con viscosidades no tan altas evaluando si la mezcla generada no presenta problemas de inestabilidad.

La inestabilidad de los aceites crudos es uno de los problemas que se presentan en la industria petrolera. La deposición de asfaltenos durante el transporte y almacenamiento de estos crudos constituye un problema importante que provoca taponamientos o restricciones en las líneas, además de que ocasiona daños a equipos de proceso (bombas, separadores, etc.), lo que implica una gran inversión económica para solucionar este problema.

Se sabe que la precipitación de asfaltenos y/o parafinas puede tener un impacto fuerte sobre las operaciones de transporte de las mezclas de crudo hacia los puntos de distribución, debido a que por un lado se modifica sustancialmente el comportamiento reológico (flujo) de las mezclas y por otro, como efecto más crítico, con el tiempo se puede llegar al taponamiento de líneas, cuyos costos de remediación superan por mucho los costos de prevención.

Los estudios sobre la estabilidad a condiciones estáticas de los crudos producto del mezclado entre crudos pesados, ligeros, súper ligeros y condensados son limitados y las propiedades químicas de los sólidos precipitados durante el transporte y almacenamiento del mismo aún no se conocen a profundidad, por tales motivos el presente trabajo se enfoca a la evaluación de la estabilidad estática de diferentes crudos a través del estudio de la precipitación de sus asfaltenos.



## V. Objetivos

### Objetivo General

Evaluar experimentalmente la estabilidad de diferentes crudos durante su almacenamiento.

### Objetivos Específicos

- Realizar la caracterización de propiedades físicas y químicas de diferentes crudos
- Evaluar la estabilidad de los asfaltenos de los crudos mediante la utilización del análisis SARA
- Determinar la estabilidad intrínseca de los crudos
- Evaluar la estabilidad de los crudos mediante la prueba de la mancha y columna estática
- Realizar diferentes mezclas de crudos y determinar la estabilidad de las mismas

## 1 Capítulo I Revisión del estado del arte

### 1.1. Clasificación mundial de los aceites crudos

En la literatura especializada, el petróleo crudo se clasifica de acuerdo a sus propiedades físicas y químicas, por su naturaleza química o por su factor de caracterización. La clasificación del petróleo por sus propiedades físicas y químicas se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Clasificación de aceites crudos por sus propiedades físicas y químicas<sup>[12, 13, 14, 15, 16]</sup>

	Súper Ligero	Ligero	Medio	Pesado	Extra pesado
Gravedad °API					
IFP <sup>[12]</sup>	70-57	52-37	37-20	20-10	<10
PEMEX <sup>[13]</sup>	>38	27-38	---	<27	---
UNITAR <sup>[14]</sup>	---	---	>20	10-20	<10
Revista FUEL <sup>[15]</sup>	>45	45-30	20-30	<20	---
Viscosidad cinemática, cSt (a 100 °F)					
IFP	<1	1-2	2-100	>100	---
UNITAR	---	---	---	<10,000	>10,000
Azufre, % peso					
IFP	<0.1	0.1-1.5	1.5-4.0	≥4.0	---
Asfaltenos, % peso					
IFP	<0.1	0.1-1.0	1.0-8.0	≥8.0	---
Ácido sulfhídrico, ppm					
	Amargos			Dulces	
Nelson <sup>[16]</sup>	>3740 (0.05 H <sub>2</sub> S ft <sup>3</sup> /100 gal.)			<3740 (0.05 H <sub>2</sub> S ft <sup>3</sup> /100 gal.)	

#### *a) Clasificación del petróleo crudo por su naturaleza química, según la oficina de minas de Estados Unidos de América*

La oficina de minas de Estados Unidos de América<sup>[17]</sup> toma como base dos fracciones recuperadas mediante destilación TBP (True Boiling Point) en los intervalos de temperatura mostrados a continuación:



Fracción	Intervalo de ebullición, °C	Presión, mmHg
1	250-275	760
2	275-300 (390-415)	40 (760)

A las dos fracciones así obtenidas se les determina la gravedad específica a 60/60 °F y el factor de caracterización (Kuop), que son las propiedades que se emplean para clasificar los petróleos bajo los conceptos presentados en la Tabla 2.

Tabla 2. Clasificación de aceites crudos<sup>[17]</sup>

Clasificación		Gravedad específica 60/60 °F		Factor de caracterización, Kuop	
Fracción		Fracción		Fracción	
1	2	1	2	1	2
Parafínico	Parafínico	$\leq 0.8251$	$\leq 0.8762$	$>12.2$	$>12.2$
Parafínico	Intermedio	$\leq 0.8251$	0.8767-0.9334	$>12.2$	11.4-12.0
Parafínico	Nafténico	$\leq 0.8251$	$\geq 0.9340$	$>12.2$	$<11.4$
Intermedio	Parafínico	0.8256-0.8597	$\leq 0.8762$	11.5-12.0	$>12.2$
Intermedio	Intermedio	0.8256-0.8597	0.8767-0.9334	11.4-12.1	11.4-12.1
Intermedio	Nafténico	0.8256-0.8597	$\geq 0.9340$	11.4-12.1	$<11.4$
Nafténico	Parafínico	$\geq 0.8602$	$\leq 0.8762$	$<11.4$	$>12.2$
Nafténico	Intermedio	$\geq 0.8602$	0.8767-0.9334	$<11.5$	11.4-12.1
Nafténico	Nafténico	$\geq 0.8602$	$>0.9340$	$<11.5$	$<11.4$

**b) Clasificación del petróleo crudo por el factor de caracterización, según W. L. Nelson**

Según esta clasificación los crudos pueden ser de base parafínica, intermedia o nafténica, dependiendo del valor que tenga el factor de caracterización K en las fracciones 1 y 2 (Tabla 3).

Tabla 3. Clasificación de aceites crudos por su naturaleza química<sup>[16]</sup>

Base	Propiedad	Fracción	
		1	2
Parafínico	Factor de caracterización, K	12.9 – 12.15	12.9 – 12.15
Intermedio	Factor de caracterización, K	12.1 – 11.5	12.1 – 11.5
Nafténico	Factor de caracterización, K	11.45 – 10.5	11.45 – 10.5



## 1.2. Características de los asfaltenos

Los asfaltenos son macromoléculas que contienen núcleos aromáticos y nafténicos, cadenas alifáticas y heteroátomos tales como oxígeno, nitrógeno, o azufre.<sup>[18]</sup> Los asfaltenos se definen típicamente como la fracción insoluble en hidrocarburos parafínicos como el n-heptano, pero solubles en hidrocarburos aromáticos, tales como tolueno. Incluso en bajas concentraciones, las partículas de asfaltenos están propensas a agregarse y precipitar causando daños importantes en las diferentes etapas del procesamiento del petróleo. La polaridad de la molécula de asfaltenos es causada a nivel local por los electrones de átomos como el azufre, oxígeno y nitrógeno. Los electrones son capaces de formar enlaces cuando existe un catalizador metálico como Ni, Co, Mo, etc. En este caso, se produce el envenenamiento del catalizador. Además, los asfaltenos son surfactantes anfífilicos o naturales, lo que influye significativamente en su auto-asociación (formación de micelas), tanto en disolventes como en el petróleo crudo.

Los sedimentos están estrechamente relacionados con los lodos en los aceites crudos. También se cree, pero no siempre es cierto que el sedimento es un depósito formado a partir de los componentes inorgánicos de petróleo crudo, es decir, metaloporfirina o por adsorción de los contaminantes durante los procesos aguas arriba / aguas abajo. Los contenidos de sal, arena, herrumbre, etc. se consideran como sedimentos. Sin embargo, los sedimentos pueden formarse a partir de material orgánico en el petróleo en diferentes procesos. Comúnmente se forman sedimentos cuando las reacciones de hidrodésintegración se llevan a cabo a alta temperatura.<sup>[19]</sup>

El coque es un depósito negro carbonoso insoluble en disolventes, comúnmente depositados sobre catalizadores debido a la separación de fases en el petróleo crudo. Su formación es causada por reacciones térmicas o incluso catalíticas que implican radicales libres que conducen a reacciones de condensación y deshidrogenación promovidas a altas temperaturas. La deposición de coque en la superficie del catalizador reduce la actividad catalítica por el taponamiento de los poros. Con el fin de recuperar la actividad catalítica, se requiere llevar a cabo la regeneración del catalizador.<sup>[20, 21]</sup> En otros estudios se ha reportado la conversión de crudos en procesos de refinación convencionales enfocados en la producción de combustibles de alta calidad, así como procesos de desactivación catalítica por coque y envenenamiento.<sup>[22]</sup>

Se usan diferentes métodos de separación para separar o identificar los asfaltenos, sedimentos, o coque. Estos métodos se basan principalmente en la solubilidad en disolventes. En el caso de los asfaltenos, se aíslan siguiendo métodos estandarizados tales como la norma ASTM



D4124,<sup>[23]</sup> en los cuales se obtienen cuatro fracciones. El petróleo crudo se mezcla con n-heptano y se obtienen dos fracciones: 1) insoluble, que corresponden a los asfaltenos, y 2) aceite desasfaltado, del cual se pueden separar los saturados, aromáticos, y resinas. Los sedimentos se obtienen por extracción a partir de aceites crudos o combustibles utilizando tolueno como disolvente. Comúnmente, la concentración de sedimentos oscila desde 0.01 hasta 0.40% en peso; sin embargo, existen valores más altos reportados en la literatura.<sup>[24]</sup>

El coque se deposita sobre la superficie del catalizador después de las reacciones catalíticas. En pruebas de laboratorio, los pellets de catalizador gastado se lavan en condiciones de reflujo con tolueno para eliminar los hidrocarburos. Los depósitos insolubles y oscuros sobre el catalizador corresponden a coque. Sin embargo, el coque de procesos térmicos también se forma en las paredes interiores del equipo a causa de la ruptura de enlaces y reacciones de polimerización a través de radicales libres. Es importante mencionar que los asfaltenos son solubles en tolueno mientras que el coque es insoluble. Trejo y col.<sup>[25]</sup> estudiaron la tendencia a la formación de coque de diferentes fracciones del petróleo y determinaron mediante análisis termogravimétrico que los asfaltenos formaron 47% en peso de coque en atmósfera de nitrógeno mientras que las resinas produjeron 9% en peso, de modo que los asfaltenos son precursores de coque en mayor medida que las otras fracciones de crudo de acuerdo con estos resultados.

Un tema importante en la industria del petróleo es la comprensión de la compatibilidad y el comportamiento de ensuciamiento de aceites crudos. Las correlaciones se han desarrollado para caracterizar los aceites crudos y traducir los parámetros de ensayo típico en tendencias de incrustaciones y de compatibilidad.<sup>[26]</sup> La desestabilización de los asfaltenos en los petróleos crudos puede causar problemas de estabilización de emulsiones aceite-agua, ensuciamiento de intercambiadores de calor y depósito de coque en los tubos de los hornos de calentamiento. Adicionalmente, las mezclas de petróleos crudos incompatibles pueden dar como resultado la floculación y la deposición de asfaltenos. La determinación del número de insolubilidad y el número de solubilidad en la mezcla son parámetros importantes para predecir la floculación cuando se trata de mezclas de aceites crudos incompatibles.<sup>[27]</sup> Una revisión de la solubilidad de los asfaltenos y de la compatibilidad del fluido se reportó tomando en cuenta el modelo de compatibilidad de aceite.<sup>[28]</sup> Saleh y col.<sup>[29]</sup> determinaron los parámetros de compatibilidad de petróleos con base a las valoraciones de floculación y análisis SARA. La tasa de ensuciamiento para aceites crudos individuales disminuyó con el decrecimiento del contenido de asfaltenos y



el aumento del número de solubilidad de la mezcla. La importancia de la incrustación de partículas se demostró por la disminución de la cantidad de sólidos en suspensión. La tasa de ensuciamiento se relaciona linealmente con la magnitud de esta disminución.

Álvarez y col.<sup>[30]</sup> utilizaron la técnica de elipsometría para evaluar la compatibilidad de las mezclas de petróleo crudo. El procedimiento implica la valoración de la parte real del índice de refracción de los aceites crudos y sus mezclas, que puede ser vinculada a la densidad de la mezcla. Las mediciones elipsométricas se correlacionaron bien con las predicciones teóricas obtenidas utilizando la función dieléctrica de Cauchy para los aceites crudos puros y el modelo de medio efectivo de Maxwell-Garnett para las mezclas. Östlund y col.<sup>[31]</sup> utilizaron un método basado en la transmitancia de la luz con el fin de evaluar la estabilidad de petróleo crudo cuando se adicionó n-heptano.

Sollaimany y Bayandori<sup>[32]</sup> estudiaron la influencia de diferentes factores en la estabilidad de los asfaltenos tales como la caracterización composicional y estructural de las resinas y asfaltenos para estudiar una posible relación entre estas propiedades y el comportamiento en la deposición de asfaltenos. De acuerdo con sus resultados, la estabilidad de los asfaltenos está influenciada fuertemente por sus características estructurales. Los índices de estabilidad coloidal tal como las relaciones  $(Ar + R) / (A + S)$  y  $(Ar + R) / A$ , no juegan un papel clave en la estabilidad de los asfaltenos para los aceites crudos estudiados por el que los valores de composición no son índices adecuados y los parámetros estructurales de asfaltenos y resinas son más importantes.

Tharanivasan y col.<sup>[33]</sup> adaptaron un modelo regular de solución previamente desarrollado para predecir el inicio de la precipitación de asfaltenos a partir de mezclas de petróleo crudo diluido con n-alcanos puros o una mezcla de tolueno y n-heptano. Para modelar la aparición de asfaltenos se asumió el equilibrio líquido-líquido entre las fases asfáltica y no asfáltica. La distribución de los asfaltenos en los petróleos crudos puros se determinó mediante el ajuste de datos de concentración de asfaltenos cuando se usa n-heptano. El parámetro de ajuste en el modelo fue el número promedio de agregación de asfaltenos en los aceites. Un estudio microscópico del punto de inicio de precipitación de asfaltenos ha sido reportado por Buckley.<sup>[34]</sup>

Las condiciones de inicio de precipitación se determinaron por medición del índice de refracción junto con observaciones microscópicas de la formación de partículas en mezclas de



aceite y precipitante, con o sin disolventes. En otro estudio, Wiehe<sup>[35]</sup> encontró que los aceites auto-incompatibles son aquellos que contienen asfaltenos insolubles que no se forman por la mezcla de aceites incompatibles e incluso que hay aceites crudos que presentan precipitación de asfaltenos sin la adición de n-heptano. Se indicó que para los petróleos crudos auto-incompatibles el número de insolubilidad y el número de solubilidad de mezcla son iguales.

Asomaning<sup>[36]</sup> predijo la estabilidad de los asfaltenos en petróleos crudos a través de diferentes métodos, tales como la prueba de la mancha, el índice de inestabilidad coloidal, relación de asfaltenos-resina, y método de titulación con disolvente con espectroscopia de infrarrojo cercano. Los datos experimentales se validaron con datos de deposición en pruebas de campo y se encontró que el índice de inestabilidad coloidal y el método de titulación con disolventes predicen bien la precipitación de asfaltenos del petróleo crudo.

Los cambios en la solubilidad de los asfaltenos en mezclas de aceites crudos se observó a temperaturas comprendidas entre 60 y 200 ° C. Los cambios químicos en la composición de los asfaltenos se estudiaron por espectroscopia FTIR.<sup>[37]</sup> En general, en los crudos pesados generales que tienen contenidos similares de compuestos aromáticos y saturados, la estabilidad aumenta con la disminución del contenido de asfaltenos. El crudo ligero con contenido relativamente bajo de asfaltenos puede ser menos estable que el petróleo crudo pesado con alto contenido de asfaltenos debido a la influencia de otras fracciones por lo que los petróleos con contenido bajo de aromáticos y contenido alto de saturados pueden ser menos estables. La misma correlación es aplicable para la comparación de crudos ligeros. La espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier con atenuada reflexión (ATR-FTIR) se usó para determinar la precipitación de asfaltenos inducida por n-heptano.<sup>[38, 39]</sup>

Rogel y col.<sup>[40, 41]</sup> desarrollaron un nuevo método para determinar la estabilidad coloidal de aceites crudos con base en la evaluación del perfil de solubilidad o distribución de la solubilidad de los asfaltenos. El método analiza la precipitación en una columna acoplada a un detector de dispersión de luz (ELSD). Se identificaron dos tipos de asfaltenos: a) fáciles de disolver y b) difíciles de disolver. Los asfaltenos fáciles de disolver mantienen el resto de los asfaltenos en solución sobre todo cuando el parámetro de solubilidad es más cercano entre ellos. En otro estudio, utilizaron un filtro comercial acoplado a cromatografía líquida de alta presión para retener los asfaltenos precipitados.<sup>[42]</sup> Este método se puede utilizar para determinar la tendencia a la precipitación de asfaltenos, así como la solubilidad de esta fracción



en el petróleo crudo. Los agregados de asfaltenos se observan regularmente en los petróleos crudos despresurizados, incluso antes de la adición de parafinas por lo que los asfaltenos pueden desestabilizarse por flocculantes naturales parafínicos.<sup>[43]</sup>

Stratiev y col.<sup>[44]</sup> estudiaron 22 aceites crudos de diferentes regiones del planeta y usaron una aproximación matemática llamada análisis de intercriterios encontrando que la solubilidad de los asfaltenos se correlaciona bien con su contenido de hidrógeno mientras que el poder de solubilidad del aceite se correlaciona bien con el contenido de saturados. Cuanto mayor sea la aromaticidad de asfaltenos, mayor será la aromaticidad de aceite con el fin de mantener los asfaltenos solubles. Indicaron que el procesamiento de aceites mezclados, que son incompatibles, no siempre está relacionado con un mayor ensuciamiento. También encontraron que la gravedad específica, el carbono Conradson, y la viscosidad en los aceites residuales de vacío correlacionan bien con el contenido de hidrógeno, saturados, y asfaltenos.<sup>[45]</sup> El crudo ligero con contenido relativamente bajo de asfaltenos puede ser menos estable que el petróleo crudo pesado con alto contenido de asfaltenos debido a la posible influencia de las otras fracciones. Por lo tanto, contenidos bajos de aromáticos y contenidos altos de saturados en los petróleos crudos conllevan a una menor estabilidad de los asfaltenos.

### **1.3. Descripción de índices y métodos para determinar la estabilidad de los asfaltenos en petróleos crudos**

En la literatura se reportan varios índices que utilizan únicamente la información de la composición del petróleo crudo para la evaluación del posible riesgo de precipitación de asfaltenos.<sup>[46-48]</sup> Sin embargo, algunos autores indican que tales índices no son adecuados para este propósito.<sup>[49]</sup> La razón es que la precipitación de asfaltenos no sólo depende de la composición de los petróleos crudos, sino también de otros factores como las propiedades físico-químicas de la fase dispersa y de la fase continua, la temperatura y la presión.<sup>[50, 51]</sup>

Estas pruebas no siempre son suficientes debido a que la solubilidad de los asfaltenos en la mezcla podría verse afectada por la cantidad y composición de la fracción no asfáltica de los aceites que los constituyen.<sup>[52]</sup> En algunos casos, las mezclas de petróleo crudo son menos estables que los petróleos que conforman la mezcla debido a la alteración del comportamiento por interacción entre los asfaltenos de los petróleos originales.<sup>[53]</sup>

A continuación, se describen brevemente los diferentes índices y métodos reportados en la literatura para determinar la estabilidad de petróleo y sus mezclas.

### 1.3.1. Índice de Inestabilidad Coloidal (*IIC*)

En el *IIC* el petróleo se considera como un sistema coloidal que toma en cuenta las fracciones del análisis SARA. Este índice expresa la estabilidad de los asfaltenos en función de estas fracciones y se define como la relación entre la suma de los asfaltenos y los componentes desfavorables a su estabilidad en el petróleo, es decir, sus floculantes (saturados), y la suma de sus agentes peptizantes (aromáticos y resinas), que constituyen los componentes favorables a la estabilidad de los asfaltenos:<sup>[54]</sup>

$$IIC = \frac{(\% \text{Asfaltenos}) + (\% \text{Saturados})}{(\% \text{Resinas}) + (\% \text{Aromáticos})} \quad (1)$$

A menor valor del *IIC*, mayor es la estabilidad de asfaltenos en el medio, por lo tanto, la estabilidad determinada es relativa y permite evaluar si un petróleo es más o menos estable en relación a otro. Asomaning y Watkinson<sup>[48]</sup> evaluaron la estabilidad de petróleos a partir del análisis SARA determinado por cromatografía líquida y demostraron experimentalmente que cuando  $IIC \geq 0.9$ , los asfaltenos son inestables en el medio, cuando  $0.7 \leq IIC \leq 0.9$ , hay incertidumbre sobre la estabilidad, y si  $IIC < 0.7$ , los asfaltenos son estables en el petróleo.

### 1.3.2. Índice de Estabilidad Coloidal (*IEC*)

Este índice considera que los asfaltenos de petróleos crudos inestables son más polares que los de los petróleos crudos estables y toma en cuenta tanto el análisis SARA como la polaridad de los componentes del petróleo crudo mediante la ecuación siguiente:<sup>[55]</sup>

$$IEC = \frac{(\varepsilon^{asf})(\% \text{Asfaltenos}) + (\varepsilon^{sat})(\% \text{Saturados})}{(\varepsilon^{res})(\% \text{Resinas}) + (\varepsilon^{arom})(\% \text{Aromáticos})} \quad (2)$$

Donde los valores de la constante dieléctrica ( $\varepsilon$ ) de las fracciones SARA son los siguientes:

$\varepsilon^{asf} = 18.4$  y  $\varepsilon^{res} = 3.8$  para petróleos crudos inestables;  $\varepsilon^{asp} = 5.5$  y  $\varepsilon^{res} = 4.7$  para petróleos crudos estables;  $\varepsilon^{sat} = 1.921$  y  $\varepsilon^{arom} = 2.379$  para todos los petróleos crudos.<sup>[49, 56]</sup>

Si  $IEC > 0.95$ , el petróleo crudo es inestable (se producirá la precipitación de asfaltenos).

Si  $IEC < 0.95$ , el petróleo crudo es estable y el riesgo de precipitación de asfaltenos es mínimo.<sup>[55]</sup>

### 1.3.3. Índice de Estabilidad

La relación asfaltenos/resinas (A/R) es popular y ampliamente utilizada porque los asfaltenos y las resinas forman la parte no volátil del petróleo y por lo tanto se miden con precisión. Esta relación tiene sentido ya que las resinas son los peptizantes naturales del petróleo y mantienen a los asfaltenos en solución. Asomaning y Watkinson<sup>[48]</sup> reportaron que si la relación A/R es menor a 0.35 el petróleo crudo será estable.

### 1.3.4. Criterio de estabilidad de Stankiewicz (CES)

Es un criterio que se basa en las diferentes fracciones de análisis SARA. Este método se utiliza en conjunto con el *IIC* para lograr un mayor porcentaje de confiabilidad. En el criterio de estabilidad de Stankiewicz se grafican dos relaciones (asfaltenos/resinas) frente a (saturados/aromáticos) como se muestra en la Figura 1. Este tipo de representación da una rápida identificación de los riesgos de los asfaltenos mediante la separación de las zonas estable e inestable.<sup>[57, 58]</sup>

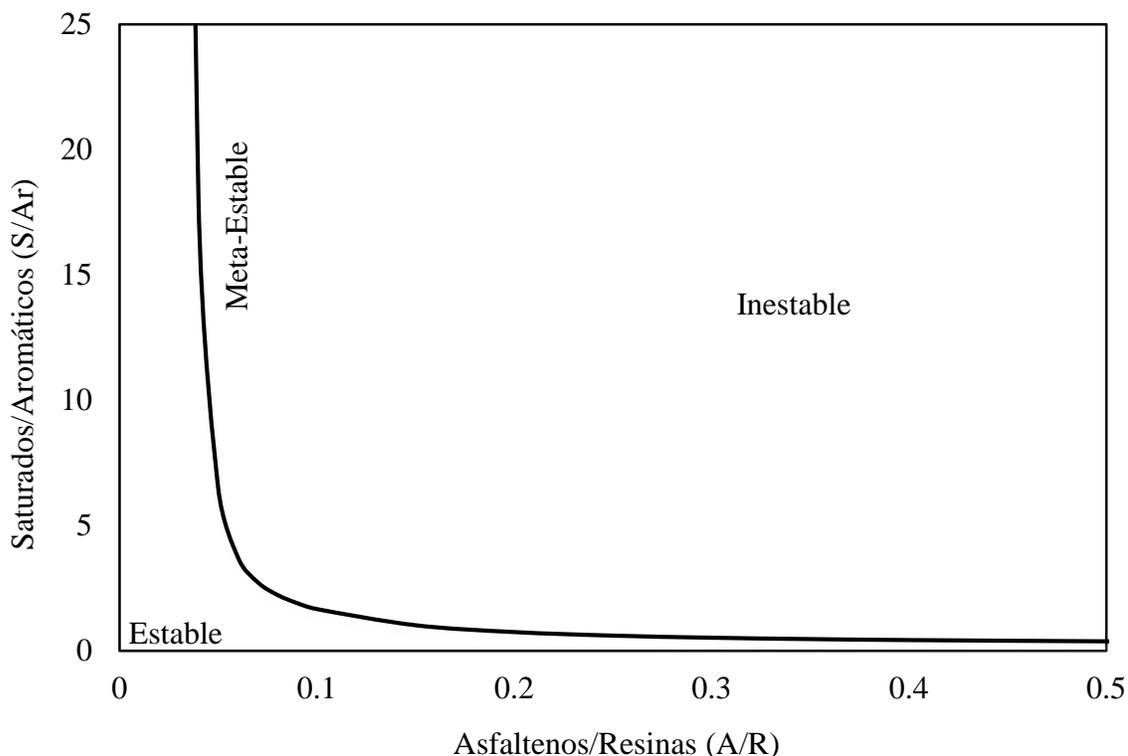


Figura 1. Criterio de estabilidad de Stankiewicz<sup>[57]</sup>

### 1.3.5. Criterio de estabilidad de Sepúlveda (ACC:Análisis Cualitativo-Cuantitativo)

En este método Sepúlveda y col.<sup>[57]</sup> realizaron un análisis cualitativo-cuantitativo con diferentes relaciones calculadas con las fracciones SARA:  $[R/A]$ ,  $[S/A]$ ,  $[Ar/A]$ ,  $[Ar/(S/A)]$ ,  $[(R)(Ar)/(S)(A)]$ ,  $[S/Ar/A]$ . De esta manera cada relación se divide en tres zonas a las cuales se les asigna un valor específico. La Figura 2 muestra este análisis para la relación  $[R/A]$ . Para obtener las divisiones (líneas punteadas) entre las diferentes zonas (estable, meta-estable e inestable), primeramente se identifican los valores máximos mostrados por los petróleos considerados en cada relación. La línea que indica la separación entre las zonas estable y meta-estable se obtiene dividiendo el valor máximo entre dos, mientras que la línea que indica la separación entre las zonas meta-estable e inestable se obtiene dividiendo el valor máximo entre cuatro, a las cuales según el método, se les asignan los valores siguientes: zona estable = 10, zona meta-estable = 5 y zona inestable = 1. A continuación se realiza la sumatoria de los valores determinados para cada relación. Para la relación  $[Ar/(S/A)]$ , dado que su comportamiento difiere de las demás, se le asigna a la zona baja un valor de 10, a la zona media un valor de 5 y a la zona alta un valor de 1.

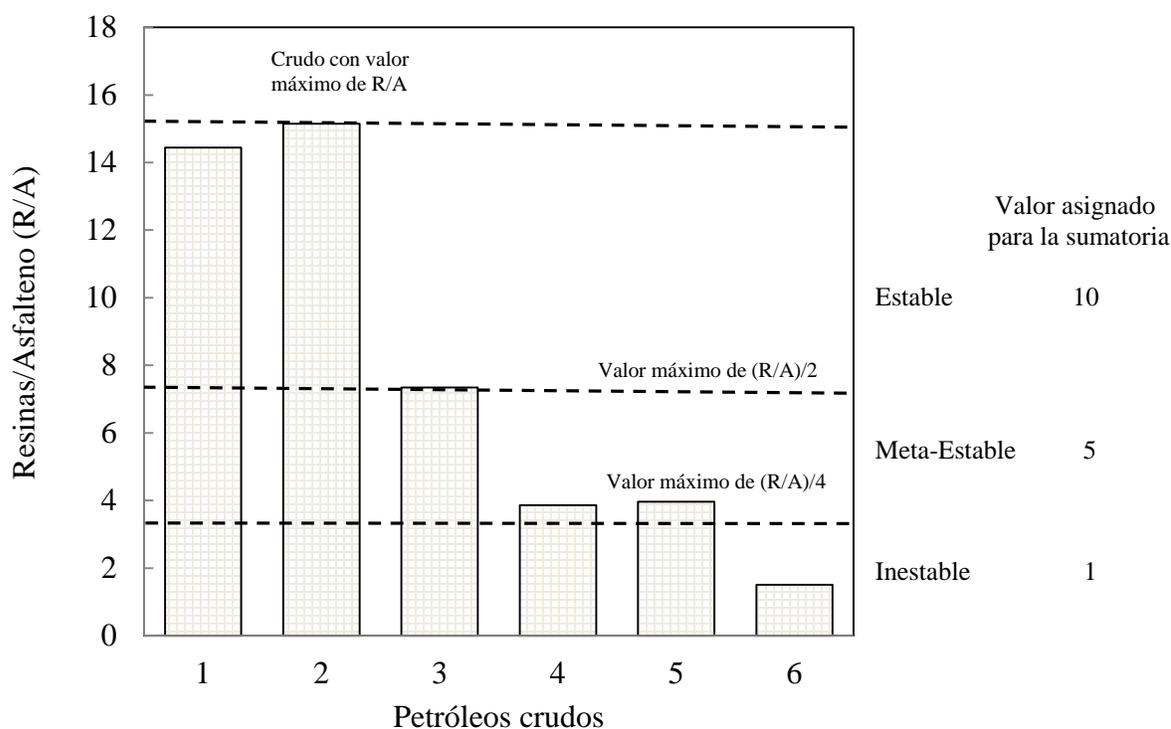


Figura 2. Ejemplo de clasificación de zonas de estabilidad con el criterio de Sepúlveda (Análisis Cualitativo-Cuantitativo)<sup>[57]</sup>

Siguiendo este procedimiento para todas las relaciones, se realiza la sumatoria respectiva para cada una de las muestras de petróleo. Si la suma resulta mayor a 30 el crudo es estable; si está entre 15 y 30 el crudo es meta estable y si resulta menor a 15 el crudo es inestable.

### 1.3.6. Criterio de estabilidad de Sepúlveda (SCP: Stability Cross Plot)

Sepúlveda y col.<sup>[57]</sup> también construyeron una serie de gráficas con base en el análisis SARA y el ACC descrito anteriormente y determinaron los límites de las regiones estable e inestable. El método se basa en la generación de cuatro gráficas que consideran las siguientes relaciones:

- SCP1:  $[Ar/A]$  versus  $[(R/A)/(S/Ar)]$
- SCP2:  $[R/A]$  versus  $[(R/A)/(S/Ar)]$
- SCP3:  $[R/A]$  versus  $[S/Ar]$
- SCP4:  $[Ar/(S/A)]$  versus  $[(R/A)/(S/Ar)]$

Estas relaciones constituyen el método Stability Cross Plot y se muestran en la Figura 3. Es necesario examinar el comportamiento del petróleo crudo en las cuatro gráficas para así obtener un único resultado que caracterice la estabilidad de los asfaltenos presentes.

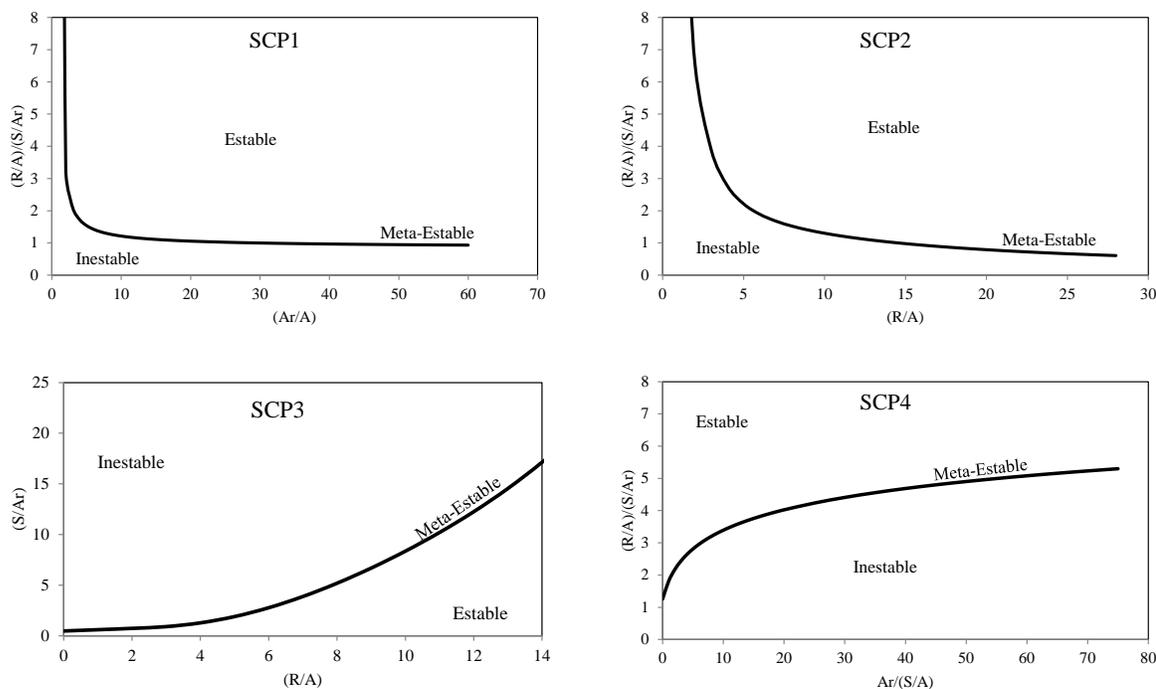


Figura 3. Gráficos del criterio Stability Cross Plot<sup>[57]</sup>

### 1.3.7. Parámetro de Heithaus (parámetro $P$ )

Este método desarrollado por Heithaus<sup>[59]</sup> se usa para la predicción de la estabilidad de los petróleos pesados y asfaltos a través de la determinación del parámetro  $P$ .<sup>[60-62]</sup>

El método incluye la valoración de una solución del petróleo en un disolvente aromático (tolueno o  $\alpha$ -metil-naftaleno) con una parafina (n-heptano, iso-octano, o n-hexadecano), hasta que ocurra la precipitación.<sup>[62, 63]</sup> En este punto, la fracción volumétrica del disolvente aromático en relación con el volumen total de disolvente ( $V_S$ ) + valorante ( $V_T$ ) se denomina tasa de floculación ( $FR$ ), la cual se calcula como sigue.

$$FR = \frac{V_S}{V_S + V_T} \quad (3)$$

La concentración del petróleo ( $C$ ) está dada por la fracción del petróleo (masa) en relación con el volumen total de disolvente + valorante:

$$C = \frac{W_A}{V_S + V_T} \quad (4)$$

donde ( $V_S$ ) es el volumen del disolvente, ( $V_T$ ) es el volumen del valorante y  $W_A$  es la masa del petróleo en la muestra.

La valoración se debe repetir al menos para cuatro diferentes concentraciones de petróleo. Los valores de  $FR$  y  $C$  se utilizan para construir una gráfica y mediante regresión lineal se obtiene la intersección con el eje de ordenadas,  $FR_{max}$ , y con el eje de abscisas,  $C_{min}$ .  $FR_{max}$  representa la relación disolvente y valorante en la que el petróleo es soluble en todas las concentraciones, mientras que  $C_{min}$  es la cantidad mínima de petróleo que debe estar presente en una concentración de valorante específica para mantener completamente su solubilidad. En realidad,  $C_{min}$  se puede interpretar como otra forma de representar el inicio de la precipitación ( $IP$ ), que representa la cantidad mínima necesaria de n-heptano para iniciar la precipitación de asfaltenos en ausencia de tolueno.<sup>[61, 64-66]</sup> Comúnmente se expresa en volumen de n-heptano por masa de petróleo ( $\text{mL g}^{-1}$ ). En el  $IP$ ,  $V_S$  es igual a cero y la muestra sólo contiene petróleo y valorante.

A partir de estas medidas se determinan tres parámetros característicos de los petróleos:  $P_a$ ,  $P_o$  y  $P$ .  $P_a$  representa la peptizabilidad de los asfaltenos y se calcula con la ecuación siguiente:

$$P_a = 1 - FR_{max} \quad (5)$$

Valores altos de  $P_a$  indican que los asfaltenos son más fáciles de peptizar en este medio.

$P_0$  se obtiene con la ecuación siguiente y representa el poder peptizante de los maltenos. Cuanto mayor sea su valor, mayor es el poder de solubilidad del medio.

$$P_0 = FR_{\max} \left[ \left( \frac{1}{C_{\min}} \right) + 1 \right] \quad (6)$$

Por último, el parámetro  $P$  o parámetro Heithaus, indica el estado global de peptización del sistema y representa su estabilidad que se calcula como:

$$P = P_0 / (1 - P_a) \quad (7)$$

Cuando  $P < 1$ , el petróleo se define como inestable o de baja estabilidad coloidal por lo que hay alta probabilidad de formación de precipitado. Por el contrario, cuanto mayor sea el estado de peptización, mayor será el valor de  $P$  y el sistema será más estable.

### 1.3.8. Tolueno Equivalente ( $TE$ )

El tolueno equivalente representa la capacidad de solubilización necesaria para mantener a los asfaltenos en solución en el petróleo y la determinación experimental se realiza mediante la adición de una serie de mezclas de n-heptano y tolueno para el petróleo, hasta que una de ellas no provoca la precipitación y contiene la menor cantidad de tolueno.<sup>[67]</sup>

Este parámetro se relaciona directamente con la tasa de floculación. Para un petróleo específico, pueden identificarse innumerables tasas de floculación, en este caso la cantidad de n-heptano para la floculación varía en función de la naturaleza del petróleo y de la relación petróleo/tolueno para cada mezcla. Originalmente, el  $TE$  era la tasa de floculación en la que había una relación de 2 g de petróleo por cada 10 mL de solución de los compuestos aromáticos (tolueno) e hidrocarburos saturados (n-heptano).<sup>[68]</sup> Sin embargo, algunos estudios determinaron el  $TE$  a través de una adaptación de este método, es decir, mediante la adición de n-heptano a una solución de 2 g de petróleo en 5 mL de tolueno (aproximadamente 68 % peso de tolueno), hasta que ocurre la precipitación de asfaltenos.

En realidad, el  $TE$  representa sólo un punto específico de la tasa de floculación y puede determinarse con la ecuación siguiente, donde  $V_T$  es el volumen de tolueno (disolvente) en la mezcla y  $V_H$  el volumen de n-heptano (valorante):

$$TE = \frac{V_T}{V_T + V_H} \times 100\% \quad (8)$$

$TE$  varía entre 1 y 100, y mientras más bajo sea su valor más estable será el petróleo.<sup>[69]</sup>



### 1.3.9. Índice de Correlación de la Oficina de Minas–Tolueno Equivalente (*BMCI-TE*)

El parámetro *BMCI-TE* está constituido por las variables *BMCI* y *TE*. El *BMCI* se desarrolló como una estimación del carácter aromático de los petróleos. El *BMCI* se calcula a partir de la densidad y la viscosidad del petróleo, de acuerdo al algoritmo generado por el NIPER (National Institute of Petroleum and Energy Research). En los cálculos de este parámetro también se utiliza una escala en la cual las parafinas normales como n-heptano presentan un *BMCI* igual a cero, mientras que el benceno presenta un *BMCI* igual a 100.

Stor<sup>[70]</sup> definió para este índice tres intervalos de probable precipitación de asfaltenos. Los petróleos con valores de *BMCI-TE* menores a 9 presentan probabilidad alta de ser inestables; mientras que los valores mayores de 11 presentan probabilidad baja de inestabilidad. Para los sistemas con valores entre 9-11 se considera que están dentro de las condiciones límite y presentan la misma probabilidad de ser estables o inestables.

### 1.3.10. Modelo de Compatibilidad de Aceites (*MCA*)

El modelo de compatibilidad de aceites consiste en la determinación de dos parámetros: el número de insolubilidad ( $I_N$ ) que representa el grado de insolubilidad de los asfaltenos y el número de solubilidad de mezcla ( $S_{BN}$ ), que indica la capacidad de los petróleos para solubilizar a los asfaltenos en soluciones de petróleo, n-heptano y tolueno.<sup>[54,68]</sup> Con el fin de determinar estos parámetros, se utilizan soluciones que contienen n-heptano y tolueno, mismas que se añaden al petróleo en proporciones diversas mientras se observa si ocurre la precipitación de asfaltenos. Este estudio requiere un mínimo de dos determinaciones, es decir, la identificación de dos proporciones de floculación.<sup>[68]</sup> Una de ellas es la determinación del inicio de la precipitación de asfaltenos del petróleo mediante su dilución con n-heptano, y la segunda medición es el tolueno equivalente.

En este método, la mezcla de tolueno y n-heptano se denomina "líquido de prueba" y para cada relación en volumen de petróleo ( $V_{oil}$ ) para el líquido de prueba ( $V_{TL}$ ), se determina el porcentaje mínimo en volumen de tolueno necesario para mantener los asfaltenos en solución. A partir de estos valores, se obtiene la ecuación lineal siguiente, donde la intercepción representa  $I_N$ :



$$\frac{100V_T}{V_{TL}} = I_N + \frac{100V_{oil}}{V_{TL}} \left[ \frac{I_N - S_{BN}}{100} \right] \quad (9)$$

Es necesario construir una gráfica con el porcentaje de volumen mínimo de tolueno en líquido de prueba para mantener los asfaltenos en solución ( $100 (V_T / V_{TL})$ ) en función de cien veces la relación de aceite a líquido de prueba [ $100 (V_{oil} / V_{TL})$ ]. En esta gráfica, la intersección lineal con el eje de abscisas representa un término definido como  $H_D$  (dilución en n-heptano). Con estos datos se calcula el número de solubilidad de la mezcla con la ecuación siguiente:

$$S_{BN} = I_N \left[ 1 + \frac{100}{H_D} \right] = I_N \left[ 1 + \frac{V_H}{V_{oil}} \right]_{V_T = 0} \quad (10)$$

Para la predicción de la estabilidad de petróleos puros, este método tiene como criterio la relación  $S_{BN}/I_N$ . Un valor alto de esta relación representará un petróleo más estable.<sup>[68-69]</sup>

Los índices y métodos descritos anteriormente constituyen una herramienta importante para determinar la estabilidad de los asfaltenos en el petróleo crudo. Sin embargo, se debe tomar en cuenta que fueron desarrollados para cierto tipo de petróleos crudos y no consideran las propiedades de los asfaltenos, las cuales pueden influir grandemente en su tendencia a precipitar. Por ejemplo, Moura y col.<sup>[63]</sup> revelaron que la estabilidad de los asfaltenos está relacionada con la composición SARA de los petróleos, pero no puede estar asociada individualmente sólo a uno de ellos y que las correlaciones encontradas en la literatura no son suficientes para definir los límites de la estabilidad de los asfaltenos en los petróleos.

## 1.4. Técnicas experimentales para determinar la estabilidad de petróleos crudos

### 1.4.1. Análisis SARA

Algunos modelos desarrollados y aplicados al estudio de la estabilidad de los aceites crudos usan datos de composición, tales como el contenido de saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos (SARA). Estos contenidos dependen de la naturaleza del crudo así como de la metodología seguida y sensibilidad de los equipos. Una mala determinación de estos parámetros podría implicar errores significativos en la predicción de la estabilidad de los aceites crudos.

El fraccionamiento SARA implica la separación previa de los asfaltenos del petróleo crudo mediante la adición de un exceso de n-pentano o n-heptano (típicamente 40:1, disolvente:



volumen de petróleo), como lo indica el método ASTM D-4124.<sup>[23]</sup> Se extraen a continuación del petróleo desasfaltado las fracciones de saturados, aromáticos y resinas utilizando absorción líquida (método ASTM D-2007<sup>[71]</sup>). Otra forma de realizar el análisis SARA es fraccionar el petróleo por destilación a 260 °C y las fracciones obtenidas se analizan por cromatografía de fluido supercrítico como se describe en el método ASTM D-5186,<sup>[72]</sup> para la determinación del contenido de hidrocarburos saturados y aromáticos. En la fracción residual de la destilación, se determina el contenido de resinas y asfaltenos por cromatografía líquida y mediante el balance de masa de estos resultados se cuantifica el análisis SARA.

#### **1.4.2. Determinación del punto de inicio de precipitación en los petróleos crudos**

A condiciones atmosféricas, el método más común para determinar el punto de inicio de precipitación es la titulación de petróleo con disolventes precipitantes.<sup>[5]</sup> También se ha adoptado por algunos autores el examen microscópico de una mezcla de petróleo-disolvente para la determinación del punto de inicio de precipitación.<sup>[73]</sup> Los métodos más comunes para tratar con petróleos a presión y temperatura altas son la técnica de dispersión de luz con una fuente de luz en el infrarrojo cercano y microscopia de alta presión (HPM).<sup>[74]</sup> HPM permite la observación visual directa de múltiples fases presentes a presión y temperatura elevadas. Los métodos ópticos se limitan generalmente a los petróleos ligeros, con contenido bajo de asfaltenos debido a la limitación por opacidad y transmisión baja de la luz de los petróleos muy oscuros, en tales casos se utilizan los métodos con mediciones de las propiedades físicas (viscosidad, tensión interfacial, conductividad) y la prueba de la mancha.

#### **1.4.3. P-Value (equipo PORLA)**

Esta técnica se basa en el método ASTM D-7112.<sup>[75]</sup> Los parámetros de estabilidad y compatibilidad se determinan por valoración y detección óptica de asfaltenos precipitados. A partir de una cantidad suficiente de solución se preparan tres mezclas diferentes con xileno, las cuales se valoran con n-heptano para causar la precipitación de asfaltenos. La mezcla valorada se hace circular de forma continua a través de un detector óptico el cual detecta la precipitación de asfaltenos por retrodispersión de luz visible. Las cantidades de petróleo, xileno, y n-heptano se utilizan para calcular los parámetros de estabilidad: disolvente equivalente, valor  $P$ , y  $FR_{5/1}$ .



Si se conoce la densidad de la muestra de petróleo crudo también pueden calcularse los parámetros de compatibilidad ( $S_{BN}$  e  $I_N$ ).

#### 1.4.4. S-Value (equipo ROFA FRANCE)

Esta técnica se basa en el método ASTM D-7157<sup>[76]</sup> y utiliza un sistema integrado de medición analítica automatizada con un sensor óptico para la detección de la precipitación de asfaltenos a partir de una solución de la muestra en tolueno. Se preparan tres muestras de prueba y se disuelven en tres diferentes cantidades de tolueno. Dichas muestras se valoran automáticamente y simultáneamente con n-heptano para causar la precipitación de los asfaltenos. El sensor óptico monitorea la formación de asfaltenos que floculan durante la titulación, por lo que los asfaltenos floculados alteran la intensidad de la luz que pasa al detector. El inicio de la floculación se interpreta cuando el sensor óptico detecta un cambio o disminución significativa y sostenida de la intensidad de la luz. Finalmente, se calculan los parámetros de estabilidad y subsecuentemente la estabilidad intrínseca del petróleo a partir de la cantidad de n-heptano adicionada al punto de inversión, de la masa de muestra utilizada y del volumen de tolueno para las tres soluciones de muestras disueltas en tolueno.

#### 1.4.5. Equipo TurbiScan (ASTM D-7061)

Las pruebas se realizan con base en la determinación de la estabilidad de petróleos crudos y compatibilidad de sus mezclas midiendo la transmitancia o retrodispersión de luz provocada por la velocidad de separación de los asfaltenos según el método ASTM D-7061.<sup>[77]</sup>

El equipo TurbiScan Classic analiza la muestra introduciéndola en una celda de vidrio que se inserta en el equipo. Se hace pasar un haz infrarrojo de 850 nm a través de la muestra mientras el equipo mide la luz transmitida o reflejada. Se realizan varios barridos a lo largo de la celda con incrementos de 40  $\mu\text{m}$  que genera una resolución alta por lo que rápidamente se detecta alguna inestabilidad. El tiempo de medición es de 15 minutos. Una vez finalizada la medición, se analiza la transmitancia entre 10 a 55 mm (10 mm desde la parte inferior del vial de vidrio), es decir, se calcula la transmitancia media ( $X_i$ ) registrada en esta región para cada minuto; se calcula la transmitancia media total ( $X_T$ ) de cada una de las 16 mediciones así como el número de separabilidad ( $S_N$ ) usando la ecuación siguiente para la desviación estándar:

$$S_N = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - X_T)^2}{n-1}} \quad (11)$$

Donde  $X_i$  es la transmitancia media de cada minuto,  $X_T$  el promedio de  $X_i$  y  $n$  el total de mediciones hechas. Los asfaltenos presentes en la muestra se separan con cierta velocidad y al precipitarse ocasionan un incremento en la transmitancia de la luz, por lo que un cambio rápido de la transmitancia implica un número alto de separabilidad.

Cuando el número de separabilidad está en el orden de 0 a 5, el petróleo se considera como muy estable y sus asfaltenos no flocularán. Un número de separabilidad entre 5 y 10 indica que la estabilidad del petróleo es baja. Sin embargo, los asfaltenos en este caso no flocularán en tanto el petróleo no sea expuesto a condiciones más severas, tales como almacenamiento, intemperie y calentamiento. Si el número de separabilidad es superior a 10 la estabilidad del petróleo es muy baja y los asfaltenos fácilmente flocularán.

#### 1.4.6. Prueba de estabilidad en columna estática

Una de las pruebas que en forma simple permite conocer la estabilidad en mezclas de crudos es la columna estática, que consiste básicamente de las siguientes etapas:

1. Preparación de la mezcla a temperatura ambiente en un recipiente metálico y hermético, preferentemente provisto con agitación mecánica para garantizar una mezcla homogénea. Se determinan las propiedades de la mezcla a tiempo cero ( $P_0$ ).
2. Reposo de la mezcla por un tiempo  $t$  (15 días o más) a los valores deseados de temperatura y presión, los cuales típicamente corresponden a las condiciones reales de almacenamiento de la muestra.
3. Recuperación y caracterización de muestras ( $P_f$ ) de petróleo crudo de la parte inferior de la columna para determinar su estabilidad de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\text{Indice de Estabilidad} = \frac{P_f}{P_0} \quad (11)$$

Donde:

$P_0$  = Propiedad de la mezcla a tiempo cero.

$P_f$  = Propiedad de la mezcla a tiempo  $t$ .

El valor ideal para el índice de estabilidad es la unidad, lo cual indica una mayor estabilidad de la mezcla. De esta forma, la estabilidad de la mezcla e intrínsecamente su compatibilidad,



queda definida a partir de las diferencias existentes entre sus propiedades determinadas a tiempo cero ( $P_0$ ) y al término del período de reposo ( $P_f$ ).

Es importante mencionar que en esta prueba se determina principalmente el índice de estabilidad para el contenido de asfaltenos, aunque también se puede aplicar para otras propiedades.

#### **1.4.7. Prueba de compatibilidad (Celda Bulk Modelo DBR-JEFRI)**

Esta prueba identifica la formación de depósitos orgánicos (asfaltenos) a través de pruebas de filtrado y consiste en hacer pasar la muestra de petróleo crudo (1 L aprox.) dos veces a través de un filtro de 0.45  $\mu\text{m}$  a las condiciones de presión y temperatura establecidas en la Celda Bulk Modelo DBR-JEFRI (15,000 psi, 15/200 °C). La celda posee una cámara con ventana aislada térmicamente dentro de la cual se preserva o restablecen las condiciones de la muestra a presión y temperatura definidas. La cámara tiene la capacidad de mantener la temperatura homogénea con oscilaciones de  $\pm 0.5$  °C, seguida por una inyección de nitrógeno a presión alta para minimizar la cantidad de petróleo retenido en los filtros.

El primer filtrado se utiliza para eliminar los sólidos orgánicos formados en el seno del líquido y el segundo como referencia dado que en ambos casos queda retenida una cantidad pequeña de petróleo en el filtro que no se puede remover con el nitrógeno y podría alterar el análisis al confundírsele con asfaltenos retenidos.

#### **1.4.8. Prueba de la mancha (ASTM D-4740)<sup>[78]</sup>**

Este método se utiliza para identificar de manera rápida los posibles riesgos de incompatibilidad entre varias corrientes, las cuales al presentar diferencias entre su naturaleza química, conllevan a la separación y precipitación de asfaltenos.

La prueba consiste básicamente en colocar una gota de la muestra en estudio en un papel filtro, secarla a condiciones definidas y al final, visualmente observar la mancha dejada por la gota y clasificarla de acuerdo con los siguientes números de referencia o tipos de manchas (método ASTM D-4740):

Tipo	Características de la mancha
1	Mancha homogénea (Sin presencia de anillo interior)
2	Anillo interior definido de manera muy tenue
3	Anillo interior bien definido, tenue y sólo ligeramente más oscuro que el fondo o resto de la mancha
4	Anillo interior bien definido, un poco más denso que la mancha de referencia tipo 3 y algo más oscuro que el fondo o resto de la mancha
5	Área sólida o casi sólida, muy oscura en el centro. El área central es mucho más oscura que el fondo o resto de la mancha

De acuerdo con lo especificado en este método, si una muestra deja manchas que se encuentren clasificadas como tipo 3 o más, presenta incompatibilidad, evidentemente mayor al acercarse al tipo 5. En la Figura 4 se muestran ejemplos de los tipos de manchas mencionados.

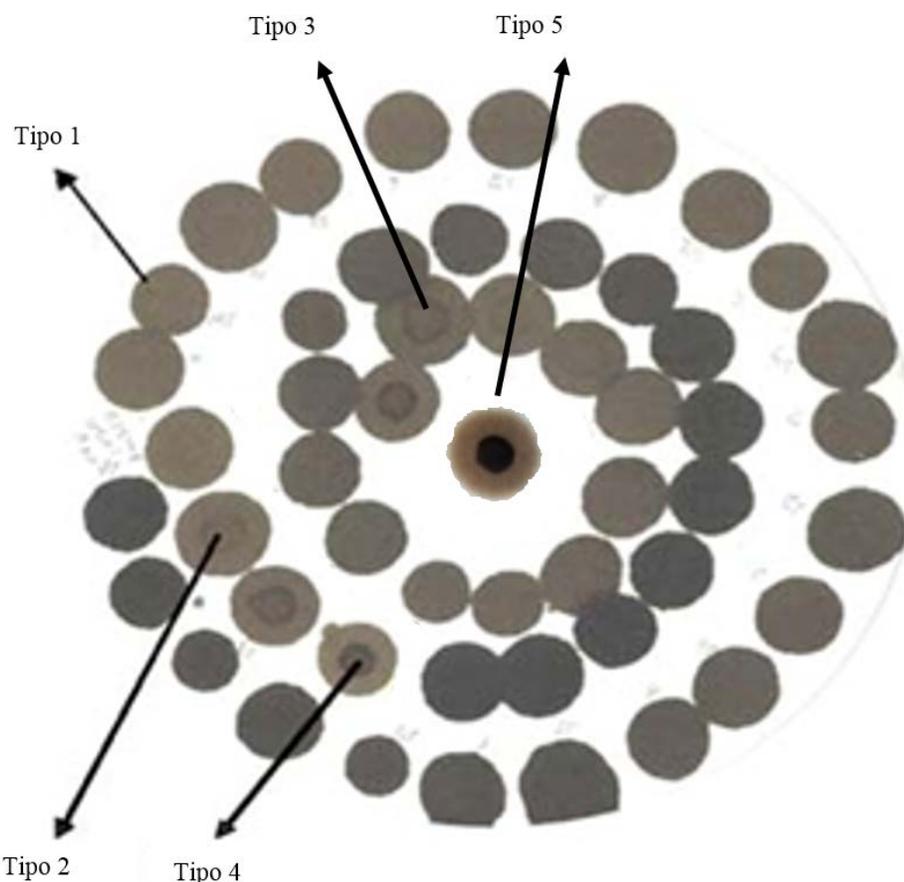


Figura 4. Ejemplo de tipo de manchas:<sup>[79]</sup> Tipo 1 y 2 (asfaltos dispersos), Tipo 3 (asfaltos empezando a flocular), Tipo 4 (asfaltos floculados) y Tipo 5 (asfaltos precipitados)

## 1.5. Comparación de criterios

La Tabla 4 muestra los resultados reportados por Moura y col.<sup>[63]</sup> del análisis SARA de 29 muestras de petróleos crudos Brasileños con propiedades físicas y químicas muy variadas, con y sin problemas de precipitación de asfaltenos demostrados a través de la experiencia operacional.

Tabla 4. Propiedades de los petróleos crudos Brasileños<sup>[63]</sup>

Petróleo crudo	Peso específico 20/4 °C	Saturados (% peso)	Aromáticos (% peso)	Resinas (% peso)	Asfaltenos (% peso)
P01	0.9387	48.2	35.2	16.0	0.6
P02	0.9506	44.8	31.3	21.6	2.3
P03	0.8986	55.3	26.4	16.5	1.8
P04	0.9740	35.7	24.6	32.4	7.3
P05	0.9331	41.3	32.9	22.9	2.9
P06	0.9017	57.2	26.9	12.9	3.1
P07	0.7822	84.3	11.0	4.7	≤ 0.5
P08	0.9016	57.8	21.6	20.2	≤ 0.5
P09	0.8708	67.7	18.1	12.8	1.4
P10	0.8560	58.5	29.2	10.6	1.7
P11	0.9328	44.2	28.8	18.3	8.8
P12	0.7967	88.3	7.1	4.5	≤ 0.5
P13	0.9001	45.2	28.1	23.1	3.5
P14	0.9759	36.8	30.0	27.0	6.2
P15	0.8267	87.9	5.8	6.2	≤ 0.5
P16	0.9453	45.1	35.0	18.2	1.7
P17	0.8223	75.4	17.7	6.9	≤ 0.5
P18	0.9174	54.2	25.6	19.6	0.6
P19	0.8108	79.6	12.8	7.1	≤ 0.5
P20	0.8237	80.8	12.4	6.8	≤ 0.5
P21	0.8996	48.3	31.0	18.8	1.9
P22	0.9889	39.5	27.5	21.9	11.1
P23	0.8247	87.0	7.6	5.4	≤ 0.5
P24	0.8855	71.3	18.3	10.4	≤ 0.5
P25	0.8168	80.2	12.1	7.7	≤ 0.5
P26	0.8802	75.5	13.7	10.8	≤ 0.5
P27	0.9690	47.8	27.9	23.3	1.0
P28	0.9459	39.6	31.5	20.8	8.2
P29	0.9379	42.6	47.5	6.7	3.2



En la mayoría de los petróleos se observaron partículas en suspensión y/o emulsión con excepción del petróleo P12. Tales partículas tienen distintas naturalezas y sólo en el petróleo P20 se verificó que se trató de asfaltenos. Las 29 muestras se analizaron por microscopía óptica y sólo la muestra P20 presentó asfaltenos precipitados incluso en ausencia de n-heptano, que lo clasifica como inestable.

El punto de inicio de precipitación de los petróleos P01 a P10 se determinó a partir de técnicas experimentales tales como: microscopía óptica, viscosidad cinemática, espectroscopía de impedancia y refractometría de fibra óptica.<sup>[80]</sup> Los resultados se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5. Inicio de precipitación de asfaltenos de los petróleos crudos a  $27 \pm 1$  °C  
(volumen de n-heptano por masa de petróleo, mL/g)<sup>[63]</sup>

Petróleo crudo	IP (mL/g)
P01	$7.0 \pm 0.3$
P02	$4.0 \pm 0.3$
P03	$2.8 \pm 0.3$
P04	$3.2 \pm 0.3$
P05	$3.2 \pm 0.3$
P06	$2.8 \pm 0.3$
P08	$6.6 \pm 0.3$
P09	$4.6 \pm 0.3$
P10	$1.2 \pm 0.3$
P11	$1.0 \pm 0.1$
P13	$2.0 \pm 0.1$
P14	$3.1 \pm 0.1$
P16	$3.1 \pm 0.1$
P18	$4.5 \pm 0.1$
P20	$0.9 \pm 0.1$
P21	$2.0 \pm 0.1$
P22	$2.7 \pm 0.1$
P27	$4.4 \pm 0.1$
P28	$1.4 \pm 0.1$



Se puede observar que los valores de *IP* obtenidos varían entre 0.9 y 7.0 mL de heptano por cada gramo de petróleo. Para los petróleos P07, P12, P15, P17, P19, P23, P24, P25, P26, y P29 no fue posible determinar el *IP*.

Es importante mencionar que en este estudio sólo se consideran específicamente los asfaltenos insolubles en n-heptano, ya que se pueden obtener otras subfracciones mediante el uso de otros alcanos como floculantes.<sup>[80-82]</sup>

Moura y col.<sup>[63]</sup> determinaron la relación S/Ar de los diferentes petróleos y los valores variaron de 0.90 (P29) a 15.16 (P15). Sería de esperar que cuanto mayor sea la relación, menor es el *IP*. Sin embargo, hubo una alta dispersión respecto al *IP* lo que sugiere que la influencia de los saturados en la estabilidad de los asfaltenos está claro por lo menos en los crudos estudiados. Algunos de los más altos valores de *IP* coincidió con el porcentaje más bajo de asfaltenos, pero esto no siempre es cierto. Los autores evaluaron el *IIC*, parámetro de Heithaus, *TE*, *BMCI-TE* y *MCA*. Utilizaron los valores del análisis SARA de 29 petróleos originales y recalcularon el análisis SARA adicionándole al contenido de saturados del crudo original el heptano usado en los crudos a los que se pudo determinar el inicio de precipitación de asfaltenos para comparar los resultados con los datos del análisis SARA del crudo original y con el análisis SARA en el punto de inicio de precipitación de asfaltenos. Los resultados indicaron que con el análisis SARA de los crudos originales estables el *IIC* los predice en su mayoría como inestables y sólo a seis crudos (P02, P04, P05, P14, P16 y P29) los predice como meta-estables. Con el análisis SARA calculado en el *IP* el *IIC* predice a todos los petróleos como inestables, aunque el valor más pequeño obtenido del *IIC* es tres veces mayor al empleado actualmente como límite (*IIC*=0.9). La representación gráfica de estos resultados se puede observar en la Figura 5. Asomaning y Watkinson<sup>[48]</sup> determinaron un *IIC*<0.7 para petróleos estables y un *IIC*>0.9 para petróleos inestables. Dado que  $IIC = \frac{\text{Asfaltenos} + \text{Saturados}}{\text{Resinas} + \text{Aromáticos}}$ , y la suma de las cuatro fracciones es igual a 100 ( $\text{Asf} + \text{Sat} + \text{Res} + \text{Aro} = 100$ ) la solución de estas dos ecuaciones para *IIC*=0.7 da  $(\text{asfaltenos} + \text{saturados}) = 41.2\%$  y para *IIC*=0.9 es  $(\text{asfaltenos} + \text{saturados}) = 47.4\%$ . Estos valores se representan en la Figura 5 con líneas punteadas y delimitan la separación de la zona inestable y la zona estable.

La determinación del *IP* podría considerarse como un parámetro de estabilidad, ya que mientras más heptano se requiera adicionar a un petróleo para lograr la precipitación de los asfaltenos más estable es el petróleo crudo, y sería meta-estable o inestable si con nada o con adición

mínima de heptano se precipitan los asfaltenos. Moura y col.<sup>[63]</sup> observaron que una cantidad alta de saturados en el petróleo no representa una tendencia a precipitar asfaltenos. Tampoco se puede establecer una tendencia con petróleos con porcentaje alto de aromáticos y de resinas los cuales deberían conferir mayor capacidad para mantener los asfaltenos en solución.

Para evaluar el parámetro  $P$  se construyeron los gráficos de velocidad de floculación, en función de la concentración del petróleo para todos los petróleos que presentaron  $IP$ , y los valores de  $C_{min}$  y  $FR_{max}$  determinados gráficamente se utilizaron en el cálculo de los parámetros  $P_a$ ,  $P_o$  y  $P$ . Los valores de estos parámetros se muestran en la Tabla 6. De acuerdo con este parámetro, sólo el petróleo P28 es inestable ( $P < 1$ ), sin embargo, la evidencia experimental corrobora que es estable.

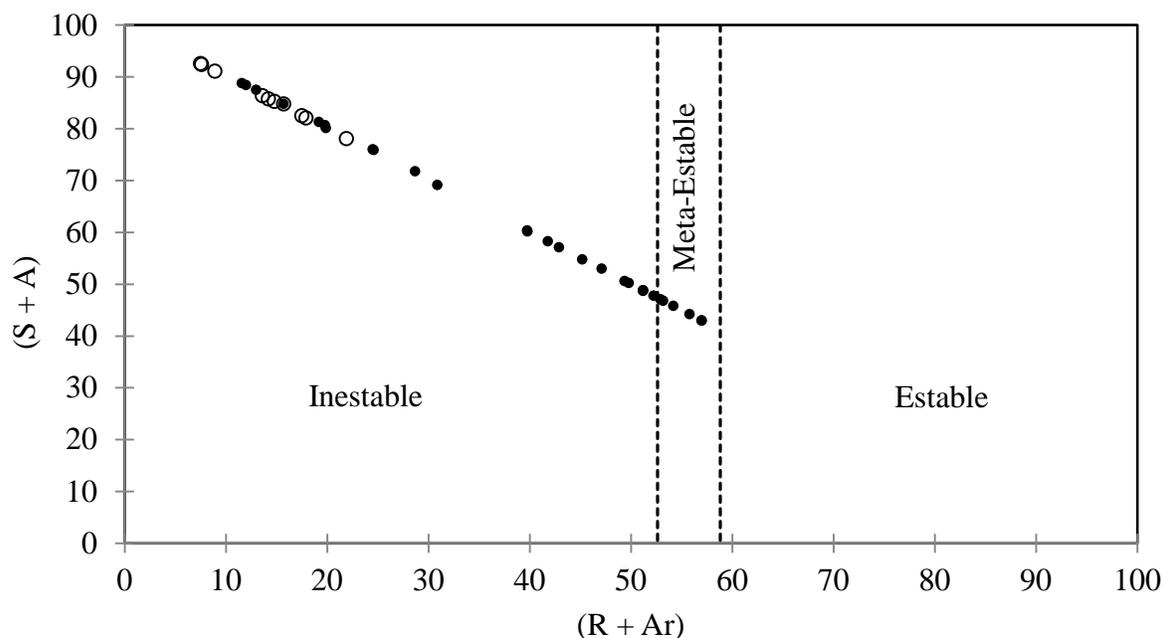


Figura 5.  $IIC$  con los datos del análisis SARA del crudo original (○) y con datos del análisis SARA calculado en el punto de inicio de precipitación de asfaltenos (●)<sup>[62-63]</sup>

En el caso del  $TE$  se verifica que el P20 presenta uno de los valores más bajos, sin embargo, para este caso se esperaría un valor más alto, porque además de la inestabilidad experimental observada, este petróleo tiene el contenido más alto de saturados de los petróleos con  $IP$ , lo que supondría una mayor cantidad de aromáticos para mantener su estabilidad.



El *BMCI-TE* presentó la mejor predicción en comparación a los otros índices al determinar la inestabilidad del petróleo P20 y que las muestras puras son estables, sin embargo, este criterio no es suficiente para determinar la estabilidad de asfaltenos en el petróleo.

El *MCA* considera la determinación de al menos dos relaciones de floculación para la obtención de los parámetros  $H_D$ ,  $I_N$ ,  $S_{BN}$  y la relación de  $S_{BN}/I_N$  para los petróleos con *IP*. El método establece que mientras más alto es el valor de la relación  $S_{BN}/I_N$  más estable es el petróleo. Con este método se determinó que todos los petróleos son estables incluyendo al P20 de inestabilidad conocida.

Tabla 6. Parámetros de Heithaus<sup>[63]</sup> ( $C_{min}$ ,  $FR_{max}$ ,  $P_a$ ,  $P_o$ ,  $P$ ) y del *MCA* ( $H_D$ ,  $I_N$ ,  $S_{BN}$ )

Petróleo crudo	$C_{min}$	$FR_{max}$	$P_a$	$P_o$	$P$	$TE$	$BMCI-TE$	$H_D$	$I_N$	$S_{BN}$	$S_{BN}/I_N$
P01	0.17	0.11	0.89	0.76	6.88	7.20	45.50	15.97	11.09	80.53	7.26
P02	0.29	0.17	0.83	0.76	4.45	11.90	45.50	25.94	18.21	88.41	4.86
P03	0.48	0.20	0.80	0.62	3.08	18.20	21.10	38.38	21.86	78.82	3.61
P04	0.26	0.26	0.74	1.26	4.85	17.20	48.30	29.77	24.54	106.97	4.36
P05	0.31	0.26	0.74	1.10	4.23	17.90	34.00	35.47	24.94	95.25	3.82
P06	0.32	0.26	0.74	1.07	4.13	17.20	22.60	39.11	24.75	88.03	3.56
P08	0.25	0.10	0.90	0.50	5.00	7.50	29.40	18.79	11.05	69.86	6.32
P09	5.25	0.10	0.90	0.12	1.19	10.00	18.60	23.85	12.66	65.74	5.19
P10	2.10	0.25	0.75	0.37	1.48	17.90	7.30	107.71	26.78	51.64	1.93
P11	0.76	0.43	0.57	1.00	2.32	38.00	13.90	106.79	40.88	79.16	1.94
P13	0.06	0.03	0.97	0.53	17.67	25.20	14.80	57.08	28.31	77.91	2.75
P14	0.27	0.23	0.77	1.08	4.70	16.20	51.30	32.42	21.66	88.47	4.08
P16	0.38	0.22	0.78	0.80	3.63	17.80	39.20	34.39	23.02	89.96	3.91
P18	0.17	0.24	0.76	1.65	6.88	13.10	33.30	23.05	22.15	118.25	5.34
P20	0.17	0.24	0.76	1.65	6.88	13.80	-1.80	126.35	16.49	29.54	1.79
P21	0.54	0.26	0.74	0.74	2.85	23.80	16.30	56.42	26.92	74.63	2.77
P22	0.34	0.29	0.71	1.14	3.94	21.90	49.10	36.64	28.14	104.94	3.73
P27	0.18	0.38	0.62	2.49	6.56	19.60	44.40	34.22	22.28	87.39	3.92
P28	-22.91	0.36	0.64	0.34	0.96	34.70	21.40	91.22	44.28	92.82	2.10

Wiehe y Kennedy<sup>[68]</sup> reportaron que para la compatibilidad en mezclas de petróleos, las proporciones y el orden de mezclado son importantes. Cuando el número de insolubilidad ( $I_N$ ) de un crudo es menor que el número de solubilidad de mezcla ( $S_{BN}$ ) los petróleos son compatibles entre sí. Sin embargo, si en la mezcla existe un petróleo con  $I_N$  mayor al  $S_{BN}$  de otro petróleo, habrá algunas proporciones de mezclas que serán incompatibles. Por ejemplo, en la Figura 6 se observa que el número de solubilidad de mezcla del petróleo Forties ( $S_{BN}=27$ ), es menor que el número de insolubilidad del petróleo Souedie ( $S_{BN}=39$ ), por lo que algunas proporciones de estos dos petróleos crudos son incompatibles. La línea punteada señala que con un contenido del 67 % volumen de petróleo Forties en la mezcla se obtiene un número de solubilidad de mezcla en la mezcla de 39, a partir de este punto cualquier cantidad adicional de petróleo Forties causaría una condición de inestabilidad ( $S_{BN} < I_N$ ), es decir, que si el mezclado se inicia con petróleo Souedie y se adiciona 67 % volumen de petróleo Forties, el número de solubilidad de la mezcla es de 39. A partir de este punto, cualquier cantidad adicional de petróleo Forties precipitará asfaltenos.

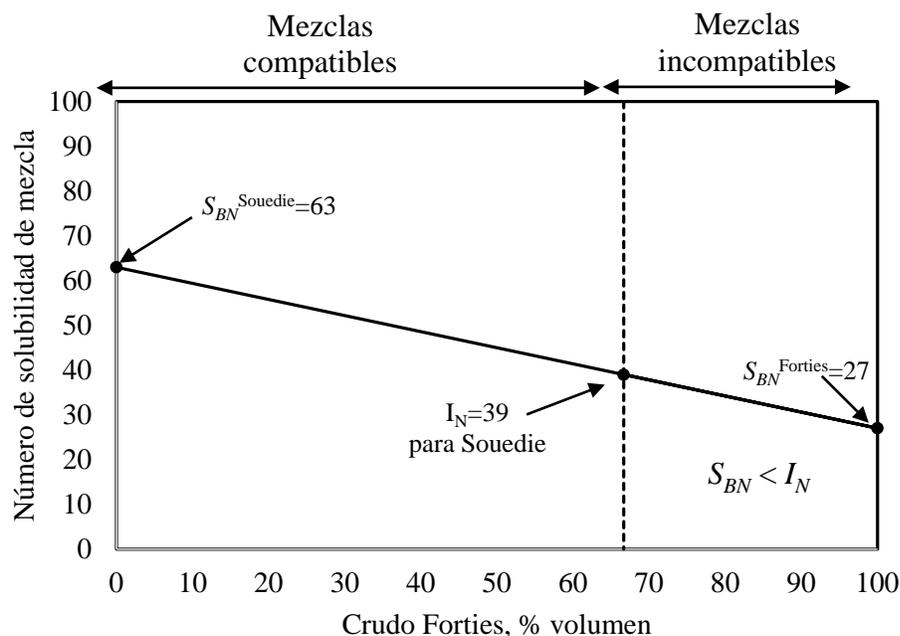


Figura 6. Número de solubilidad de mezcla de los crudos Souedie ( $I_N=11$ ) y Forties ( $I_N=39$ )<sup>[53-54]</sup>

En el caso contrario, si se inicia mezclando petróleo Forties con petróleo Souedie, la primera gota de Souedie precipitaría asfaltenos y esto continuaría con la adición de más petróleo



Souedie. Cuando se añade más de 33 % volumen de petróleo Souedie, no hay asfaltenos adicionales para precipitar. Este caso es un ejemplo de mezcla en las proporciones adecuadas, pero en el orden equivocado. Para asegurar la compatibilidad del proceso de mezclado de aceites basados en el *MCA* se deberá contemplar el mezclado de petróleos potencialmente incompatibles en el orden decreciente de  $S_{BN}$ .

Sepúlveda y col.<sup>[57]</sup> desarrollaron el método Stability Cross Plot con base en el comportamiento de diferentes crudos con y sin problemas de precipitación de asfaltenos. Utilizaron 79 muestras de petróleo de diferentes procedencias (10 crudos brasileños, 11 crudos venezolanos, 24 crudos colombianos y 34 crudos mexicanos). Como ejemplo para demostrar la efectividad del método se reporta el análisis SARA de diez petróleos de origen brasileño que corresponden a muestras a las cuales Garreto<sup>[80]</sup> les determinó el punto de inicio de precipitación por titulación con heptano normal; el heptano usado para la determinación del *IP* se adicionó al contenido de saturados presentes de manera natural en el petróleo crudo y así se obtuvo un nuevo valor de SARA (Tabla 7) que corresponde al de un crudo inestable por contener la cantidad de saturados necesarios para precipitar los asfaltenos.

Tabla 7. Composición del análisis SARA determinada en el punto de inicio de precipitación y las relaciones derivadas de dichos análisis<sup>[57]</sup>

Petróleo crudo	S	Ar	R	A	S+A	R+Ar	A/R	S/Ar	R/A	S/A	Ar/A	Ar/ (S/A)	(R*Ar)/ (S*A)	S/ (Ar*A)
P1	91.0	6.1	2.8	0.1	91.1	8.9	0.0	14.9	28.0	910.0	61.0	0.0	1.9	149.2
P2	85.2	8.4	5.8	0.6	85.8	14.2	0.1	10.1	9.7	142.0	14.0	0.1	1.0	16.9
P3	84.7	9.1	5.7	0.6	85.3	14.8	0.1	9.3	9.5	141.2	15.2	0.1	1.0	15.5
P4	79.8	7.7	10.2	2.3	82.1	17.9	0.2	10.4	4.4	34.7	3.3	0.2	0.4	4.5
P5	81.6	10.3	7.2	0.9	82.5	17.5	0.1	7.9	8.0	90.7	11.4	0.1	1.0	8.8
P6	85.3	9.2	4.4	1.1	86.4	13.6	0.3	9.3	4.0	77.5	8.4	0.1	0.4	8.4
P7	84.3	11.0	4.7	0.5	84.8	15.7	0.1	7.7	9.4	168.6	22.0	0.1	1.2	15.3
P8	92.3	3.9	3.7	0.1	92.4	7.6	0.0	23.7	37.0	923.0	39.0	0.0	1.6	236.7
P9	92.2	4.4	3.1	0.4	92.6	7.5	0.1	21.0	7.8	230.5	11.0	0.0	0.4	52.4
P10	77.2	16.1	5.8	0.9	78.1	21.9	0.2	4.8	6.4	85.8	17.9	0.2	1.3	5.3

Con los resultados del fraccionamiento SARA se calculan las relaciones S+A, R+Ar, A/R, S/Ar, R/A, S/A, Ar/A, Ar/(S/A), (R\*Ar)/(S\*A) y S/(Ar\*A) que se requieren para determinar el



índice de inestabilidad coloidal, el índice de estabilidad coloidal, el análisis cualitativo y cuantitativo y para la construcción de las gráficas del criterio de estabilidad de Stankiewicz y stability cross plot.

Previamente, Sepúlveda y col.<sup>[57]</sup> realizaron un *ACC* de estas 10 muestras de petróleo siguiendo el procedimiento descrito en el punto 2. La Figura 7 muestra gráficamente el análisis cualitativo-cuantitativo para las seis relaciones que considera este método.

Se determinó que los petróleos P1 y P8 son estables, los petróleos P7 y P10 son meta-estables y las muestras restantes son inestables.

De manera similar, para el método *SCP* se usan los valores de las relaciones mostradas en la Tabla 6 para generar las gráficas mostradas en la Figura 8 de la que se observa que los petróleos P1 y P8 son caracterizados como estables, los petróleos P7 y P10 como meta-estables y los restantes como inestables.

Los valores de las relaciones (*S/Ar*) y (*A/R*) de los crudos estudiados se presentan gráficamente en la Figura 9. Este criterio indica que los crudos que se ubiquen hacia la izquierda son inestables y hacia la derecha son estables. Al ubicar los valores de las dos relaciones de los diez crudos inestables, resulta que con el criterio *CES* a dos de ellos (P1 y P8) los predice como estables, lo cual coincide con el *ACC* y con el *SCP*.

Los resultados obtenidos por cada uno de los métodos se presentan de manera condensada en la Tabla 8. Se aprecia que el *IIC* predice correctamente todas las muestras como inestables.

Sepúlveda y col.<sup>[57]</sup> al aplicar su metodología a 79 muestras de petróleo, reportaron efectividades para determinar la estabilidad de los petróleos del 92 % para el *SCP*, del 86 % para el *CES* y del 72 % para el *IIC*. Esto difiere de lo comentado anteriormente ya que los criterios de *SCP* y *CES* presentaron la misma efectividad, aunque menores al criterio *IIC*.

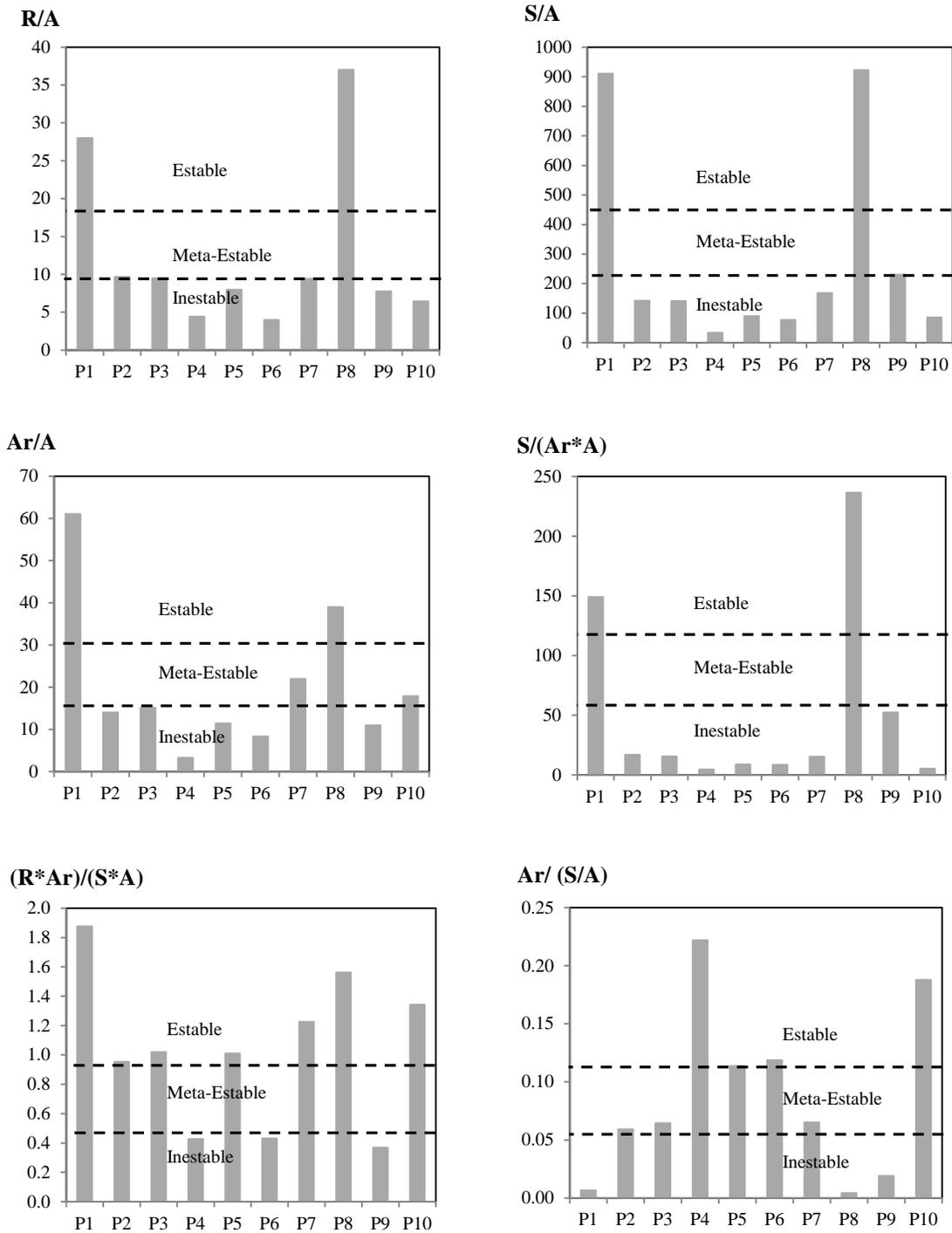


Figura 7. Gráficos del análisis cualitativo cuantitativo de 10 petróleos brasileños<sup>[57]</sup>

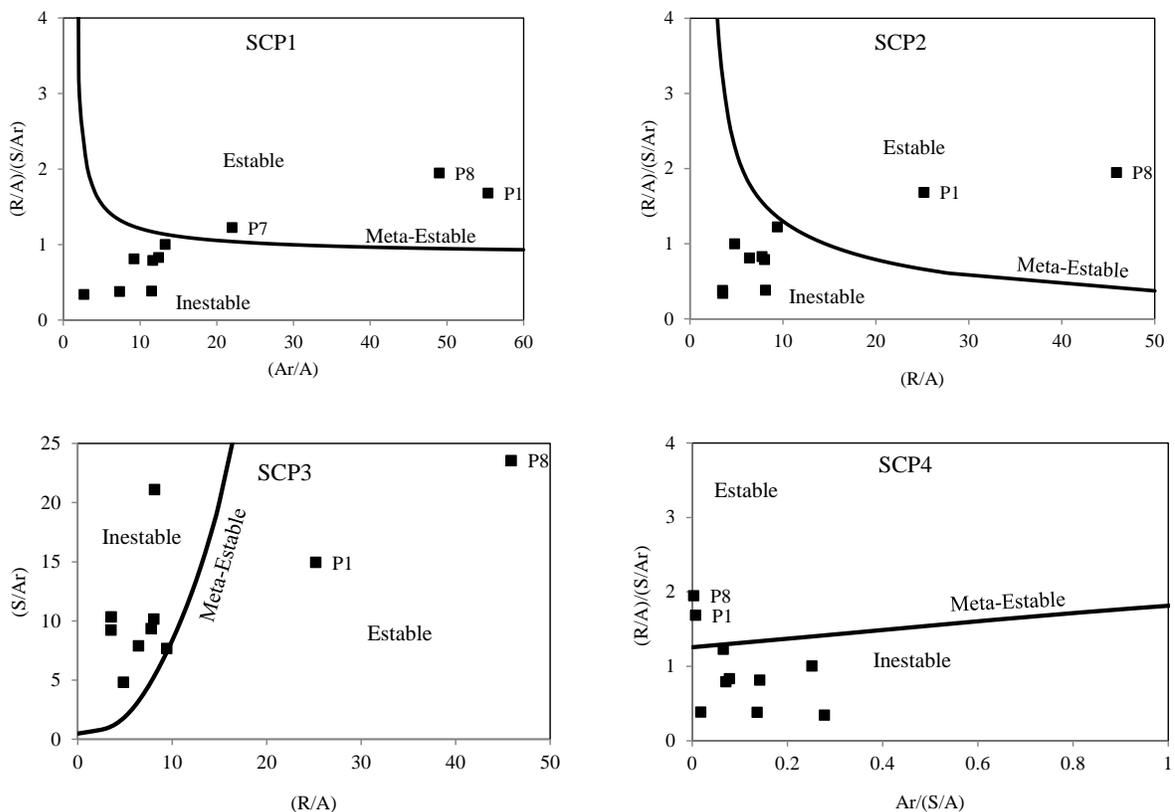


Figura 8. Gráficos del criterio Stability Cross Plot aplicado a 10 petróleos crudos brasileños<sup>[57]</sup>

Tabla 8. Comparación de resultados obtenidos con los distintos métodos basados en el análisis SARA<sup>[57]</sup>

Muestra	ACC	SCP	IIC	CES	Promedio
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	Meta-Estable	Meta-Estable	Inestable	Inestable	Meta-Estable
P8	Estable	Estable	Inestable	Estable	Estable
P9	Inestable	Inestable	Inestable	Inestable	Inestable
P10	Meta-Estable	Meta-Estable	Inestable	Inestable	Meta-Estable

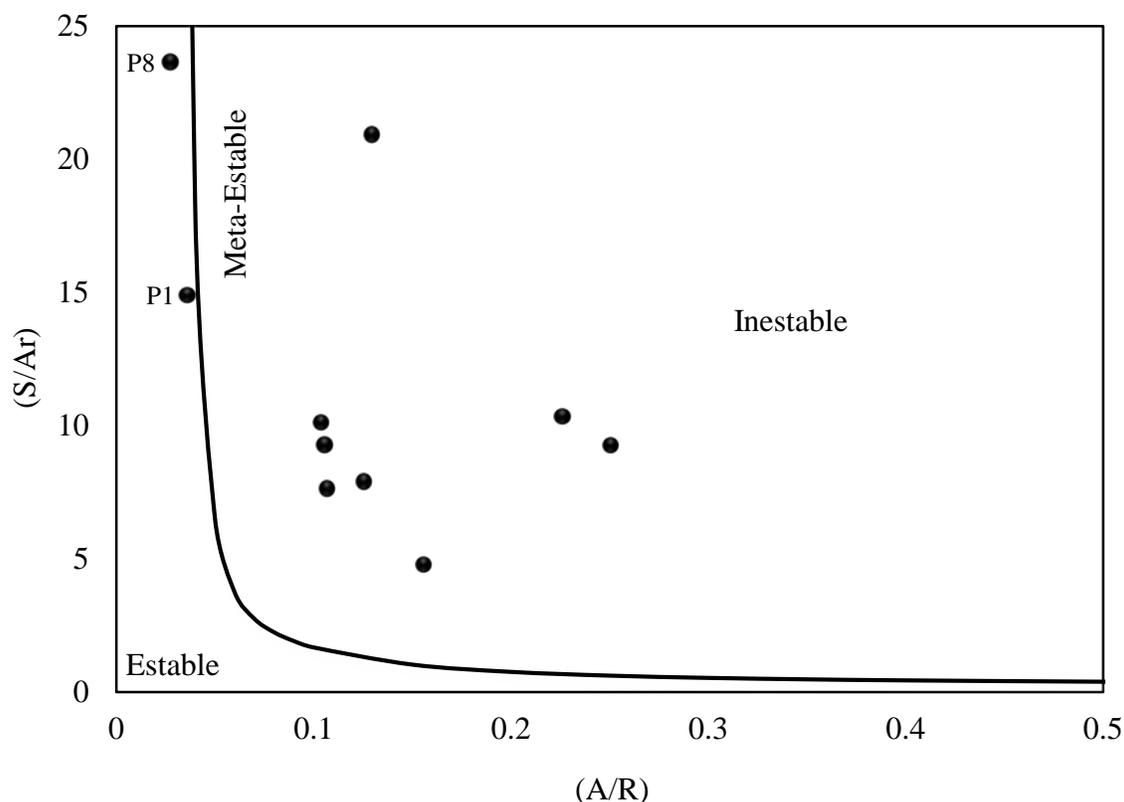


Figura 9. Criterio de estabilidad de Stankiewicz para petróleos con los datos del análisis calculados en el punto de inicio de precipitación de asfaltenos

Rogel y col.<sup>[83]</sup> estudiaron 16 petróleos crudos procedentes de las cuencas oriental y occidental de Venezuela, de los cuales ocho son petróleos crudos estables y los ocho restantes son inestables. Los crudos inestables demostraron problemas operativos debido a la deposición de asfaltenos en el pozo, mientras que los crudos estables no mostraron problemas de deposición de asfaltenos durante todos sus años de producción. Los petróleos se destilaron a 220°C obteniéndose dos fracciones, la fracción de nafta ( $C_{13}^-$ ) y el residuo largo ( $C_{13}^+$ ).

La cantidad de hidrocarburos saturados y aromáticos presentes en la fracción de nafta aislada se determinó por cromatografía de gases y la composición SARA (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos) de la fracción  $C_{13}^+$  se determinó por cromatografía de capa fina (TLC-FID). La composición final del fraccionamiento SARA de los crudos estudiados se obtienen a partir de la combinación de ambos resultados y los valores se presentan en la Tabla 9.

Tabla 9. Propiedades de los petróleos crudos reportados por Rogel y col.<sup>[83]</sup>

Aceite crudo	Gravedad API	Saturados (% peso)	Aromáticos (% peso)	Resinas (% peso)	Asfaltenos (% peso)
Crudos inestables					
U2	22.4	43.21	35.3	16.68	4.99
U16	22.2	45.31	33.29	17.55	3.85
U94	25.7	49.43	37.62	8.61	4.43
U16L	26.8	49.68	37.78	9.28	3.34
U91	22.8	48.61	34.35	11.65	5.38
U98	25.6	48.83	37.4	9.51	4.26
U100	25.0	54.54	35.35	8.23	1.87
U103	26.3	55.41	36.77	6.89	0.94
Crudos estables					
S4	27.2	49.41	38.23	10.44	1.92
S29	18.3	39.62	38.71	16.83	4.93
S27	24.1	42.94	36.35	12.96	7.74
S24S	26.1	49.53	41.33	2.54	6.15
S23	26.7	51.79	29.93	15.83	2.46
S22	25.1	54.73	30.41	12.78	2.08
S20	16.3	32.45	41.5	21.12	4.93
S277	14.0	26.13	45.3	22.57	6.01

La estabilización de los asfaltenos se evaluó mediante la determinación del punto de inicio de floculación con experimentos de titulación, observando que para el residuo largo recombinado son generalmente más bajos que los de las muestras originales, lo que sugiere un carácter irreversible del proceso; esta irreversibilidad se observa particularmente para los crudos que se consideran estables. Los crudos estables se caracterizan por poseer asfaltenos con menor densidad y menor aromaticidad, en comparación con los asfaltenos de crudos inestables. Sus resinas muestran una mayor actividad estabilizadora que los de los crudos inestables, y sus maltenos también exhiben mayor efectividad de estabilización de los asfaltenos. El punto de



inicio de floculación de aceites crudos estables es mayor que el de los aceites inestables en petróleos con el mismo contenido de asfaltenos.

A partir del análisis SARA proporcionada por Rogel y col.<sup>[83]</sup> se calcula el IIC, IEC, ACC, CES y SCP. Los valores se resumen en la Tabla 9. Se observa que para los aceites crudos inestables, el IIC, IEC y CES predicen correctamente la inestabilidad de los petróleos. Por otra parte, el ACC y SCP, determinan al crudo U103 como estable debido a su contenido bajo de asfaltenos (0.94% en peso) y un contenido alto de resinas y aromáticos (6.89 y 36.77% en peso, respectivamente). Sin embargo, la experiencia operacional define este petróleo en forma inestable. El mismo caso se observa para el petróleo crudo U100 que tiene de asfaltenos, resinas y compuestos aromáticos contenidos de 1.87, 8.23, y 35.35% en peso, respectivamente. La experiencia operacional establece que los crudos S27 y S245 son estables. Sin embargo, todos los índices calculados clasifican a estos crudos como inestable debido al bajo contenido de resinas. Se observa que en la mayoría de los casos, los aceites crudos inestables se predicen correctamente. Al comparar la predicción promedio frente a la experiencia operativa de los crudos estables, cinco aceites crudos se clasifican como inestables mientras que son operacionalmente estables mediante lo cual se podría afirmar que la inestabilidad se predice mejor que la estabilidad.

La representación gráfica del análisis SARA se muestra en la Figura 10.

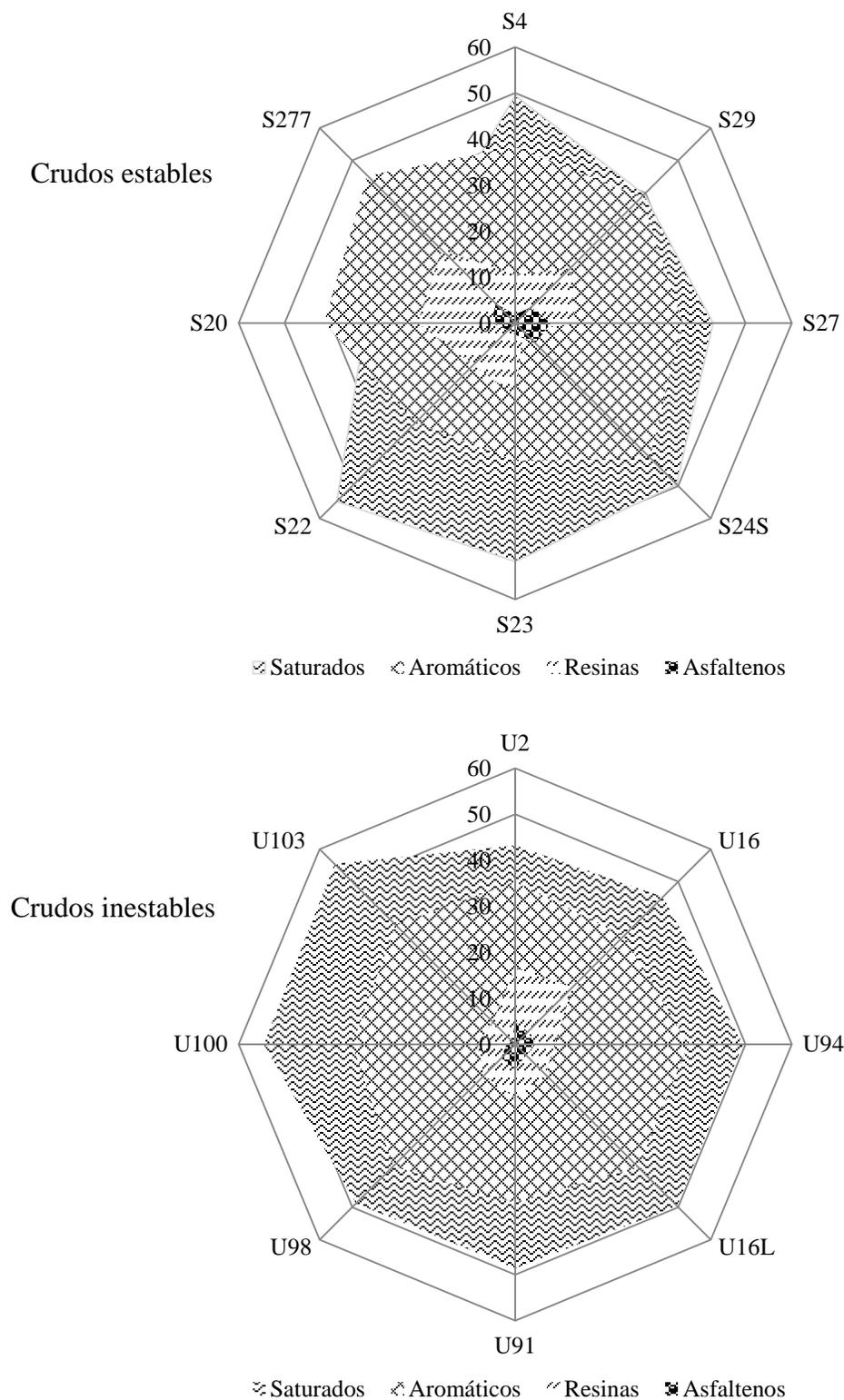


Figura 10. Análisis SARA de crudos venezolanos caracterizados como estables e inestables



## 1.6. Comentarios

Las diferentes fracciones del análisis SARA indican que la estabilidad de asfaltenos en el petróleo es un fenómeno que depende de varias relaciones entre estos parámetros y no se puede asociar a uno de ellos exclusivamente.

Las correlaciones encontradas en la literatura no son adecuadas de manera individual para definir los límites de la estabilidad de los asfaltenos en los petróleos crudos.

Los métodos que se basan en una o dos relaciones de estos parámetros como el *IIC* y *CES* presentan los resultados menos satisfactorios. El *ACC* y el *SCP* presentan predicciones más aceptables sobre la estabilidad de los asfaltenos en los petróleos.

El punto de inicio de precipitación de asfaltenos de los crudos mediante la adición de n-heptano no se debe utilizar como un parámetro exclusivo de estabilidad.

Los modelos reportados muestran como principal limitación la imposibilidad de aplicación para petróleos a los que no es posible determinar el punto de inicio de precipitación de asfaltenos por la adición de n-heptano; estos son, crudos con contenido bajo de asfaltenos ( $\leq 0.50$  % peso) y contenido alto de saturados.

En general, los parámetros típicos aplicados a la predicción de la estabilidad de los petróleos muestran efectividad baja, lo cual implica que carecen de elementos para representar este fenómeno y es necesario realizar más estudios para mejorar estos modelos o desarrollar otros más efectivos.

## 2 Capítulo II Parte Experimental

### 2.1 Materiales y reactivos

Los crudos considerados en este estudio provienen de distintas regiones de producción de PEMEX (región norte, sur, marina noreste y marina suroeste).

### 2.2 Fraccionamiento SARA de los aceites crudos

La separación de los componentes del petróleo o residuos se basa mayormente en sus propiedades de solubilidad en diferentes disolventes. La Figura 11 muestra el fraccionamiento del petróleo usando primeramente n-heptano, que genera dos fracciones, los insolubles que corresponden a los asfaltenos y los solubles que corresponden a los maltenos.<sup>[84]</sup>

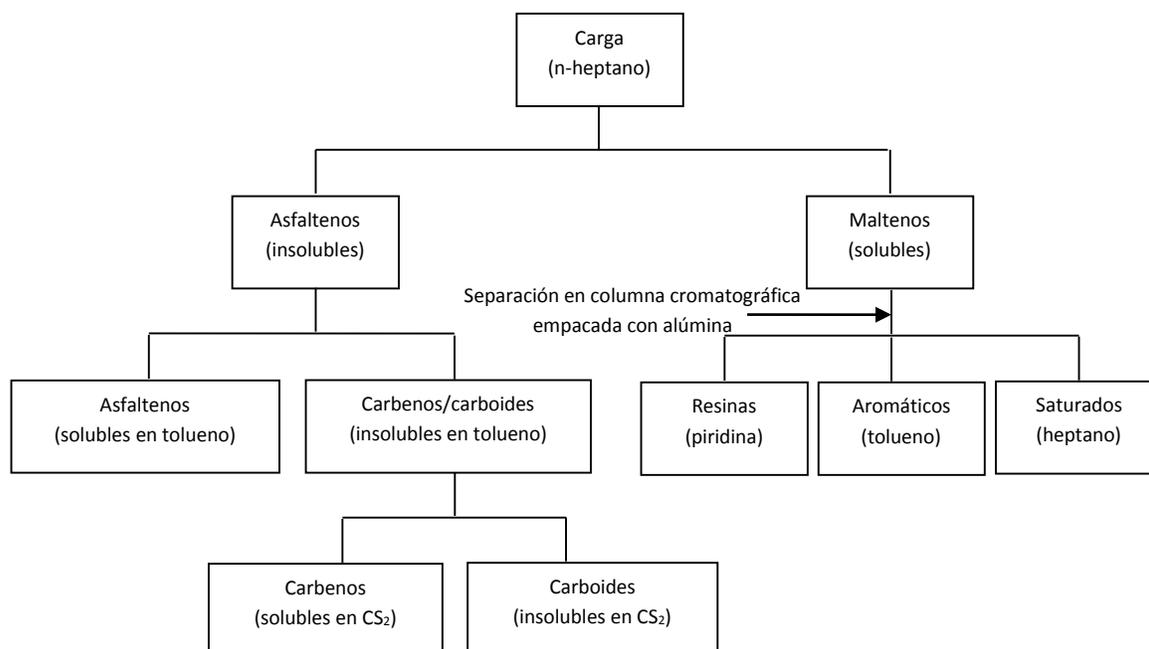


Figura 11. Fraccionamiento del petróleo en sus diferentes componentes<sup>[84]</sup>

Posteriormente, si se adiciona tolueno a los asfaltenos, se pueden obtener dos fracciones más, una que corresponde propiamente a los asfaltenos (fracción soluble) y otra a los carbenos y carboides (fracción insoluble). La fracción insoluble puede finalmente separarse usando disulfuro de carbono para separar los carbenos (solubles) de los carboides (insolubles). Tanto carbenos como carboides son considerados como precursores de coque debido a su gran número de estructuras condensadas.



Adicionalmente, si la fracción soluble en n-heptano (maltenos) se hace pasar a través de una columna cromatográfica empacada con alúmina, se pueden obtener otras fracciones al utilizar diferentes disolventes como eluyentes. Así por ejemplo, los saturados se obtienen al adicionar n-heptano, los aromáticos se separan al adicionar tolueno y las resinas al agregar piridina.

### 2.3 Métodos ASTM empleados en la caracterización de los aceites crudos

ASTM D-70-03, Density of Semi-Solid Bituminous Materials (Pycnometer Method). ASTM Committee on Standards, Philadelphia.

ASTM D-97-05a, Pour Point of Petroleum Products (Pour Point of Crude Oils). ASTM Committee on Standards, Philadelphia.

ASTM D-189-05, Conradson Carbon Residue of Petroleum Products. ASTM Committee on Standards, Philadelphia.

ASTM D-445-09, 2010. Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids. ASTM Committee on Standards, Philadelphia.

ASTM D-664-06, Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration. ASTM Committee on Standards, Philadelphia.

ASTM D-1298-05, Density, Relative Density (Specific Gravity), or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method, ASTM Committee on Standards, Philadelphia

ASTM D2007-03, 2008. Standard Test Method for Characteristic Groups in Rubber Extender and Processing Oils and Other Petroleum-Derived Oils by the Clay-Gel Absorption Chromatographic Method. ASTM Committee on Standards, Philadelphia.

ASTM D-3230-04, Salts in Crude Oil (Electrometric Method). ASTM Committee on Standards, Philadelphia.

ASTM D-3279-01, n-Heptane Insolubles. ASTM Committee on Standards, Philadelphia.

ASTM D-4294-03, Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy-Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry. ASTM Committee on Standards, Philadelphia.

UOP-46, Paraffin Wax Content of Petroleum Oils and Asphalts

UOP-375, Calculation of K UOP Characterization Factor and Estimation of Molecular Weight of Petroleum Oil.

## 2.4 Equipos empleados en la medición de propiedades físicas y químicas de los aceites crudos

### a) Medición de la gravedad API

Para la conversión de volúmenes medidos a volúmenes o masas, o ambos, a las temperaturas de referencia estándar es necesaria una determinación precisa de la densidad, densidad relativa (gravedad específica), o la gravedad API del petróleo y sus productos. Este método de prueba es adecuado para la determinación de la gravedad API de líquidos transparentes de viscosidad baja. También se puede utilizar para líquidos viscosos permitiendo el tiempo suficiente para que el hidrómetro alcance el equilibrio, y para líquidos opacos mediante el empleo de una corrección adecuada del menisco.

Se vierte la muestra de aceite en una probeta y se introduce un termómetro para conocer la temperatura a la cual se encuentra el crudo. Se introduce el densímetro en el crudo permitiendo que flote libremente hasta que alcance el equilibrio, en este punto se lee en la escala graduada la densidad relativa, tal y como se muestra en la Figura 12.

Ya que se tiene la densidad relativa a una temperatura dada, se corrige mediante el uso de tablas para obtener la densidad relativa a 60 °F (temperatura a la cual se mide la gravedad API).



Figura 12. Medición de la densidad

Para determinar el peso específico de los crudos pesados se utilizó el método del picnómetro, este método cubre la determinación de la gravedad específica y densidad de materiales semi-sólidos bituminosos y asfaltos por medio de un picnómetro de vidrio con las dimensiones que

se muestran en la Figura 13, que pueden variar dependiendo del tipo de picnómetro, ya que estos pueden ser de forma cónica o cilíndrica.

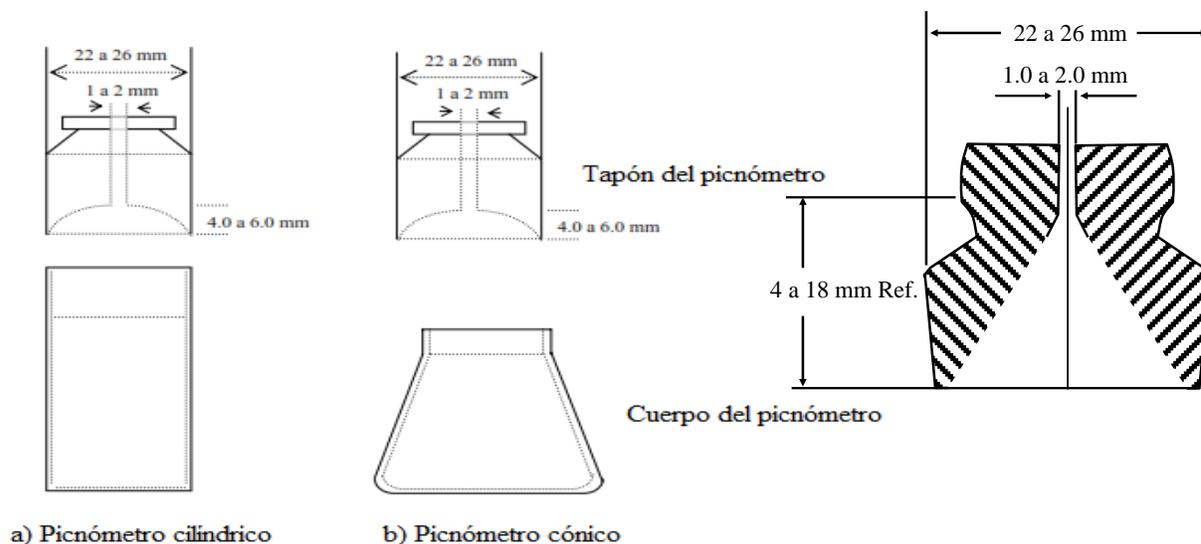


Figura 13. Tipos de picnómetros, a) cilíndrico, b) cónico

El picnómetro se limpió, se secó y se pesó (masa A). Se llenó con agua destilada y se le colocó su tapa suavemente, se colocó en un baño de agua a la temperatura de 20°C durante 30 minutos, se secó el picnómetro y se volvió a pesar (masa B). Se llenaron  $\frac{3}{4}$  partes de su capacidad, se dejó enfriar a temperatura ambiente durante 40 minutos y se pesó con su tapón (masa C). El volumen restante del picnómetro se llenó con agua destilada y se le colocó el tapón, posteriormente se puso en un baño con agua que se mantuvo a 20°C durante 30 minutos después de los cuales se secó y se pesó (masa D).

El peso específico de la muestra se calculó a partir de su masa y de la masa del agua desplazada por la muestra del picnómetro lleno, a partir de la siguiente ecuación:

$$\text{Peso específico} = (C - A) / [(B - A) - (D - C)] \quad (12)$$

Donde:

A= Masa del picnómetro vacío más tapón

B= Masa del picnómetro lleno con agua

C= Masa del picnómetro lleno parcialmente con la muestra

D= Masa del picnómetro con la muestra y agua

### b) *Medición de la viscosidad*

El valor de viscosidad de cada uno de los crudos, así como el de las mezclas se realizó por medio de un viscosímetro de la marca Anton Par, modelo SVM 3000 Stabinger. En la Figura 14 se muestra el viscosímetro que mide la viscosidad cinemática, viscosidad dinámica y la densidad de aceites y combustibles de acuerdo con ASTM D7042 y proporciona resultados de medición que son equivalentes a la norma ISO 3104 ó ASTM D445. El principio de medición del viscosímetro Stabinger con termostato Peltier permite medir densidad y la viscosidad a distintas temperaturas con un solo sistema.



Figura 14. Viscosímetro SVM 3000 Stabinger

### c) *Medición del contenido de azufre*

Para determinar el contenido de azufre en las muestras de crudo, así como el de las mezclas realizadas, se utilizó un equipo marca Horiba, modelo SLFA 2100 mostrado en la Figura 15, el cual funciona utilizando la técnica de fluorescencia de rayos X bajo el método ASTM D-4294, se encuentra entre un intervalo de medición especificado por el fabricante de 0 a 9.99 % peso de azufre.

El volumen de muestra líquida utilizada es de 10 mL, que previamente es homogeneizada. La muestra se coloca en una celda porta muestra como la mostrada en la Figura 16, posteriormente se coloca una membrana de plástico y se ajusta con el aro del porta muestra. Se introduce en el compartimiento del equipo, se identifica la muestra y se inicia el análisis. El equipo hace tres análisis automáticamente y obtiene un promedio del porcentaje de azufre contenido en la muestra.

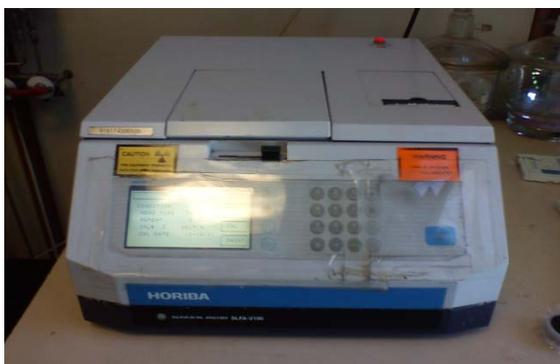


Figura 15. Medición del contenido de azufre (sulfur-in-oil analyzer SLFA-2100)

Se toma un porta muestra y se le agrega el crudo hasta llegar a  $\frac{3}{4}$  de su capacidad. Se coloca la membrana sobre el porta muestra y se sujeta con un aro de plástico del porta muestra.



Figura 16. Porta muestra

#### d) *Medición del contenido de metales (níquel y vanadio)*

Se toma una muestra de crudo y se pesa (1-5 g) en una cápsula de porcelana. Se quema a fuego directo para quitar todo compuesto volátil. Se calcina a 550 °C durante 4-5 h en un horno (Barnstead/Thermolyne modelo 30400) y se deja enfriar durante 16 h.

Se lavan las paredes de la cápsula de porcelana para diluir los sólidos con 5 mL de HNO<sub>3</sub> (69.1% de pureza) y 5 mL de HCl (37% de pureza) calentando la solución hasta el punto de ebullición.

Se trasvasa a un matraz de 100 mL y se afora con una solución de HNO<sub>3</sub> al 2% volumen con una solución buffer de aluminio y potasio (70 g de nitrato de aluminio y 0.38 g de cloruro de potasio aforados a 1 litro con una solución de HNO<sub>3</sub> al 2%).

Se pasa la muestra al espectrofotómetro de absorción atómica (Termo modelo Solar AA, Figura 17) identificando la muestra. Se registra el peso de la muestra y la razón de dilución seleccionando el metal a analizar. Posteriormente, se enciende la flama del equipo.



Figura 17. Espectrofotómetro de absorción atómica (Termo modelo Solar AA)

Primero se introduce agua desionizada, luego se introduce una solución de  $\text{HNO}_3$  al 2% (solución blanco). Se calibra el equipo con las soluciones estándar del metal seleccionado y por último se realiza el análisis. La computadora reporta los resultados de la concentración del metal en ppm.

#### e) *Destilación True Boiling Point (TBP)*

Este método de ensayo detalla los procedimientos para la producción de gas licuado, fracciones de destilado y residuo de calidad normalizada sobre la cual se pueden obtener datos analíticos y la determinación de los rendimientos de las fracciones anteriores tanto en masa como en volumen. Se obtiene un gráfico de temperatura contra porcentaje de masa destilada. Esta curva de destilación corresponde a una técnica de laboratorio, que se define en 15/5 (columna de 15 platos teóricos, 5: 1 relación de reflujo) o TBP (verdadero punto de ebullición).

Mediante el uso de esta técnica se obtuvo la fracción 1 en el intervalo de ebullición de 250-275°C y la fracción 2 en el intervalo de ebullición de 390-415°C. A estas fracciones se les determinó la gravedad específica y la viscosidad para obtener el factor de caracterización  $K_{uop}$  de cada fracción.



### 3 Capítulo III Resultados y discusión

#### 3.1 Caracterización de los aceites crudos

Usando las distintas normas ASTM-D se realizó la caracterización de las muestras de crudos y los resultados de sus propiedades físicas y químicas se presentan en la Tabla 9.

Tabla 9. Propiedades de los crudos analizados

Propiedad	C52	C37	C34	C32	C29	C24	C16	C10
Gravedad específica @ 60/60°F	0.7727	0.8388	0.8568	0.8608	0.8794	0.9059	0.9590	1.0028
Gravedad API	51.62	37.19	33.65	32.88	29.41	24.69	16.05	9.60
Viscosidad, cSt @ 15.6 °C	1.67	6.29	28.88	21.37	37.03	172.93	8,727	291,524
21.1 °C	1.55	5.52	20.38	15.54	28.65	136.54	5,101	157,200
25.0 °C	1.47	5.06	16.28	12.651	24.17	116.52	3,293	104,027
Carbón Conradson, % peso	0.30	2.36	5.68	5.88	7.09	10.05	15.58	24.30
Azufre total, % peso	0.140	0.931	1.099	2.299	2.252	2.469	4.666	4.540
Factor de caracterización, Kuop	12.23	12.02	12.11	11.96	11.94	11.93	11.63	11.40
Temperatura de escurrimiento, °C	<-45	<-45	-9	-21	-33	-33	-39	24
Contenido de sal, lb/1000 Bl	8.44	18.5	>150	9.33	11.13	26.00	16.00	>150
Acidez, mg KOH/g	0.09	0.47	0.39	0.20	0.27	0.16	0.25	3.61
Parafinas, % peso	0.95	0.95	1.94	2.96	3.05	3.21	4.05	6.51
Níquel, mg/kg (ppm)	0.30	3.54	17.03	16.99	24.60	46.62	85.43	89.61
Vanadio, mg/kg (ppm)	0.25	16.75	23.60	66.02	85.78	131.65	369.11	442.63
Sedimentos por extracción, % peso	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.43	0.27	0.04
Saturados (S), % peso	59.65	31.85	50.89	19.23	26.14	27.80	10.48	9.39
Aromáticos (Ar), % peso	3.35	54.08	21.95	42.02	41.23	36.75	9.00	31.97
Resinas (R), % peso	36.95	13.14	24.24	36.35	28.71	27.82	64.08	35.20
Asfaltenos (A), % peso	0.03	0.91	2.90	2.40	3.91	7.20	16.17	23.40

Los crudos están en orden de acuerdo a la gravedad API de mayor a menor, siendo la menor de 9.60°API de la muestra de crudo nombrada como C10 (crudo más pesado) y la gravedad API mayor que es de 51.62 °API de la muestra de crudo nombrada como C52 (crudo más ligero). Se observa que entre más pesado es el crudo menor es su gravedad API, mayor su viscosidad y posee mayor contenido de impurezas (azufre, carbón Conradson, metales, insolubles en nC<sub>7</sub>).

En el almacenamiento y/o manejo de los crudos se toman en cuenta varios parámetros tales como: la viscosidad que indica la movilidad relativa de los diferentes crudos y sobre esta propiedad la temperatura tiene un marcado efecto. Los insolubles en nC<sub>7</sub> en los aceites crudos



indican la presencia de hidrocarburos más pesados. Un contenido mayor de carbón Conradson en el crudo indica una mayor formación de coque. La acidez es un indicativo de las propiedades corrosivas de los crudos. El agua, la sal y los sedimentos causan comportamiento irregular en la destilación y provocan el bloqueo y el ensuciamiento de los intercambiadores de calor y dan lugar a la corrosión. El contenido de parafinas es una medida de la cantidad de deposición de ceras en líneas e instalaciones de tratamiento y almacenaje. Todos estos inconvenientes obligan a una clasificación de los aceites crudos en la que los aceites más limpios y con menor contenido de impurezas son los más convenientes de refinar.

### 3.1.1 Clasificación de los crudos de acuerdo a gravedad API

En la Tabla 10 se presenta clasificación de los aceites crudos con base en su gravedad API.

Tabla 10. Clasificación de los crudos analizados

Crudo	Gravedad API	Tipo de crudo
C52	51.62	Súper ligero
C37	37.19	Súper ligero
C34	33.65	Ligero
C32	32.88	Ligero
C29	29.41	Ligero
C24	24.70	Pesado
C16	16.05	Pesado
C10	9.60	Pesado

De la Tabla 10 se observa que los aceites crudos C52 y C37 son crudos del tipo súper ligero porque su gravedad API es mayor o igual a 37 °API. Los C34, C32 y C29 son del tipo ligero, cuyas gravedades API están dentro del intervalo de 27 a 37°API y los crudos C24, C16 y C10 son del tipo pesado, porque presentan una gravedad API menor a 21.

### 3.1.2 Determinación de la naturaleza química de los aceites crudos

La clasificación por su naturaleza química de los crudos estudiados se presenta en la Tabla 11, con base en la gravedad específica y el factor de caracterización de las fracciones 1 y 2 recuperadas por destilación TBP con intervalos de ebullición de 250-275°C y 390-415°C, respectivamente.

Tabla 11. Naturaleza química de los crudos analizados

Crudo	Gravedad específica @ 60/60 °F		Factor de caracterización, $K_{uop}$		Clasificación	
	Fracción 1	Fracción 2	Fracción 1	Fracción 2	Fracción 1	Fracción 2
C52	0.8200	0.8636	12.17	12.21	Parafínico	Parafínico
C37	0.8236	0.8963	11.80	11.80	Intermedio	Intermedio
C34	0.8308	0.8921	11.71	11.91	Intermedio	Intermedio
C32	0.8340	0.9050	11.83	11.71	Intermedio	Intermedio
C29	0.8446	0.9074	11.80	11.72	Intermedio	Intermedio
C24	0.8290	0.9050	11.80	11.70	Intermedio	Intermedio
C16	0.8460	0.9237	11.60	11.47	Intermedio	Intermedio
C10	0.8490	0.9443	11.46	11.32	Nafténico	Nafténico

De los resultados presentados en las Tablas 10 y 11, se observa que los crudos C52 y C37 son del tipo súper ligero pero el C52 tiene naturaleza química parafínica y el C37 naturaleza química intermedia, los crudos C34, C32 y C29 son del tipo ligero y de naturaleza química intermedia, los crudos C24 y C16 son del tipo pesado pero el C24 tiene naturaleza química intermedia y el crudo C10 naturaleza química nafténica.

### 3.2 Evaluación de la estabilidad de los aceites crudos seleccionados mediante métodos basados en el análisis SARA

Los resultados obtenidos del análisis SARA de los aceites crudos C52, C37, C34, C32, C29, C24, C16 y C10 se presentan en la Tabla 12.

De los resultados mostrados en la Tabla 12, se aprecia que el contenido de asfaltenos más alto corresponde a las muestras C10 y C16. La fracción de asfaltenos es la única que muestra una



correspondencia con respecto a los grados API de los crudos, es decir, que mientras más pesado es el crudo mayor es su contenido de asfaltenos. En el caso del contenido de saturados, esta fracción es mayor en los crudos más ligeros. Con esta información se tiene conocimiento de la composición de las fracciones pero no se puede establecer el comportamiento de la muestra en referencia a la estabilidad de asfaltenos.

Tabla 12. Análisis SARA de crudos

Crudos	Saturados (S) % peso	Aromáticos (Ar) % peso	Resinas (R) % peso	Asfaltenos (A) % peso	Inorgánicos % peso
C52	59.65	3.35	36.95	0.03	0.02
C37	31.85	54.08	13.14	0.91	0.02
C34	50.89	21.95	24.24	2.90	0.02
C32	19.23	42.02	36.35	2.40	0.01
C29	26.14	41.23	28.71	3.91	0.01
C24	27.80	36.75	27.82	7.20	0.43
C16	10.48	9.00	64.08	16.17	0.27
C10	9.39	31.97	35.20	23.40	0.04

Con respecto al contenido de resinas y aromáticos no se observa una tendencia clara de acuerdo a su gravedad API ya que los crudos provienen de campos petroleros diferentes.

### 3.2.1 Índice de inestabilidad coloidal (*IIC*) e Índice de estabilidad coloidal (*IEC*)

La Tabla 13 presenta el valor obtenido de *IIC* e *IEC*, que se calculó con la relación masa de la suma de (S+A) entre la suma de (R+Ar) de los crudos estudiados. Mediante el concepto de *IIC* se determina el estado coloidal de cada uno de los crudos analizados, ya que entre más elevado es este índice peor es su estabilidad coloidal. De acuerdo a esto, el crudo más estable es el C32 y el menos estable es el C24. Este índice caracteriza al C52 y C34 como crudos inestables.

Tabla 13. Resultados del *IIC* calculado con la ecuación (1)

Crudo	(S+A)	(R+Ar)	<i>IIC</i>	Clasificación	<i>IEC</i>	Clasificación
C52	59.7	40.3	1.48	Inestable	0.78	Estable
C37	32.8	67.2	0.49	Estable	0.35	Estable
C34	53.8	46.2	1.16	Inestable	1.05	Inestable
C32	21.6	78.4	0.28	Estable	0.19	Estable
C29	30.1	69.9	0.43	Estable	0.31	Estable
C24	35.0	64.6	0.54	Estable	0.43	Estable
C16	26.7	73.1	0.36	Estable	0.34	Estable
C10	32.8	67.2	0.49	Estable	0.61	Estable

El *IIC* también se puede representar gráficamente como se muestra en la Figura 18. Esta gráfica permite una mejor visualización de la naturaleza de los crudos. Se observa que la mayoría de los crudos estudiados se ubican dentro de la zona de estabilidad. Los menos estables son los que se encuentran en la parte superior de la curva, que son los que se acercan a la línea que divide la zona estable de la zona meta-estable y claramente se muestra que el C52 y C34 se encuentran en la zona de crudos inestables.

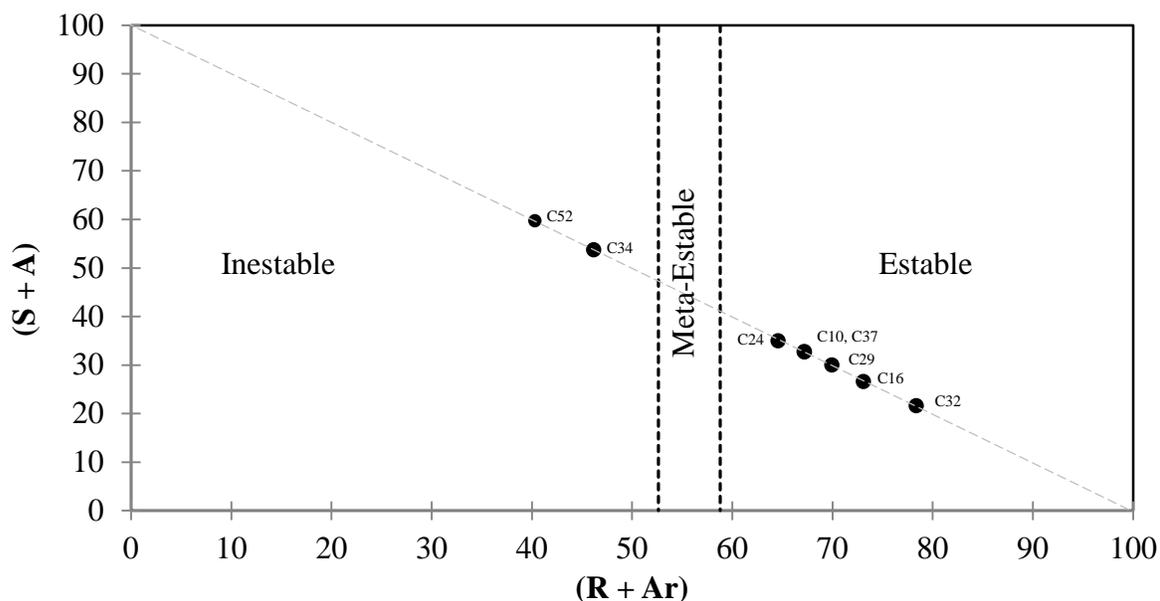


Figura 18. Representación gráfica del índice de inestabilidad coloidal de los crudos

### 3.2.2 Criterio de estabilidad de Stankiewicz (CES)

En la Tabla 14 se muestran las relaciones que utiliza el criterio de estabilidad de Stankiewicz.

Tabla 14. Relaciones del criterio de estabilidad de Stankiewicz

Crudos	(Saturados/Aromáticos)	(Asfaltenos/Resinas)
C52	17.806	0.001
C37	0.589	0.069
C34	2.318	0.120
C32	0.458	0.066
C29	0.634	0.136
C24	0.756	0.259
C16	1.164	0.252
C10	0.294	0.665

La gráfica del criterio de Stankiewicz se muestra en la Figura 19. Las dos relaciones mostradas en la Tabla 14, (S/Ar) y (A/R), se utilizan para ubicar la zona de estabilidad.

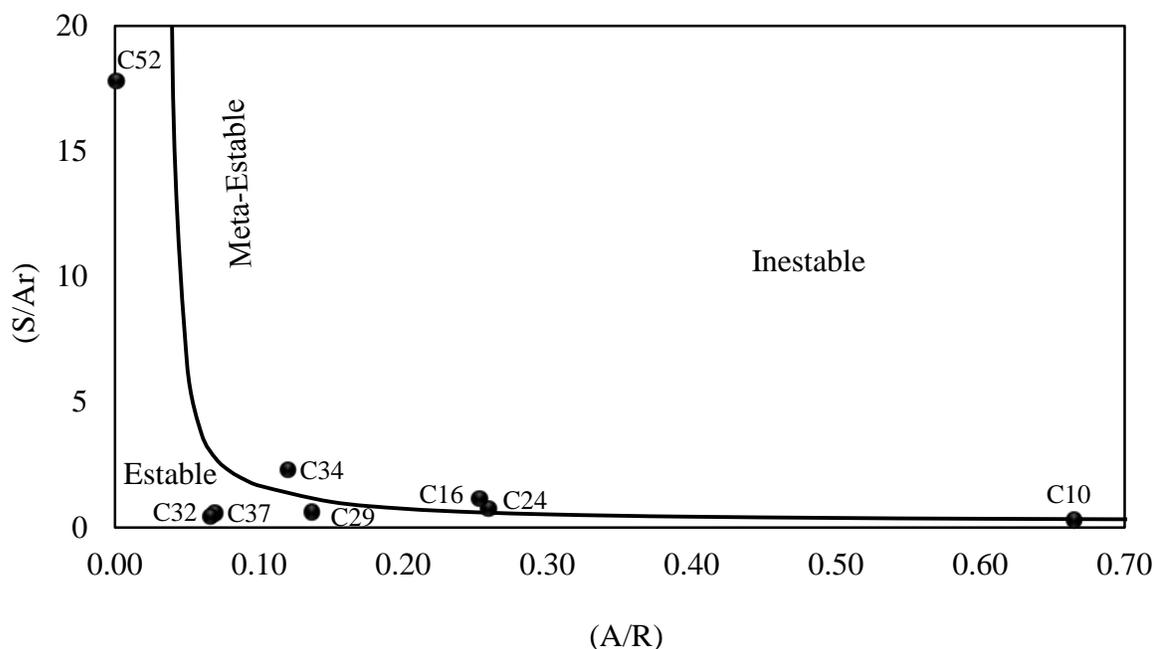


Figura 19. Gráfica del criterio de Stankiewicz



Se aprecia que el crudo más estable es el C32 por ser el más alejado de curva y el crudo C34 sería el más inestable, mientras que los crudos C10 y C24 tienen carácter meta-estable.

### 3.2.3 Criterio de estabilidad de Sepúlveda (Análisis Cualitativo-Cuantitativo, ACC)

En este criterio de estabilidad es necesario calcular las 6 relaciones que se muestran en la Tabla 15, las cuales se obtuvieron con los resultados del análisis SARA de los crudos.

Tabla 15. Relaciones para el criterio de Sepúlveda (ACC)

Crudo	R/A	S/A	Ar/A	$(R*Ar)/(S*A)$	Ar/(S/A)	S/(Ar*A)
C52	1231.67	1988.33	111.67	69.17	0.00	593.53
C37	14.44	35.00	59.43	24.52	1.55	0.65
C34	8.36	17.55	7.57	3.61	1.25	0.80
C32	15.15	8.01	17.51	33.10	5.24	0.19
C29	7.34	6.69	10.54	11.58	6.17	0.16
C24	3.86	3.86	5.10	5.11	9.52	0.11
C16	3.96	0.65	0.56	3.40	13.89	0.07
C10	1.50	0.40	1.37	5.12	79.67	0.01

Con estas relaciones se elaboraron las gráficas de la Figura 20. El crudo C52 al presentar un contenido muy pequeño (0.03 % peso) de asfaltenos ocasiona que el valor de algunas relaciones sean muy grandes o muy pequeñas por lo que los resultados de las relaciones obtenidas del crudo C52 no fueron considerados para los cálculos. El siguiente paso consiste en determinar los valores máximos de cada relación. Por ejemplo, para la relación R/A, dicho valor corresponde al crudo C32 y es 15.15. El valor máximo depende de cada relación.

Posteriormente, se obtienen las divisiones entre las diferentes zonas, las cuales se indican como líneas horizontales en cada gráfica. Una línea indica la separación entre la zona estable y meta-estable y la otra indica la separación entre la zona meta-estable e inestable. Para obtener cada división, el valor máximo obtenido se divide entre dos y entre cuatro, de la siguiente manera:

- 1) División zona estable y zona meta-estable =  $(15.15/2)=7.571$
- 2) División zona meta-estable y zona inestable =  $(15.15/4)=3.79$

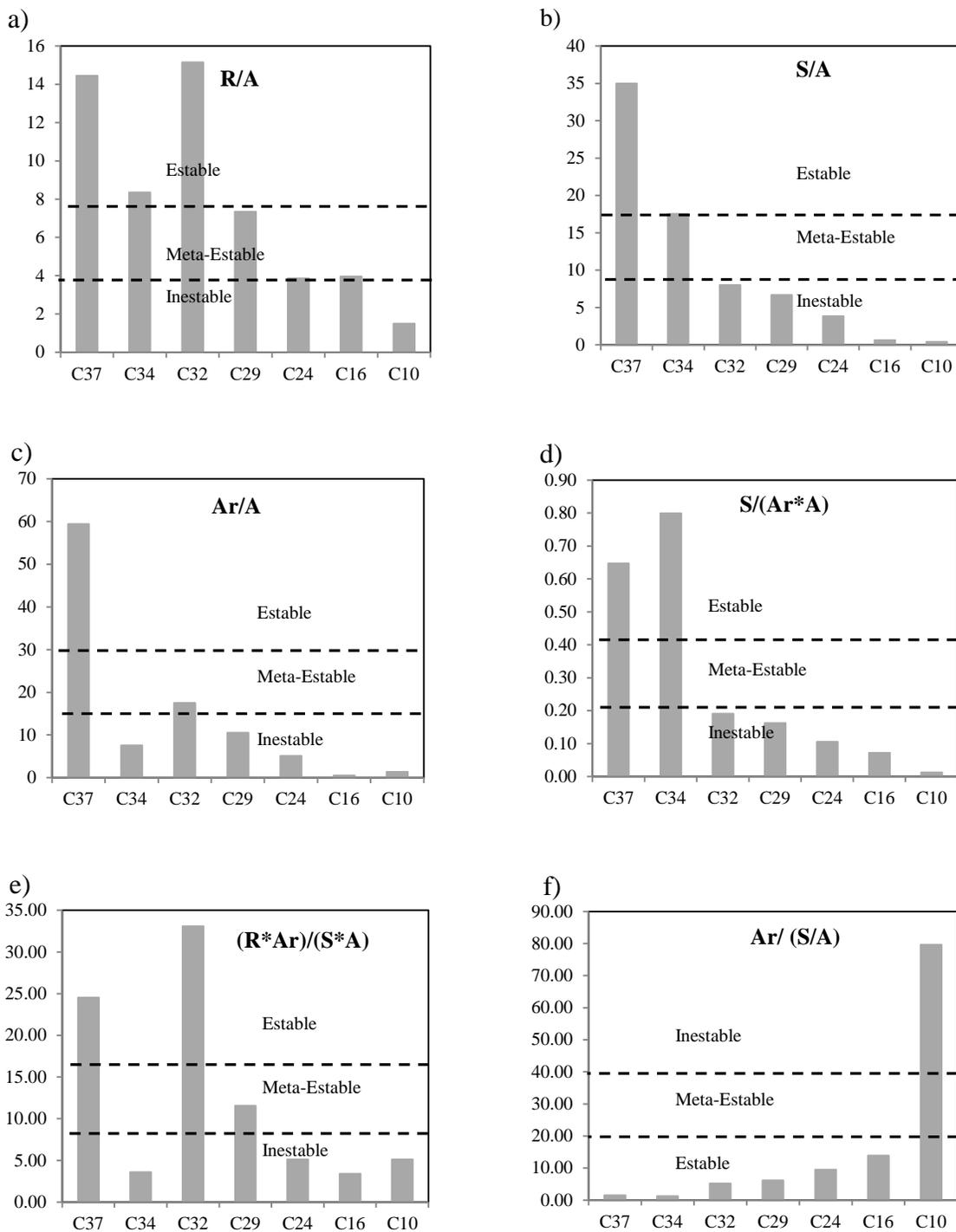


Figura 20. Gráficos del criterio de Sepúlveda (análisis cualitativo cuantitativo, ACC)



Estos valores son los que se grafican para cada relación. Los resultados para cada relación se resumen en la Tabla 16.

Tabla 16. Relaciones para obtener las líneas de frontera

Relación	Máximo	Medio	Un cuarto
R/A	15.15	7.57	3.79
S/A	35.00	17.50	8.75
Ar/A	59.43	29.71	14.86
Ar/(S/A)	79.67	39.83	19.92
(R*Ar)/(S*A)	33.10	16.55	8.27
S/(Ar*A)	0.80	0.40	0.20

Con estos valores para cada relación se determinan las tres zonas de estabilidad, a las cuales, según el método, se les asignan los valores siguientes:

Zona estable = 10

Zona meta-estable = 5

Zona inestable = 1

Para la relación [Ar/(S/A)], dado que su comportamiento difiere de los demás, se le asigna a la zona baja un valor de 10, a la zona media un valor de 5 y a la zona alta un valor de 1 (Figura 20 f).

A continuación se realiza la sumatoria de los valores determinados para cada relación. Por ejemplo, de la Figura 20 para el crudo C32, las relaciones R/A, Ar/(S/A) y (R\*Ar)/(S\*A), se ubican en la zona estable por lo que se les asigna un valor de 10, las relaciones S/A y S/(Ar\*A) están en la zona inestable por lo que se les asigna un valor de 1. La relación Ar/A se localiza en la zona meta-estable y les corresponde un valor de 5. Todos estos valores se suman y se obtiene así el valor de 37 para este crudo. Se sigue el mismo procedimiento para todas las muestras. Los resultados se resumen en la Tabla 17.

Para los crudos C52, C37, C34 y C32 se obtiene una sumatoria mayor que 30 indicando su estado estable, el único crudo inestable según este análisis cualitativo cuantitativo es el C10, ya que su sumatoria es de 6 y se ubica por debajo del límite que es de  $\sum T < 15$ . Los demás crudos (C29, C24 y C16) se encuentran en la zona meta-estable.

Tabla 17. Sumatoria total para identificar la estabilidad de muestras

Crudos	R/A	S/A	Ar/A	Ar/(S/A)	$\frac{(R*Ar)}{(S*A)}$	S/(Ar*A)	$\Sigma T$	Condición
C52	10	10	10	10	10	10	60	Estable
C37	10	10	10	10	10	10	60	Estable
C34	10	10	1	10	1	10	42	Estable
C32	10	1	5	10	10	1	37	Estable
C29	5	1	1	10	5	1	23	Meta-Estable
C24	5	1	1	10	1	1	19	Meta-Estable
C16	5	1	1	10	1	1	19	Meta-Estable
C10	1	1	1	1	1	1	6	Inestable

### 3.2.4 Criterio de estabilidad de Sepúlveda (Stability Cross Plot)

El método Stability Cross Plot (SCP) es aplicable a crudos cuyo análisis SARA sea conocido previamente, para una determinación de la estabilidad de asfaltenos. Las cuatro relaciones que constituyen el método Stability Cross Plot son:

SCP1: [(Resinas/Asfaltenos)/(Saturados /Aromáticos)] vs [Aromáticos/Asfaltenos]

SCP2: [(Resinas/Asfaltenos)/(Saturados /Aromáticos)] vs [Resinas/Asfaltenos]

SCP3: [Saturados /Aromáticos] vs [Resinas/Asfaltenos]

SCP4: [(Resinas/Asfaltenos)/(Saturados /Aromáticos)] vs [Aromáticos/(Saturados/Asfaltenos)]

Estos cuatro gráficos constituyen el método Stability Cross Plot (SCP) y se muestran en la Figura 21. Es necesario ver el comportamiento de cada una de las muestras en las cuatro gráficas para así obtener un único resultado que caracterice el estado de los asfaltenos presentes.

Observando el comportamiento de cada una de las muestras en las cuatro gráficas se observa que la mayoría de los crudos son estables y únicamente los aceites C16 y C10 son Meta-Estables.

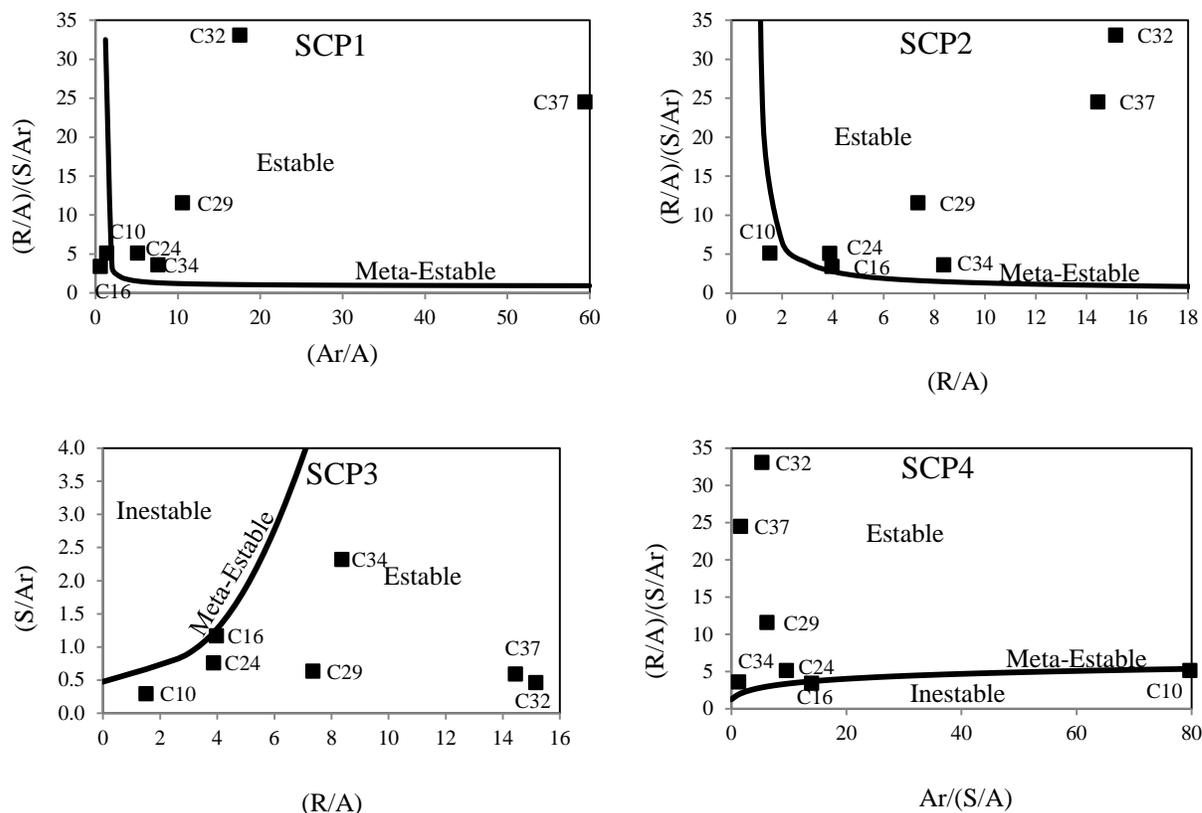


Figura 21. Gráficos del criterio de Sepúlveda (Stability Cross Plot)

El comportamiento de cada una de las muestras en las cuatro gráficas se presenta en la Tabla 18.

Tabla 18. Comportamiento de los crudos en los gráficos SCP

Crudos	SCP1	SCP2	SCP3	SCP4	Promedio
C52	Estable	Estable	Estable	Estable	Estable
C37	Estable	Estable	Estable	Estable	Estable
C34	Estable	Estable	Estable	Estable	Estable
C32	Estable	Estable	Estable	Estable	Estable
C29	Estable	Estable	Estable	Estable	Estable
C24	Estable	Estable	Estable	Estable	Estable
C16	Inestable	Meta-Estable	Meta-Estable	Meta-Estable	Meta-Estable
C10	Meta-Estable	Inestable	Estable	Meta-Estable	Meta-Estable

### 3.2.5 Comparación de resultados

Los resultados obtenidos con los diferentes métodos se compararon entre sí para comprobar la efectividad de cada criterio, los cuales se resumen en la Tabla 19.

De manera general, se aprecia que en promedio los crudos más estables son los crudos C37 y C32 (que son los crudos más ligeros), ya que los 5 métodos comparados coincidieron en la característica de estable. Los crudos con menor estabilidad son el C16 y el C10 ya que el promedio de los cuatro métodos comparados los caracterizan como meta-estables.

Tabla 19. Comparación de métodos

Crudo	<i>IIC</i>	<i>IEC</i>	<i>CES</i>	Sepúlveda <i>ACC</i>	Sepúlveda <i>SCP</i>	Promedio
C52	Inestable	Estable	Estable	Estable	Estable	Estable
C37	Estable	Estable	Estable	Estable	Estable	Estable
C34	Inestable	Inestable	Inestable	Estable	Estable	Inestable
C32	Estable	Estable	Estable	Estable	Estable	Estable
C29	Estable	Estable	Estable	Meta-Estable	Estable	Estable
C24	Estable	Estable	Meta-Estable	Meta-Estable	Estable	Estable
C16	Estable	Estable	Inestable	Meta-Estable	Meta-Estable	Meta-Estable
C10	Estable	Estable	Meta-Estable	Inestable	Meta-Estable	Meta-Estable

### 3.3 Evaluación de la estabilidad de los aceites crudos con técnicas experimentales

#### 3.3.1 Prueba de la mancha (ASTM-D 4740)

Adicionalmente a los análisis SARA, se efectuó la prueba de la mancha de los aceites crudos y los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 20.

Observando el tipo de mancha dejada por cada aceite sobre el papel filtro se determina que los crudos C52, C32, C29, C24, C16 y C10 son estables incluyendo el crudo C37 que presenta una mancha que de acuerdo con lo especificado en el método le correspondería el 2 como número de referencia (anillo interior definido de manera muy tenue), pero que es también estable. El crudo C34 presenta una mancha con número de referencia 3 que corresponde a un crudo con asfaltenos floculados y por lo tanto inestable.

Tabla 20. Prueba de la mancha (ASTM D-4740)

Crudos	Prueba de la Mancha	Condición	Crudos	Prueba de la Mancha	Condición
C52		Estable	C29		Estable
C37		Estable	C24		Estable
C34		Inestable	C16		Estable
C32		Estable	C10		Estable

### 3.3.2 Determinación de la estabilidad intrínseca (S value, ROFA)

Este método se utiliza para cuantificar la estabilidad intrínseca de los asfaltenos contenidos en muestras de hidrocarburos mediante un sistema óptico. Se cuantifica la estabilidad de asfaltenos en términos del estado de peptización de los asfaltenos (S-value), estabilidad intrínseca del hidrocarburo ( $S_o$ ) y el requerimiento de disolvente de asfaltenos peptizados ( $S_a$ ). Para el análisis de la estabilidad de una muestra se requiere preparar 3 diluciones en tolueno. Las tres diluciones se titulan automáticamente con n-heptano para detectar la precipitación de asfaltenos, con los que se calculan los parámetros de estabilidad; S,  $S_a$  y  $S_o$ .

Los parámetros S,  $S_a$  y  $S_o$  para los crudos C52, C37, C34, C32, C29, C24, C16 y C10 obtenidos mediante el equipo ROFA se presentan en la Tabla 21.

Tabla 21. Parámetros de estabilidad intrínseca

Crudos	S	Sa	So	Condición
C52	2.62	0.02	2.56	Estable
C37	2.70	0.84	0.44	Estable
C34	3.61	0.75	0.89	Estable
C32	3.90	0.79	0.81	Estable
C29	2.70	0.72	0.76	Estable
C24	3.65	0.76	0.88	Estable
C16	2.89	0.65	1.00	Estable
C10	3.22	0.69	1.00	Estable

El valor mínimo de S es 1.0 lo que indicaría que el crudo es inestable y cuyos asfaltenos pueden precipitar sin la adición de una parafina. Los valores más altos de S indican que es un crudo más estable, por lo que se puede aseverar mediante esta prueba que todos los crudos (C52, C37, C34, C32, C29, C24, C16 y C10) son estables.

### 3.3.3 Evaluación de estabilidad de los aceites crudos en columna estática.

Una de las pruebas que en forma simple permite conocer la estabilidad en mezclas de crudos, es la prueba de “estabilidad en columna estática”. En este caso, únicamente se probó la estabilidad de los crudos puros y aunque la estabilidad se podría evaluar con otras propiedades tales como el contenido de azufre, el contenido de metales o la viscosidad. Para este estudio, la propiedad que se analiza es el contenido de asfaltenos.

Para esta evaluación, una alícuota del crudo se traslada y se deja en reposo en la columna estática. Esta muestra se analiza con respecto a su contenido de asfaltenos y se deja en reposo por 7 días a una temperatura de 35°C y presión atmosférica (condiciones de operación típica de tanques de almacenamiento); posteriormente se recuperan y caracterizan las muestras de crudo tomadas de las partes superior, media e inferior de la columna.

De esta forma, se sometieron los crudos a la prueba de estabilidad en la columna estática y los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 22.



Tabla 22. Resultados obtenidos de la prueba en la columna estática

Crudos	Asfaltenos en el crudo base	Asfaltenos en el crudo del fondo de la columna después de reposo	Índice de separabilidad	Condición
C52	0.03	0.04	1.3333	Estable
C37	0.91	0.94	0.9681	Estable
C34	2.90	3.33	1.1482	Inestable
C32	2.40	2.42	0.9917	Estable
C29	3.91	3.94	0.9924	Estable
C24	8.72	8.45	1.0320	Estable
C16	16.17	16.44	0.9836	Estable
C10	23.40	23.31	1.0038	Estable

La estabilidad al almacenamiento de un producto se manifiesta cuando sus propiedades originales (tiempo cero de reposo) son iguales a sus propiedades después de concluido el período de reposo en la columna estática, siendo su valor ideal de estabilidad = 1.0, cuanto más cercano se esté de éste valor, más estable será la muestra.

El C52 es un caso especial dado que presenta un contenido bajo de asfaltenos en el crudo base e igualmente bajo y del mismo orden al determinado al final de la prueba por lo que se concluye que el C52 es un crudo estable, sin embargo, cuando se trata con valores tan pequeños cualquier diferencia que incluso podría estar dentro del rango de repetitividad de la prueba resulta en índices altos. De acuerdo con estos resultados, no se observan variaciones significativas entre la propiedad estudiada para los crudos a tiempo cero (base) con respecto a la obtenida después del período de 7 días de reposo en la columna estática, lo que confirma la ausencia de estratificaciones de la mezcla y con ello se verifica su estabilidad a la precipitación de asfaltenos a la condición de temperatura estudiada de 35°C. Este método caracteriza al C34 como inestable.

### 3.4 Evaluación de la estabilidad de asfaltenos en mezclas de crudos mediante la prueba de la mancha

#### 3.4.1 Mezclas de los crudos con un crudo superligero (C52)

La prueba de la mancha es otra medida de la estabilidad de los asfaltenos en los crudos y es la precursora de los métodos de microscopía óptica de determinación de estabilidad de los asfaltenos. La prueba de la mancha no es muy sensible y la suciedad y los contaminantes sólidos del crudo podrían interferir en la prueba provocando confusión en la predicción de estabilidad. El principio del método de la mancha consiste en la observación de las manchas hechas por una gota de la mezcla depositada sobre un papel de filtro. Al caer, el líquido se difunde a través del papel para formar una mancha redonda. Si los asfaltenos están bien dispersados, después de secarse, la mancha es de color uniforme. Si los asfaltenos han floculado, los agregados se difunden menos rápidamente en el papel y la mancha exhibe una aureola central más o menos nítida según los casos como se explica en la sección 1.3.8.

En la Figura 22 se muestran las manchas resultantes obtenidas al usar el crudo C52 como titulante y es adicionado al C16 en proporciones de 10, 30, 50, 60, 70, 80 y 90 % volumen.

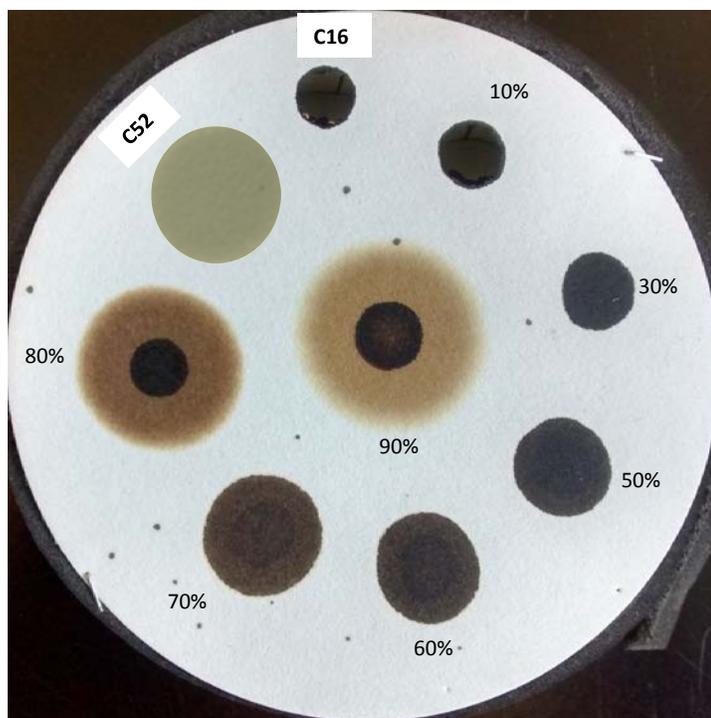


Figura 22. Manchas resultantes al usar el crudo C52 como titulante y adicionado al C16



Se aplica el mismo tratamiento para los crudos C37, C34, C32, C29, C24, y C10.

En la Figura 22 se observa que agregar C52 al C16 en una concentración del 10 %, la mancha que se obtiene es oscura y homogénea indicando que los asfaltenos están dispersos, se obtiene el mismo resultado cuando la mezcla contiene un 30 % volumen de petróleo C52. Cuando la adición volumétrica de C52 es del 50 % se observa que la mancha presenta un anillo interior más oscuro indicando que los asfaltenos se encuentran floculados y en este punto la mezcla ya es inestable, lo mismo sucede para las mezclas con un 60 y 70 % de C52. Las manchas obtenidas para mezclas con una concentración de 80 y 90 % de C52 son manchas con número de referencia 5 que muestran un área sólida o casi sólida y muy oscura en el centro significando que los asfaltenos en estas mezclas están floculados y precipitados por lo que se trata de mezclas inestables.

En la Tabla 23 se muestran los números de referencias correspondientes a los tipos de mancha obtenidos de las distintas mezclas realizadas y también se observa que el petróleo C52 al mezclarse en cualquier proporción con el petróleo C32 se obtiene mezclas compatibles.

Tabla 23. Números de referencia de las manchas obtenidas al usar el petróleo C52 como titulante y adicionado a los crudos C37, C34, C32, C29, C24, C16 y C10

Volumen de C52	Números de referencia del tipo de mancha obtenida según ASTM D-4740						
	C37	C34	C32	C29	C24	C16	C10
0 %	3	5	1	1	1	1	1
10 %	2	5	1	1	1	1	1
30 %	1	4	1	1	1	1	1
50 %	1	4	1	1	1	2	1
60 %	1	4	1	1	1	3	1
70 %	1	4	1	1	1	3	2
80 %	1	3	1	3	2	5	5
90%	1	3	1	4	3	5	5

Las manchas obtenidas al mezclar el C52 con los crudos C29 y C24 hasta concentraciones del 70 % corresponden a manchas con número de referencia 1, características de petróleos estables y la adición de C52 hasta un 90 % en volumen generan manchas con números de referencia 3

que de acuerdo a la clasificación mostrada en ASTM D-4740 corresponden a mezclas con floculación de asfaltenos características de crudos meta-estables.

Se observa que el petróleo C34 por sí solo presenta una mancha con número de referencia 5 que corresponde a petróleos inestables y el mezclado con C52 en el orden de 80 % volumen ayudan a generar mezclas meta-estables.

### 3.4.2 Mezclas de crudo pesado (C16) con crudo ligero (C32) y superligero (C37)

En la serie de experimentos anteriores queda demostrado la potencia desestabilizante del petróleo C52 sobre el C16. Para conocer el poder desestabilizante que ejercen los petróleos C37 y C32 sobre el C16 se realizaron mezclas con un contenido del 50, 60, 70, 80, 90 y 95 % volumen de estos crudo y las manchas resultantes se muestran en la Figura 23.

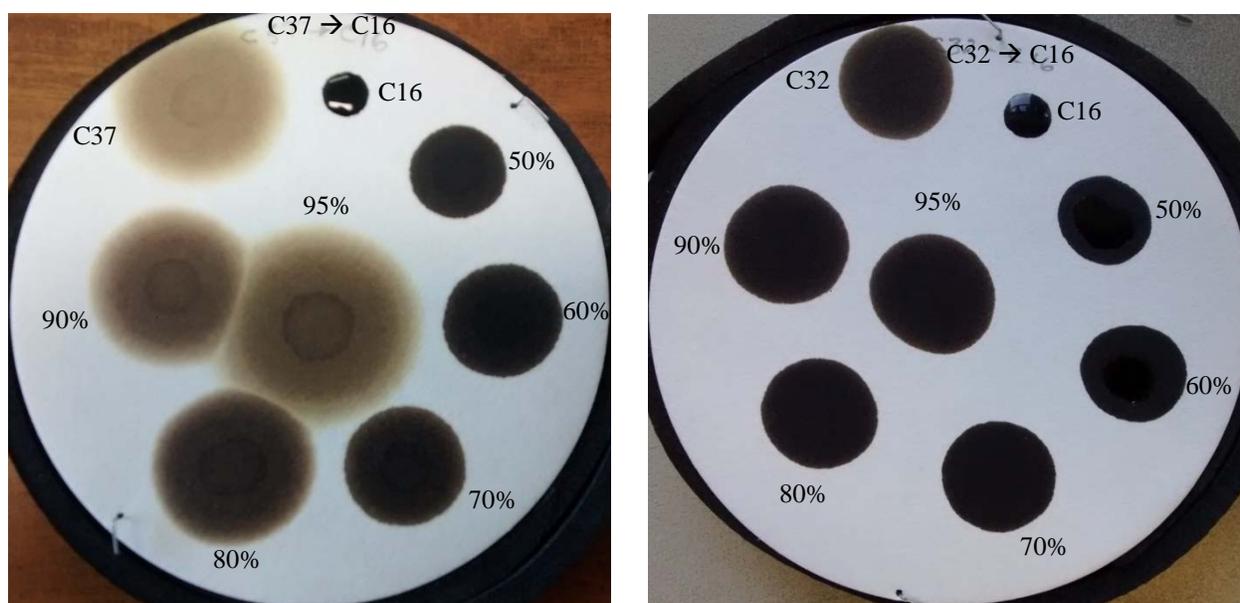


Figura 23. Manchas resultantes al usar los crudos C37 y C32 como titulante y adicionados al C16

En la Figura 23 se observa que para el caso en el que se adiciona C37 del orden del 70 % volumen al C16 se obtiene una mezcla estable, las mezclas conteniendo entre 80 y 90 % volumen del C37 presentan características de mezclas meta-estables y la adición de hasta 95 % volumen genera una mezcla inestable.



Para el caso en el que se considera la adición del C32 al C16 se observa que el petróleo C32 puede mezclarse en cualquier proporción con el petróleo C16 sin generar mezclas con problemas de estabilidad y se confirma con la homogeneidad de las manchas la buena dispersión de sus asfaltenos.

Los números de referencia correspondientes al tipo de mancha de cada mezcla se muestran en la Tabla 24.

Tabla 24. Números de referencia de las manchas obtenidas al usar los crudos C37 y C32 como titulante y adicionados al crudo C16

Adición de petróleo C37 → C16	Número de referencia de mancha	Adición de petróleo C32 → C16	Número de referencia de mancha
C37 0 %	2	C32 0 %	1
C16 0 %	1	C16 0 %	1
50 %	1	50 %	1
60 %	1	60 %	1
70 %	1	70 %	1
80 %	3	80 %	1
90 %	3	90 %	1
95 %	4	95 %	1

En la Tabla 24 se observa que al adicionar hasta en un 70 % volumen de petróleo C37 al petróleo C16 se producen mezclas que producen manchas homogéneas con números de referencia de 1 que corresponden a mezclas estables. Los tipos de manchas que se obtienen de mezclas con un contenido del 80, 90 y 95 % volumen de petróleo C37 corresponden a manchas con número de referencia entre 3 y 4 que corresponden a mezclas con cierto grado de floculación de sus asfaltenos y por tanto, son mezclas inestables. Por otro lado, la adición del petróleo C32 al petróleo C16 en proporciones de hasta 95 % volumen genera mezclas con manchas homogéneas con número de referencia de 1 que corresponden a mezclas estables, es decir, que los petróleos C32 y C16 y sus mezclas son 100 % compatibles y estables.

### 3.4.3 Mezclas de un crudo inestable (C34) con un crudo súperligero (C52)

En la Figura 24 se muestra la mancha del petróleo C34 puro, el cual por sí solo corresponde a una mancha con número de referencia 5 con las características de un petróleo con asfaltenos floculando y creciendo en tamaño, y por tanto inestable. La mancha muestra un anillo central muy oscuro que es producto de los asfaltenos crecidos en tamaño y que no se alcanzan a difundir en el papel filtro.

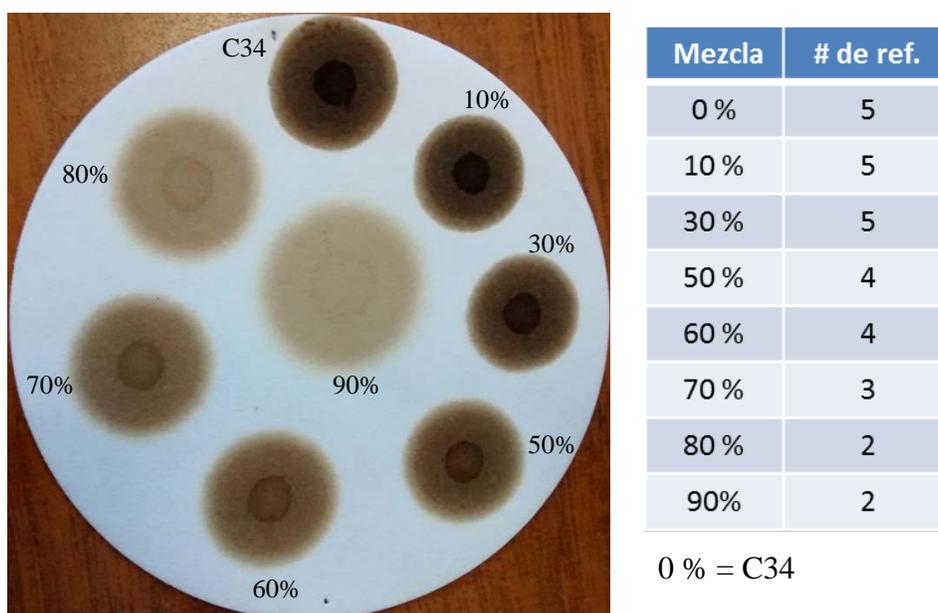
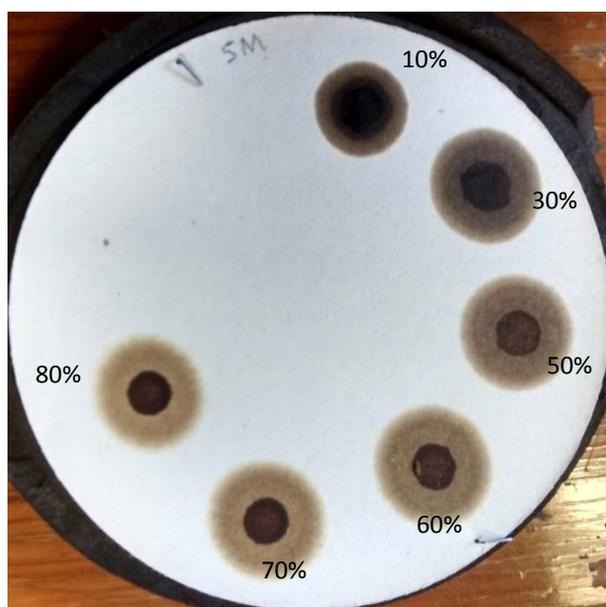


Figura 24. Manchas resultantes al usar el crudo C52 como valorante y adicionado al C34

La adición del petróleo C52 al petróleo C34 parece que contribuye a la generación de mezclas estables sobre todo cuando se adiciona en proporciones superiores al 80 % volumen, ya que las manchas obtenidas corresponden a las que tienen número de referencia 3 con características de un petróleo de estabilidad incierta y que la adición de mayor cantidad de petróleo C52 al petróleo C34 en órdenes del 90 % volumen genera mezclas con manchas con número de referencia 2, que corresponden a petróleos con asfaltenos dispersos y por lo tanto estables.

También se prepararon seis mezclas de 100 mL cada una con un contenido del 10, 30, 50, 60, 70 y 80 % volumen de petróleo C52 en mezcla con el petróleo C34 en recipientes de la misma capacidad. Las seis mezclas permanecieron en reposo durante 8 días en sus recipientes cerrados herméticamente y almacenados a condiciones ambientales. Al término de los ocho días de

reposo y con el debido cuidado se extrajeron 80 mL por la parte superior del contenedor de la muestra y el restante 20 %, que corresponde a la muestra del fondo del contenedor, se agitó para su homogeneización. A estas muestras se les hace la prueba de la mancha. En la Figura 25 se presenta el tipo de manchas que producen estas mezclas y la única diferencia con las mostradas en la Figura 24 es que éstas tuvieron ocho días de reposo. Se aprecia que los asfaltenos flocularon y precipitaron y de acuerdo al tipo de mancha corresponde a un número de referencia 5, que es característico de petróleos o mezclas inestables.



Mezcla	# de ref.
10 %	5
30 %	5
50 %	5
60 %	5
70 %	5
80 %	5

Figura 25. Manchas resultantes obtenidas de muestras de mezclas con contenido del 10, 30, 50, 60, 70 y 80 % volumen de petróleo C52 adicionado al C34, con un tiempo de reposo de ocho días y obtenidas del fondo de su recipiente contenedor

De la experimentación realizada se puede concluir que la prueba de la mancha es útil para predecir la estabilidad de las mezclas entre crudos y puede usarse para determinar el punto de inicio de precipitación de asfaltenos. También podría utilizarse para determinar que proporciones de mezclado no generan un petróleo crudo o mezcla inestable.

Para petróleos crudos o mezclas que al aplicarle la prueba de la mancha resulten con manchas catalogadas con número de referencia de tres, lo cual indica inicios de floculación de sus asfaltenos, será altamente recomendable corroborar que el tipo de mancha no cambia cuando se realiza la misma prueba en una alícuota del mismo petróleo o mezcla obtenida del fondo de su

recipiente contenedor y preferentemente con un tiempo de reposo considerable antes de aseverar su condición de estabilidad.

### 3.5. Aplicación del modelo de compatibilidad de aceite

Con los parámetros  $S_a$  y  $S_o$  obtenidos del equipo ROFA se pueden calcular los parámetros  $I_N$  y  $S_{BN}$  que utiliza el modelo de compatibilidad de aceite a través de las ecuaciones siguientes:

$$I_N = (100)S_o \quad (13)$$

$$S_{BN} = 100(1 - S_a) \quad (14)$$

La relación  $S_{BN}/I_N$  es un criterio de estabilidad del petróleo puro. Un valor alto de esta relación indica mayor estabilidad. En el caso de mezclas la relación del  $S_{BN}$  entre el valor máximo de  $I_N$ , que es una medida del nivel de incompatibilidad entre un crudo y el de insolubilidad máxima. Cuando esta relación es menor de uno, la mezcla correspondiente es incompatible. Un valor ligeramente mayor a uno representa compatibilidad incierta y un valor mayor a uno indica una mezcla compatible. Los valores de los parámetros  $I_N$  y  $S_{BN}$  se muestran en la Tabla 25.

Tabla 25. Parámetros  $I_N$  y  $S_{BN}$  del MCA obtenidos con parámetros del equipo ROFA.

Crudos	$S$	$S_a$	$S_o$	$S_{BN} = 100(S_o)$	$I_N = 100(1 - S_a)$	$S_{BN}/I_N$	$S_{BN}/I_{Nmax}$
C52	2.62	0.02	2.56	256	98	2.61	2.61
C37	2.7	0.84	0.44	44	16	2.75	0.45
C34	3.61	0.75	0.89	89	25	3.56	0.91
C32	3.9	0.79	0.81	81	21	3.86	0.83
C29	2.7	0.72	0.76	76	28	2.71	0.78
C24	3.65	0.76	0.88	88	24	3.67	0.90
C16	2.89	0.65	1.00	100	35	2.86	1.02
C10	3.22	0.69	1.00	100	31	3.23	1.02

Se observa que el valor de  $I_N$  más alto (98) se obtuvo para el C52 y que al relacionar los valores de  $S_{BN}$  de los crudos con el  $I_N$  del C52 produce relaciones  $I_N/S_{BN}$  ligeramente superiores a uno para el caso de su mezcla con C16 y C10, y relaciones  $I_N/S_{BN}$  menores a uno para el caso de mezcla con los crudos C37, C34, C32, C29 y C24, lo cual indica incompatibilidad. Lo anterior se confirma con los resultados de la prueba de la mancha mostrados en la tabla 23, ya que el crudo C52 en diferentes proporciones de mezclado es capaz de provocar la inestabilidad de los asfaltenos de los aceites crudos.



#### 4 Conclusiones.

De acuerdo con los resultados obtenidos en el estudio de los 6 crudos y según las clasificaciones realizadas, se puede concluir lo siguiente:

- Respecto a su gravedad API y según lo especificado por la oficina de minas USA; los crudos C52 y C37 son del tipo súper ligero pero el C52 es de naturaleza química parafínica y el C37 de naturaleza química intermedia, los crudos C34, C32 y C29 son del tipo ligero y de naturaleza química intermedia y los crudos C24, C16 y C10 se clasifican como aceites crudos del tipo pesado pero los dos primeros tienen naturaleza química intermedia y el C10 de naturaleza química nafténica.
- Con base en el contenido de azufre se encontró que los crudos C10, C16, C24, C29 y C32 poseen un contenido de azufre mayor a 1.5 % peso, por lo que éstos crudos son clasificados como amargos, los crudos C34 y C37 son clasificados como semi-amargos y el crudo C52 al poseer un contenido de azufre menor al 0.5 % peso es clasificado como crudo dulce.
- En cuanto al análisis SARA se observa que mientras más pesado es el crudo mayor es su contenido de asfaltenos. El crudo C32 es el que presentó mayor estabilidad debido a que éste presenta un contenido de asfaltenos relativamente bajo, posee también un contenido alto de resinas que son los compuestos que ayudan a los asfaltenos a mantenerse en un estado peptizado y un contenido de aromáticos alto que son los compuestos que coadyuvan a mantener en solución los asfaltenos dentro del aceite crudo, es por ello que este crudo es el más estable en comparación con los demás.
- Los métodos *IIC* (Índice de inestabilidad Coloidal) y Stankiewicz Plot demostraron tener problemas para determinar la estabilidad de los asfaltenos ya que sólo se basan en una o dos relaciones de los parámetros SARA y en el caso del gráfico de Stankiewicz presenta incertidumbre en las escalas de las ordenadas. Los métodos *ACC* (Análisis Cualitativo Cuantitativo) y *SCP* (Stability Cross Plot) se basan en el estudio de 6 relaciones de los parámetros SARA y presentaron mayor certeza para determinar la estabilidad de los asfaltenos de los aceites crudos.
- Se concluye que es conveniente evaluar todos los índices y métodos que usan los parámetros del análisis SARA para predecir la estabilidad de los asfaltenos en los



aceites crudos y tomar el resultado promedio como la característica que mejor define el carácter de estabilidad de los asfaltenos en el aceite crudo.

- De los resultados obtenidos de las técnicas experimentales empleadas, se demostró que no todos los crudos son estables. La prueba de la mancha demostró ser rápida y eficaz y la prueba de estabilidad de los asfaltenos en columna estática demostró ser eficaz aunque no es rápida, pero tiene la virtud de que se puede verificar de manera experimental la estabilidad de un crudo o mezcla sin la adición de disolventes que favorezcan o inhiban la precipitación de sus asfaltenos a cualquier condición de presión y/o temperatura.
- Los resultados de estabilidad intrínseca obtenidas mediante el equipo ROFA determinaron a todos los crudos como estables y muestran que el crudo C32 es el más estable al presentar un valor  $S$  de 3.9 seguido por el C24 ( $S=3.65$ ), C34 ( $S=3.61$ ), C16 ( $S=2.89$ ), C37 y C29 ( $S=2.70$ ) y el aceite crudo que presentó la menor estabilidad fue el C52 ( $S=2.62$ ).
- La determinación de la estabilidad de los asfaltenos de los aceites crudos mediante la prueba de la mancha y en columna estática clasificaron al crudo C34 como inestable a diferencia de la estabilidad predicha por el equipo ROFA; Los aceites crudos restantes fueron clasificados como estables por los tres métodos experimentales.
- Es crucial saber "cuándo" y "cuánto" de los asfaltenos se separarán del aceite crudo por lo que es necesaria la determinación precisa de los umbrales de separación de estos compuestos orgánicos pesados del petróleo, en ese sentido se puede utilizar el *MCA* para definir las proporciones de mezclado que no generan mezclas inestables.
- La aplicación de los índices, modelos y métodos expuestos en este trabajo son necesarias para la determinación de la estabilidad de los asfaltenos en petróleos crudos o sus mezcla para inhibir su deposición y con ello bloqueo de líneas y equipos de proceso tales como bombas, intercambiadores de calor o tanques de separación entre otros y evitar así problemas durante la producción, procesamiento, transporte y almacenamiento del petróleo.



## 5 Recomendaciones.

- Determinación del punto de inicio de precipitación de asfaltenos de los aceites crudos estudiados mediante titulación con heptano y utilizando la prueba de la mancha y equipo FBMR como medio de detección de inicio de precipitación.
- Determinación del punto de inicio de precipitación de asfaltenos para cada una de las mezclas binarias generadas entre el aceite crudo más ligero y los restantes 5 crudos considerados en este estudio.
- Estudio de la cinética de precipitación de las mezclas binarias en su punto de inicio de precipitación usando la columna de estabilidad estática y recuperando muestra del fondo de la columna para diferentes días de reposo.
- Precipitación de los asfaltenos de los aceites crudos y realizar su caracterización mediante análisis elemental (contenido de C, H, N, S), absorción atómica para conocer el contenido de metales (Ni y V) y cromatografía de exclusión de tamaño para determinar el peso molecular promedio. Mediante difracción de rayos X también se puede determinar el número de capas moleculares que forman los asfaltenos en estado sólido, mediante resonancia magnética nuclear de líquidos se conoce los parámetros estructurales como el contenido de carbono aromático y alifático. Con el uso de la microscopía electrónica de barrido se conoce la morfología al igual que mediante la microscopía electrónica de transmisión permitiendo esta última obtener detalles morfológicos de la estructura y el mapeo elemental de los elementos presentes en mayor cantidad y mediante espectroscopía infrarroja se determina los diferentes grupos funcionales presentes en los asfaltenos.



## 6 Referencias bibliográficas.

1. Demirbaş, A. Physical and chemical characterizations of asphaltenes from different sources. *Petroleum Science and Technology* 2002, 20(5-6) 485-495.
2. Groenzin, H., Mullins, O.C. Molecular size and structure of asphaltene from various sources. *Energy & Fuels* 2000, 14, (3) 677-684.
3. Heinemann J., Upgrading petroleum residues and heavy oils, Marcel Dekker, INC, New York, 1994 22-39.
4. Yarranton H., Alboudwarej H., Jakher R., Investigation of asphaltene association with vapor pressure osmometry and interfacial tension measurements. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000, 39, 2916-2924.
5. Andersen S. I., Speight J. G. thermodynamic models for asphaltene solubility and precipitation, *J. Pet. Sci. Eng.* 22 (1999) 53-66.
6. Matsushita K., Marafi A., Hauser A., Stanislaus A., Relation between relative solubility of asphaltenes in the product oil and coke deposition in residue hydroprocessing, *Fuel* 2004, 83, 1669-1674.
7. Lamia Goual (2012). Petroleum Asphaltenes, Crude oil emulsions-composition stability and characterization. Intech Prof. Manar El-Sayed Abdul-Raouf (Ed.) ISBN:978-953-51-0220-5.
8. Adams, J. J. Asphaltene Adsorption, a Literature Review, *Energy & Fuels* 2014, 28 (5) 2831–2856.
9. Carbognani L., Dissolution of solid deposits and asphaltenes isolated from crude oil production facilities, *Energy & Fuels* 2001, 15, 1013-1020.
10. Ancheyta J., Speight J. G., Hydroprocessing of heavy oils and residua, CRC Press Taylor and Francis Group, Boca Raton (2007).
11. Ancheyta J., Trejo F., Rana M. S., Asphaltenes: Chemical transformations during hydroprocessing of heavy oils, CRC Press Taylor and Francis Group (2010).
12. Instituto Francés del Petróleo, Rueil Malmaison, París, Francia.
13. Petróleos Mexicanos. Memorias de labores 2011; Producción de petróleo crudo por tipo. [http://www.pemex.com/acerca/informes\\_publicaciones/Paginas/memorias\\_labores.aspx](http://www.pemex.com/acerca/informes_publicaciones/Paginas/memorias_labores.aspx) Pág. 316.
14. UNITAR: The United Nations Institute for Training and Research.



15. Olsen D. K., Ramzel Edwin B. Heavy oil refining and transportation: effect on the feasibility of increasing domestic heavy oil production. *Fuel* (1992) 71 1391-1401.
16. Nelson W. L.. Refinación de Petróleos; Evaluación de la existencia del petróleo. Ed. Reverte, Cap. V (1958) 91.
17. United States Bureau of Mines (USBM), Qualitative and quantitative aspects of crude oil composition, Washington, TN23.U4 No. 642, 622.06173, [http://digital.library.unt.edu/ark:/67531/metadc38799/m2/1/high\\_res\\_d/metadc38799.pdf](http://digital.library.unt.edu/ark:/67531/metadc38799/m2/1/high_res_d/metadc38799.pdf)
18. Silva FB, Guimarães MJOC, Seidl PR, Garcia MEF. Extraction and characterization (compositional and thermal) of asphaltenes from Brazilian vacuum residues. *Braz J Petrol Gas* 2013; 7: 107–18
19. Speight JG. Handbook of petroleum analysis. New York: John Wiley & Sons; 2001.
20. Ancheyta J, Trejo F, Rana MS. Asphaltenes. Chemical transformation during hydroprocessing of heavy oils. Boca Raton; CRC Press; 2009.
21. Rana MS, Ancheyta J, Sahoo SK, Rayo P. Carbon and metal deposition during the hydroprocessing of maya crude oil. *Catal Today* 2014; 220-222: 97-105.
22. Rana MS, Sámano V, Ancheyta J, Díaz JAI. A review of the recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua. *Fuel* 56; 2007: 1216-31.
23. ASTM. Standard test method for separation of asphalt into four fractions. ASTM D-4124. West Conshohocken: ASTM International; 2009.
24. ASTM. Standard test method for sediment in crude oil and fuel oils by the extraction method. ASTM D-473. West Conshohocken: ASTM International; 2012.
25. Trejo F, Rana MS, Ancheyta. Thermogravimetric determination of coke from asphaltenes, resins and sediments and coking kinetics of heavy crude asphaltenes. *Catal Today* 2010; 150: 272-8.
26. Van der Berg FGA, Kapusta SD, Ooms AC, Smith AJ. Fouling and compatibility of crudes as basis for a new crude selection strategy. *Petrol Sci Technol* 2003; 3-4: 557-68.
27. Rathore V, Brahma R, Thorat T, Rao PVC, Choudary NV. Assessment of crude oil blends [Internet]. India. Bahrat Petroleum Corporation; [cited 2016 Sept 13]. Available from: <http://www.digitalrefining.com/article/1000381>
28. Wiehe IA. Asphaltene solubility and fluid compatibility. *Energy & Fuels* 2012; 26: 4004-4016.



29. Saleh ZS, Sheikholeslami R, Watkinson AP. Blending effects on fouling of four crude oils. In: Müller-Steinhagen H, Malayeri MR, Watkinson AP, editors. ECI Symposium Series. Proceedings of 6th International Conference on Heat Exchanger Fouling and Cleaning - Challenges and Opportunities; 2005 Jun 5-10; Kloster Irsee, Germany. Berkeley Electronic Press; p. 37-46.
30. Álvarez P, Menendez JL, Berruero C, Rostani K, Millan M. Determination of crude oil incompatibility regions by ellipsometry. *Fuel Process Technol* 2012; 96: 16-21.
31. Östlund JA, Russel T, Walker S, Håkansson Å, Greek L, Richards G. Evaluation of a novel method to study oil stability [Internet]. Sweden. Octel Corporation; [cited 2016 Sept 13]. Available from: <http://www.titanex.com.tw/doc/tecsupport/Pub-TOL-Novel-Method-to-Study-Oil-Stability.pdf>
32. Solaimany Nazar AR, Bayandory L. investigation of asphaltene stability in the iranian crude oils. *Iran J Chem Eng* 2008; 5: 3-12.
33. Tharanivasan AK, Svrcek WY, Yarranton HW, Taylor SD, Merino-Garcia D, Rahimi PM. Measurement and modeling of asphaltene precipitation from crude oil blends. *Energy & Fuels* 2009; 23: 3971-80.
34. Buckley JS. Microscopic investigation of the onset of asphaltene precipitation. *Fuel Sci Technol Int* 1996; 14: 55-74.
35. Wiehe IA. Self-incompatible crude oils and converted petroleum resids. *J Disper Sci Technol* 2004; 25: 333-9
36. Asomaning S. Test methods for determining asphaltene stability in crude oils. *Petrol Sci Technol* 2003; 21: 581-90
37. Gabrienko AA, Martyanov ON, Kazarian SG. Effect of temperature and composition on the stability of crude oil blends studied with chemical imaging in situ. *Energy & Fuels* 2015; 29: 7114-23.
38. Gabrienko AA, Lai CH, Kazarian SG. In situ chemical imaging of asphaltene precipitation from crude oil induced by n-heptane, *Energy & Fuels* 2014; 28(2): 964-971
39. Gabrienko AA, Subramani V, Martyanov ON. Correlation between asphaltene stability in n-heptane and crude oil composition revealed with in situ chemical imaging. *Adsorpt Sci Technol* 2014; 32: 243-55.



40. Rogel E, Ovalles C, Moir M. Asphaltene stability in crude oils and petroleum materials by solubility profile analysis. *Energy & Fuels* 2010; 24: 4369-74.
41. Rogel E, Ovalles C, Moir M. Asphaltene chemical characterization as a function of solubility: Effects on stability and aggregation. *Energy & Fuels* 2012; 26: 2655-62.
42. Rogel E, Ovalles C, Vien J, Moir M. Asphaltene solubility properties by the in-line filtration method. *Energy & Fuels* 2015; 29: 6363-9.
43. Wang J, Buckley JS. Asphaltene stability in crude oil and aromatic solvents - The influence of oil composition. *Energy & Fuels* 2003; 17: 1445-51.
44. Stratiev D, Shishkova I, Nedelchev A, Kirilov K, Nikolaychuk E, Ivanov A, et al. Investigation of relationships between petroleum properties and their impact on crude oil compatibility. *Energy & Fuels* 2015; 29: 7836-54.
45. Stratiev D, Shiskova I, Tsaneva T, Mitkova M, Yordanov D. Investigation of relations between properties of vacuum residual oils from different origin, and of their deasphalted and asphaltene fractions. *Fuel* 2016; 170: 115-29.
46. De Boer, R. B., Leerlooyer, K., Eigner, M. R. P., Bergen, A. R. D. *SPE Prod. and Facilities* 1995. 55
47. Loeber, L.; Muller, G.; Morel, J.; Sutton, O. Bitumen in Colloid Science: A chemical, structural and rheological approach. *Fuel* 1998. 77, 1443-1450.
48. Asomaning, S., and Watkinson, A. P. petroleum stability and heteroatom species effects in fouling of heat exchangers by asphaltenes. *Heat Transfer Eng.* 2000. 21, 10-16.
49. Rogel, E.; Carbognani, L. Density estimation of asphaltenes using molecular dynamics simulations. *Energy & Fuels* 2003. 17, 378-386.
50. Carbognani, L; Orea, M.; Fonseca, M. Complex nature of separated solid phases from crude oils. *Energy & Fuels* 1999. 13, 351-358.
51. Hirschberg, A.; de Jong, L. N.; Schipper, B. A.; Meijer, J. G. Influence of temperature and pressure on asphaltene flocculation. *SPEJ.* 1984. 24, 283-293.
52. Andersen, S. I. Dissolution of solid boscan asphaltenes in mixed solvents. *Pet. Sci. Technol.* 1994. 12, 1551-1577.
53. Wiehe, I. A.; Kennedy, R. J.; Dickakian, G. Fouling of nearly incompatible oils. *Energy & Fuels* 2001. 15, 1057-1058.
54. Wiehe, I. A.; Kennedy, R. J. The Oil compatibility model and crude oil incompatibility.



- Energy & Fuels* 2000. 14, 56–59.
55. Likhatsky, V. V.; Syunyaev, R. Z. New colloidal stability index for crude oil based on polarity of crude oil components. *Energy & Fuels* 2010. 24, 6483-6488.
56. Goual, L.; Firoozabadi, A. Measuring asphaltenes and resins, and dipole moment in petroleum fluids. *AIChE J.* 2002. 48, 2646–2663.
57. Sepúlveda G. J. A.; Bonilla M. J. P.; Medina M. Y. stability prediction for asphaltenes using SARA analysis for pure petroleum. *Revista Ingeniería y Región* 2010. 7.
58. Stankiewicz, A. B., Flannery, M. D., Fuex, N. Q., Broze, G., Couch, J. L., Dubey, S. T., Iyer, S.D. 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, 410–416.
59. Heithaus, J.J. Measurement and significance of asphaltene peptization. *J. Inst. Petrol.* 1962. 48, 45–53.
60. Tojima, M., Suhara, S., Imamura, M., Furuta, A. Effect of heavy asphaltene on stability of residual oil. *Catal. Today* 1998. 43, 347–351.
61. Schermer, W. E. M.; Melein, P. M. J.; van den Berg, F. G. A. Simple techniques for evaluation of crude oil compatibility. *Pet. Sci. Technol.* 2004. 22, 1045–1054.
62. Gawel, I., Bociarska, D., Biskupski, P. Effect of asphaltenes on hydroprocessing of heavy oils and residua. *Appl. Catal.* 2005. A 295, 89–94.
63. Moura, L.G.M., Santos, M.F.P., Zilio, E.L., Rolemberg, M.P., Ramos, A.C.S. Evaluation of indices and models applied to the prediction of the stability of crude oils. *J. of Petroleum Sci. Eng.* 2010. 74, 77–87.
64. Mansoori, G.A. Modeling of asphaltene and other heavy organic depositions. *J. Petrol. Sci. Eng.* 1997. 17, 101–111.
65. Redelius, P.G. Solubility Parameters and Bitumen. *Fuel.* 2000. 79, 27–35.
66. Schabron, J.F., Pauli, A.T., Rovani Jr, J.F. Non-pyrolytic heat induced deposition from heavy oils. *Fuel.* 2001. 80, 919–928.
67. Anderson, R.P., Reynolds, J.W., 1989. Methods for assessing the stability and compatibility of residual fuel oils. National Institute for Petroleum and Energy Research, Research Project, Nov., 2527-1.



68. Wiehe, I.A., Kennedy, R.J. Application of the oil compatibility model to refinery streams. *Energy & Fuels* 2000. 14, 60–63.
69. Zilio, E.L., Santos, M.F.P., Ramos, A.C.S., Rolemberg, M.P., 2006. Comparação entre parâmetros de estabilidade de petróleos. *Rio Oil & Gas Expo and Conference*.
70. Stor, L.M., 2001. Avaliação da estabilidade do pool de petróleos na RLAM. Petrobras/CENPES, agosto.
71. Standard ASTM D-2007-03. Standard test method for characteristic groups in rubber extender and processing oils and other petroleum-derived oils by the clay-gel absorption chromatographic method. ASTM Committee on Standards, Philadelphia.
72. Standard ASTM D-5186-03. Standard test method for determination of aromatic content and polynuclear aromatic content of diesel fuels and aviation turbine fuels by supercritical fluid chromatography. ASTM Committee on Standards, Philadelphia.
73. 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.
74. Hammami, A., and Ratulowski, J., *Precipitation and Deposition of Asphaltenes in Production Systems: A Flow Assurance Overview, Chapter 22 in Asphaltenes, Heavy Oils and Petroleomics*, O. Mullins, E. Sheu, A. Hammami, and A. Marshall, eds., Springer: 2007. 617-660.
75. Standard ASTM D-7112-09. Standard test method for determining stability and compatibility of heavy fuel oils and crude oils by heavy fuel oil stability analyzer (optical detection). ASTM Committee on Standards, Philadelphia.
76. Standard ASTM D-7157-05. Standard test method for determination of intrinsic stability of asphaltene-containing residues, heavy fuel oils, and crude oil (n-heptane phase separation; optical detection) . ASTM Committee on Standards, Philadelphia.
77. Standard ASTM D-7061-04. Standard test method for measuring n-heptane induced phase separation of asphaltene-containing heavy fuel oil as separability number by an optical scanning device. ASTM Committee on Standards, Philadelphia.
78. Standard ASTM D-4740-04. Standard test method for cleanliness and compatibility of residual fuels by spot test. ASTM Committee on Standards, Philadelphia.
79. Alayon M. Cuaderno FIRP S369-PP. Escuela de Ingeniería Química, Universidad de los



- ANDES. Merida, Venezuela. 2004.
80. Garreto, M.S.E., determinação do início de precipitação dos asfaltenos em petróleos brasileiros e implicações na estabilidade de misturas de petróleos. dissertação (mestrado em química), Universidade Federal do Maranhão, São Luís, Maranhão, Brasil. 2005.
81. Escobedo, J., Mansoori, G.A., 1995. Viscosimetric determination of the onset of asphaltene focculation: a novel method. *SPE Production & Facilities*, May, p. 115–118.
82. Costa, A.C., 2004. Formação e estabilização de emulsões de petróleo em sistema modelo: efeito de moléculas de resinas e asfaltenos e de propriedades específicas entre as fases aquosa e orgânica. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Federal do Maranhão, São Luís, Maranhão, Brasil.
83. E. Rogel, O. León, E . Contreras, L. Carbognani, G. Torres, J . E spidel, and A. Zambrano. Assessment of asphaltene stability in crude oils using conventional techniques, *Energy & Fuels* 2003, 17, 1583-1590
84. Speight, J.G. Petroleum asphaltenes. Part 1. Asphaltenes, resins and the structure of petroleum. *Oil & Gas Science and Technology* 2004, 59 (5), 467-477.