

## COMPARACIÓN DE DOS MÉTODOS DE SEPARACIÓN DE ASFALTENOS A NIVEL LABORATORIO PARA CRUDOS VENEZOLANOS

ALEJANDRA MEZA <sup>1</sup>, GLADYS RINCÓN <sup>2,3</sup> Y NARCISO PÉREZ <sup>2</sup>

<sup>1</sup> Universidad Central de Venezuela. Escuela de Ingeniería Química, e-mail: alejamezavila@hotmail.com

<sup>2</sup> Universidad Simón Bolívar. Laboratorio del Carbón y Residuales del Petróleo.

e-mail: grincon@usb.ve, naperez@usb.ve

<sup>3</sup> Ateneo-Senescyt. Escuela Superior Politécnica del Litoral – FIMCBOR-ESPOL, Ecuador

Recibido: noviembre 2016

Aprobado para publicación: marzo 2017

### RESUMEN

Esta investigación presenta una comparación de dos procesos existentes en la actualidad que han demostrado su aplicabilidad en el mejoramiento de crudos. Son empleados para la precipitación de asfaltenos a nivel laboratorio con un residuo de vacío denominado *Merey*, de origen venezolano, en la búsqueda de alternativas que involucren la reducción del disolvente y de la energía, necesarios para el proceso de desasfaltado existente. Los métodos escogidos fueron: método de agitación (referencia), métodos de irradiación con microondas y con ultrasonido (emergentes). Se diseñaron pruebas que permitieran, a partir de la determinación de rendimiento y la caracterización vía espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier de los sólidos obtenidos, establecer el potencial que tienen los métodos emergentes en la precipitación de asfaltenos. Los resultados muestran que el método de irradiación con microondas presenta el mayor rendimiento obtenido con una desviación de 36 % (por encima) del valor de la técnica de referencia, con respecto a un 14 % de desviación obtenido en el caso de irradiación con ultrasonido. Además, el método de irradiación con ultrasonido presenta las mayores concentraciones de los grupos funcionales típicos de las fracciones de hidrocarburos incluyendo las más pesadas, demostrando así que ambas técnicas emergentes son una vía prometedora para mejorar el proceso actual.

*Palabras clave:* precipitación, asfaltenos, agitación, microondas, ultrasonido

### COMPARISON OF TWO ASPHALTENE SEPARATION METHODS AT LABORATORY LEVEL FOR VENEZUELAN CRUDES

#### ABSTRACT

This research article presents the comparison of two currently existing processes that have proved their applicability in improving crude oils. They are used for asphaltene precipitation at laboratory level with Venezuelan vacuum residua named *Merey* aiming at finding alternatives that involve the reduction of dissolvent and the energy required for the existing deasphalting process. The selected methods were: agitation (reference), microwave irradiation and ultrasound irradiation (both emerging methods). The potential use of emerging methods in asphaltene precipitation was established through experimental measurement of obtained solid yield and characterization via Fourier-transform infrared spectroscopy. The results show that the microwave irradiation method has the highest yield obtained, with a 36% deviation above the value of the reference method, with respect to a 14% deviation obtained in the case of ultrasonic irradiation. In addition, ultrasonic irradiation method presents the highest concentrations of the typical functional groups of the hydrocarbon fractions including the heaviest, showing that both emerging techniques are promising ways to improve the current process.

*Keywords:* Precipitation, Asphaltenes, Agitation, Microwave, Ultrasounds

#### INTRODUCCIÓN

El desasfaltado con disolventes es un proceso de la refinería que permite obtener fracciones valiosas del residuo de vacío que no pudieron ser separadas por destilación, a partir de diferencias de solubilidad entre el residuo y el solvente,

produciendo por decantación un corte desasfaltado (DAO, De-Asphalted Oil) con bajo contenido de contaminantes y rico en parafinas (Fahim et al, 2010). El DAO produce menos coque y más destilado en el proceso de coquización retardada en comparación con el residuo de vacío (Speight, 2011). El desasfaltado puede resultar especialmente útil

en el caso de Venezuela, donde los crudos procesados son pesados y extrapesados con una alta proporción de asfaltenos, a partir de los cuales utilizando esta vía pueden lograrse alimentaciones de mayor valor agregado, menos condensadas y con menos heteroátomos y metales.

Los procesos de desasfaltado a nivel laboratorio disponibles son la extracción convencional líquido-líquido y la extracción supercrítica. Ejemplos de la primera son el estándar IP 143 y la norma ASTM D3279 que realizan la separación por un proceso de agitación con un posterior lavado con solvente (Chirita, 2011; Fernández, 2012; Betancourt et al, 2012). En el caso de la extracción supercrítica trabajos como el de Cardenas et al (2014) muestran los resultados que ha sido posible obtener por esta vía a pequeña escala.

Estos procesos de desasfaltado tienen ventajas importantes, como un costo relativamente bajo (Houde et al, 2006) y flexibilidad para satisfacer una amplia gama de calidades de DAO (Lee et al, 2007), incluyendo la producción de alimentaciones apropiadas para hidrocrqueo, hidrodesulfuración o craqueo catalítico (Parkash, 2003). Igualmente tienen desventajas, como la falta de consistencia en el solvente empleado (alcano lineal desde propano hasta heptano sin que prevalezca ninguno), y la inexistencia de un acuerdo en la relación de solvente y materia prima necesaria para lograr una extracción eficiente (hasta 40 volúmenes de solvente por masa de materia prima) (Speight, 2011); las cuales generan deficiencias en los resultados debido a la influencia de ambos parámetros en el rendimiento y la calidad del DAO producido. Además, la extracción supercrítica, a pesar de mostrar ventajas en la recuperación del solvente, incorpora condiciones de proceso que requieren energía adicional para alcanzar las condiciones supercríticas del solvente y riesgos operacionales más elevados debido a las altas presiones involucradas.

Los precios variables de los crudos, así como el incremento en la producción de crudos pesados y extrapesados, han generado un mayor interés en las investigaciones asociadas al mejoramiento de estos materiales. Estas nuevas aproximaciones se denominan tecnologías emergentes y están focalizadas en el mejoramiento de las propiedades de estos cortes de crudos, como el incremento de la gravedad API o la reducción de la viscosidad y del contenido de impurezas para la solución de problemas tanto en el transporte como en la alimentación a las refinerías (Castañeda et al, 2014). Entre estas tecnologías se encuentra el uso de irradiación con diversos tipos de ondas, como las microondas o las ondas ultrasónicas, las cuales han comenzado a emplearse en la industria petrolera mostrando resultados prometedores en este campo; constituyen evidencia de ello los trabajos de

Shedid (2004), Britten et al (2005), Miadonye y McDonald (2014), Ansari et al (2015).

Partiendo de la problemática asociada al alto volumen de solvente y a los requerimientos energéticos del proceso, se plantea la necesidad de buscar nuevas alternativas que mejoren estas condiciones. Para ello se estudiaron dos técnicas emergentes como alternativas al proceso de separación de asfaltenos a partir de crudos: las extracciones asistidas por microondas y por ultrasonido. Se realizó una comparación de las técnicas investigadas a partir de pruebas experimentales que permitieron evaluar su rendimiento y composición, con el fin de establecer si las técnicas estudiadas pueden ser una nueva vía prometedora para este proceso.

### **Técnicas experimentales**

La metodología utilizada para lograr el objetivo de esta investigación fue la siguiente:

*1) Selección de las técnicas de extracción a estudiar:* Se utiliza como materia prima una mezcla 30:1 ml de solvente /gr de residuo (Fernández, 2012) preparada con hexano (solvente) y residuo de vacío Merey disponible en el Laboratorio de Carbón y Residuales de Petróleo de la Universidad Simón Bolívar. Las técnicas seleccionadas por su interés y relevancia fueron:

*-Método por agitación:* (Método de referencia (Fernández, 2012) la mezcla preparada junto con una pastilla de agitación se colocó en un vaso de precipitado y se situó en una plancha de agitación. Se dejó la mezcla en agitación suave por 6 h (muestra Agit).

*-Método de irradiación con microondas:* La mezcla se colocó en un vaso de precipitado dentro de un horno microondas convencional marca LG (modelo MS-0746T, 700 Watts, 2450 MHz), por un tiempo máximo de 5 min siguiendo la metodología propuesta por Moreno y Vargas (2017). Esta prueba se realizó por triplicado (muestras Micro 1, 2 y 3). Se midió la temperatura durante el proceso para garantizar que no excediera la temperatura de ebullición del solvente (evitando la pérdida del contenido por evaporación), deteniendo el proceso dentro de los 5 min totales, cada 10 s en la primera prueba, cada 30 s en la segunda y no se detuvo en la última. Debido a que el calentamiento del magnetrón era importante, se colocó en la última experiencia un vaso de precipitado con agua para absorber parte de las ondas microondas, tapando el vaso con la muestra para evitar la transferencia de vapor de agua a la mezcla.

*-Irradiación con ultrasonido:* La mezcla se colocó en una fiola dentro de un equipo de ultrasonido marca Elmasonic (modelo D-78224 Singen/Htw) por un tiempo máximo de 15 min. Esta prueba se realizó por triplicado siguiendo la metodología propuesta por Moreno y Vargas (2017), (muestras Ultra 1, 2 y 3). Al igual que en el caso anterior, se evaluó el comportamiento de la temperatura para garantizar la ausencia de evaporación, deteniendo el proceso cada minuto durante los primeros 5 min y cada 5 min en los restantes 10 min en la primera prueba solamente. Las pruebas se realizaron a temperatura ambiente (aproximadamente 20°C).

2) *Pruebas a nivel laboratorio con los métodos seleccionados:* Las experiencias de la fase anterior se completaron por medio de un tiempo de reposo de la mezcla luego de cada proceso de aproximadamente 24 h, para facilitar el asentamiento del sólido separado, luego del cual la mezcla fue filtrada en un sistema embudo-filtro para separar los sólidos. Estos fueron pesados y reservados para su caracterización. Los resultados de los tres métodos se compararon con una muestra blanco, consistente de la misma mezcla dejada en reposo por 24 h sin proceso previo ni perturbación alguna. La comparación se realizó a través del cálculo del rendimiento del proceso usando la ecuación (Carbognani y Espidel, 1997):

$$\% \text{ rendimiento} = \frac{m_{\text{retenida}}}{m_{\text{inicial}}} * 100 \% \quad (1)$$

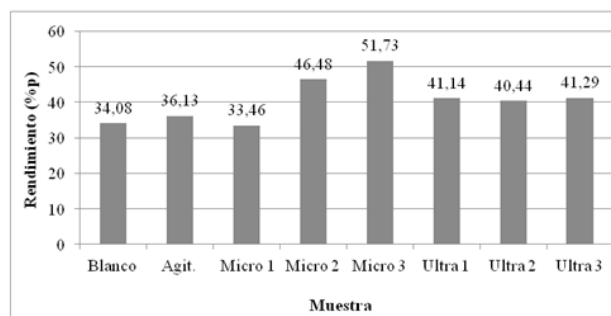
Donde % rendimiento representa el rendimiento obtenido en la prueba,  $m_{\text{retenida}}$  la masa restante contenida en el papel de filtro luego del proceso de filtrado,  $m_{\text{inicial}}$  la masa inicial de residuo incorporado a la mezcla solvente/residuo.

3) *Caracterización de los productos:* Se sometieron las muestras a Espectroscopia de Infrarrojo por transformada de Fourier en un equipo FT-IR Bunner Tensor 27, para determinar si había diferencias entre el espectro del residuo Merey y el que se obtuvo para cada muestra. Para esto se realizaron los análisis para el residuo, el blanco, la muestra sometida a agitación (Agit) y una muestra de cada una de las irradiaciones (Micro 3 y Ultra 2). El análisis se realizó por triplicado para cada una de estas muestras.

## RESULTADOS

Inicialmente se presenta la evaluación cuantitativa de los sólidos obtenidos. La Figura 1 resume los rendimientos obtenidos para cada caso. Las muestras Agit, Micro y Ultra corresponden a las obtenidas por agitación, irradiación con microondas y con ultrasonido, respectivamente.

Puede observarse que el blanco presenta la menor precipitación de todos los métodos empleados, lo que puede estar asociado a que la mezcla asfalteno-malteno es un sistema coloidal que necesita además de un solvente ionizador (hexano) una perturbación fisico-química que provoque un cambio en la concentración de las resinas para ser desestabilizado. Esta perturbación altera la estabilidad del asfalteno y debilita las fuerzas repulsivas, aumentando la atracción de las partículas de asfalteno y formando los agregados que logran precipitar (Delgado, 2006). La muestra Micro 1 (Figura 1) tiene un valor del mismo orden del blanco que puede atribuirse a que el proceso de irradiación no fue efectivo, debido a que la irradiación se realizó por períodos muy cortos (10 s) lo que sería equivalente a no haber irradiado la muestra. Por esta razón, se considera que a estas condiciones de irradiación no ocurre una precipitación significativa que justifique el uso de este método como alternativa en el proceso de precipitación de asfaltenos y solo fueron tomados en cuenta los resultados de las otras repeticiones de este método de irradiación para determinar el rendimiento promedio de este proceso.



**Figura 1:** Rendimientos de sólidos obtenidos en las pruebas realizadas

Los tres métodos evaluados muestran resultados satisfactorios en la extracción, ya que presentan valores de rendimiento superiores al del blanco: agitación 36,14 % p/p, y en promedio ( $\pm$ desviación estándar de los resultados de cada método) para microondas  $49,10 \pm 3,72$  % p/p y para ultrasonido  $40,96 \pm 0,45$  % p/p, siendo la irradiación microondas la que obtiene el mayor rendimiento de sólido precipitado. Además, puede observarse que los métodos alternativos presentan rendimientos superiores al del método de referencia, en el cual la influencia de la agitación en la precipitación ha sido demostrada en el pasado (Chirita et al, 2011; Fernández, 2012; Betancourt et al, 2012).

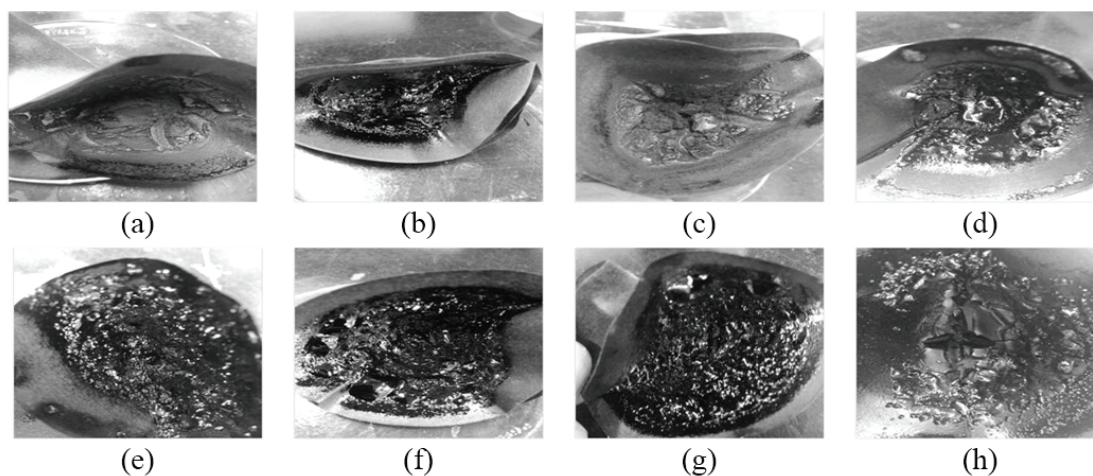
Otro aspecto importante a resaltar es la influencia que muestra la irradiación microondas sobre la naturaleza coloidal de la mezcla asfalteno-resina, ya que es capaz de lograr un rendimiento de casi 9 %p/p por encima del obtenido con el

ultrasonido y alrededor de 12 %p/p por encima del obtenido por agitación. Este resultado puede basarse en que ya ha sido demostrado que la suspensión coloidal que conforma el residuo (antes expuesto) es afectada por el diferencial de potencial que se genera dentro de la solución en base al movimiento de partículas coloidales cargadas (causantes de la precipitación de asfaltenos en tuberías) (Delgado, 2006). En el caso del microondas, este movimiento pudiera asociarse a los fenómenos de conducción iónica o migración electroforética de iones que existen dentro de la cavidad bajo la influencia del campo eléctrico cambiante (Mandal et al, 2007), favoreciendo primordialmente el movimiento de los iones de las moléculas polares (asfaltenos y resinas, principalmente) (Padilla et al, 2015), y modificando las cargas eléctricas del sistema resina-asfalteno y su concentración, lo que causa una perturbación en el balance de fuerzas entre las micelas y su consiguiente floculación y precipitación.

A diferencia de las microondas, en el ultrasonido las ondas suministradas deben viajar dentro de la materia y envuelven ciclos de expansión y compresión durante ese viaje. Las burbujas que se forman debido a estos ciclos crecen y colapsan. Este proceso se llama cavitación y ocurre cuando el ultrasonido pasa a través de un medio líquido, causando rarefacciones (disminuciones de densidad) alternativas y compresiones (Wang et al, 2006). Estas burbujas formadas dentro del solvente debido a la acción del ultrasonido colapsan con diferentes intensidades, pudiendo incidir directamente en las fuerzas de unión entre los asfaltenos y resinas, desestabilizando el equilibrio coloidal y facilitando su precipitación. Este fenómeno, aunque modifica el equilibrio resina-asfalteno, causa cambios de menor magnitud que en el caso de las microondas. Este resultado

es contrario al que se ha encontrado en estudios previos como Shedid (2004) y Yudin y Anisimov (2007), en los cuales la incidencia de las ondas ultrasónicas en mezclas disolvente-asfaltenos previene la agregación de la fracción asfáltica y, por lo tanto, su precipitación. De esta forma, se considera que al estar presentes las otras fracciones, y en particular las resinas, posiblemente exista preferencia hacia la influencia en los enlaces resina-asfalteno más que hacia los enlaces asfalteno-asfalteno, dando origen al desequilibrio del sistema coloidal y la consiguiente precipitación del asfalteno presente.

Cabe destacar que la cantidad precipitada en todos los casos supera la cantidad de asfaltenos que se encuentra presente en el residuo Merey según el análisis S.A.R.A., presentado por Pantaleo et al (2015) (23,57 %p/p de la fracción de asfaltenos). Se establece que, además de los asfaltenos, precipitan parte de las resinas contenidas en el residuo en todos los métodos usados, inclusive el blanco, lo que pudiera afectar el valor del rendimiento obtenido incrementándolo con respecto al que se obtendría si los asfaltenos precipitados estuvieran libres de otras fracciones. Esto puede corroborarse al observar fotos de los sólidos obtenidos en cada caso, mostradas en la Figura 2. En todos los casos con diversos grados, los sólidos son brillantes, lo que corresponde con la presencia de maltenos (probablemente resinas) en el sólido, ya que los asfaltenos son opacos y desmenuzables (Speight, 2011). Este resultado evidencia la necesidad de incorporar una etapa de lavado con solvente del sólido si es deseable aumentar la pureza de la fracción de asfaltenos precipitada, como se recomienda en la bibliografía (Fernández, 2012) y que no fue considerada en este estudio por tratarse de una comparación básica entre los métodos.



**Figura 2:** Precipitados correspondientes a (a) blanco; (b) agitación (Agit); (c), (d) y (e) muestras Micro 1, 2 y 3; y (f), (g) y (h) muestras Ultra 1, 2 y 3



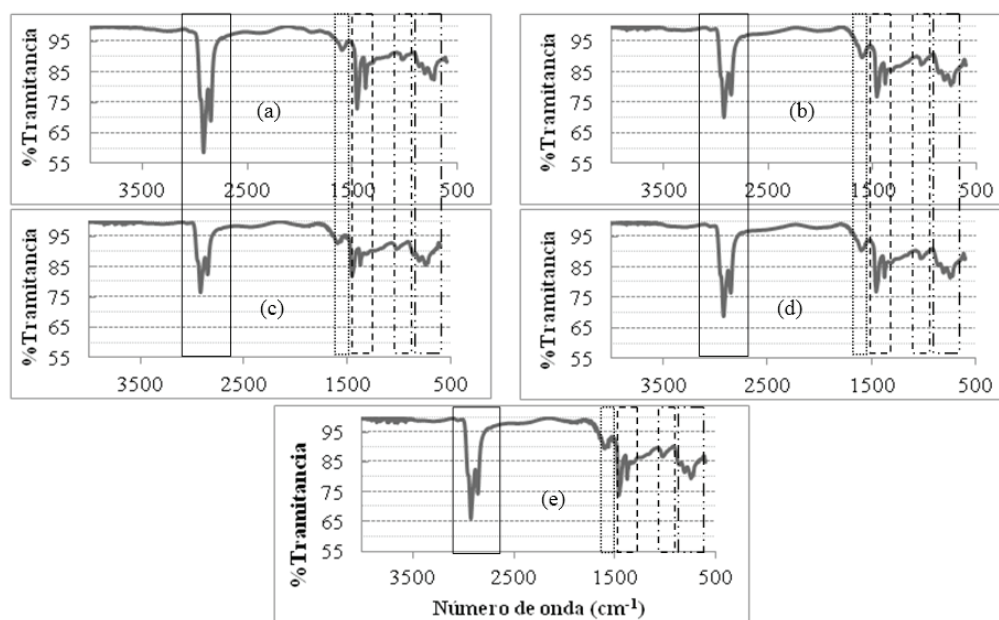
Por último, se evalúan los espectros de IR obtenidos para cada muestra, señalados en la Figura 3 para el residuo Mery, el blanco y el correspondiente a los métodos evaluados.

En todos los casos se obtienen las mismas señales en los mismos rangos de números de onda, los cuales pueden asignarse a los siguientes grupos funcionales (Orrego-Ruiz et al, 2014): estiramiento de enlaces  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_3$  asimétrico  $2920\text{ cm}^{-1}$  y simétrico  $2850\text{ cm}^{-1}$ , doble enlace entre carbonos aromáticos  $1620\text{ cm}^{-1}$ , flexión de enlaces  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_3$  asimétrica  $1454\text{ cm}^{-1}$  y simétrica  $1375\text{ cm}^{-1}$ , enlace S-O  $1020\text{ cm}^{-1}$  y vibraciones asociadas al enlace CH en anillos aromáticos  $875$  y  $810\text{ cm}^{-1}$ , y son típicas de los compuestos derivados de crudo.

La diferencia entre los espectros está asociada a la intensidad de las señales que corresponden con la concentración de los grupos funcionales presentes en los materiales evaluados. Para verificar diferencias en la concentración, se realizó

la comparación con el residuo y con el blanco, con el fin de observar cuál tiene una mayor concentración de grupos presentes, partiendo de que el área representada desde el eje horizontal superior hasta la curva del espectro es una medida semicuantitativa de esta concentración, por lo que una señal con una mayor intensidad representaría una mayor concentración de este grupo en particular (Derrick et al, 2000).

Esta modificación en la concentración de los grupos funcionales presentes en la fracción estudiada puede deberse principalmente a dos aspectos claves. En primer lugar, se encuentra el proceso de separación en sí mismo, mediante el cual la fracción que ha sido separada puede contener distintas cantidades de los grupos funcionales constituyentes en comparación con el residuo de origen, lo que es evidente al comparar la naturaleza de los grupos SARA involucrados; esto genera que la intensidad de las señales evaluadas varíe de una muestra a otra.



**Figura 3:** Espectros de IR de (a) Residuo Mery, (b) Blanco, Muestra obtenida por (c) agitación (Agit), (d) Irradiación con Microondas (Micro 3) y (e) Irradiación con ultrasonido (Ultra 2)

En segundo lugar, se encuentra la posibilidad de que los procesos de irradiación puedan modificar estructuralmente el residuo, debido a que, como se ha postulado en trabajos previos (Britten et al, 2005; Miadonye y McDonald, 2014; Ansari et al, 2015), podrían ocurrir reacciones químicas durante la irradiación que modificarían la estructura de los grupos presentes y su posible concentración dentro de la fracción evaluada. Esta segunda posibilidad no fue considerada en esta investigación debido a que no se está adicionando a la mezcla ninguna fuente de hidrógeno y/o

catalizadores que puedan favorecer las reacciones, tal como se muestra en los resultados presentados por los trabajos de Britten et al (2005), Miadonye y McDonald (2014) y Ansari et al (2015); adicionalmente no fue cuantificado cualquier cambio en la concentración de los grupos funcionales debido a que un análisis de este tipo no estaba contemplado dentro de los alcances de la presente investigación.

Al revisar el resultado del espectro del blanco (Figura 3b) comparado con el del residuo Mery (Figura 3a) puede

observarse que existen diferencias evidentes con solo sumergir el residuo en el solvente. Las señales de doble enlace entre carbonos aromáticos ( $1620\text{ cm}^{-1}$ ) y la del enlace S-O ( $1020\text{ cm}^{-1}$ ) tienen un valor de transmitancia menor en casi 10%, entre el espectro del blanco y el del residuo, correspondiendo entonces a una mayor concentración de estos grupos en el blanco, asociados a los componentes más complejos del crudo (asfaltenos y resinas). En el caso de las señales  $2920$ ,  $2850$ ,  $1454$  y  $1375\text{ cm}^{-1}$ , los cambios representan una disminución de la concentración de los grupos menos complejos (saturados y parte de los aromáticos), mientras que el cambio en las señales  $875$ ,  $810$  y  $750\text{ cm}^{-1}$  representa un incremento en la concentración en el precipitado de los grupos aromáticos, resinas y asfaltenos en las cuales están presentes. Estos resultados son acordes con la precipitación de la fracción pesada del residuo.

En el caso del espectro asociado a la muestra obtenida por agitación (Figura 3c), el comportamiento observado respecto al espectro del residuo (Figura 3a), es una reducción de la transmitancia de las señales asociadas a las fracciones pesadas ( $1620$  y  $1020\text{ cm}^{-1}$ ) y un incremento en la transmitancia de las restantes señales, por lo que puede decirse que aumentó la concentración de las fracciones complejas (asfaltenos y resinas) y se redujo la concentración de las simples (saturados y aromáticos). Si se compara la muestra obtenida por agitación (Figura 3c) con el blanco (Figura 3b), los valores de transmitancia de la primera son evidentemente mayores, lo que muestra que la concentración de todos los grupos en esta muestra es menor a la del blanco.

De igual forma pueden revisarse los espectros de la muestras obtenidas por irradiación con microondas (Figura 3d) y con ultrasonido (Figura 3e). La comparación de ambos espectros con el espectro del residuo (Figura 3a) permite verificar que se obtienen resultados equivalentes a los obtenidos en la comparación del blanco (Figura 3b) con el residuo, con un incremento en la concentración de los grupos complejos y una reducción de la concentración de los grupos menos complejos (precipitación de las fracciones pesadas). En el caso de la comparación con el blanco (Figura 3c), el espectro obtenido con irradiación con microondas (Figura 3d) muestra señales semejantes a las del blanco, indicando que la concentración de los grupos en ambas muestras es similar; mientras que en el caso de la irradiación con ultrasonido (Figura 3e), la transmitancia de todas las señales se redujo en comparación con la del blanco, indicando una concentración mayor de todas las fracciones en general en el primero.

Comparando los tres métodos evaluados, se observa que el que presenta menores valores de transmitancia para todas las

señales es el correspondiente a la muestra de irradiación con ultrasonido, mientras que el que presentan los mayores valores es el correspondiente a la muestra de agitación. Además, en comparación con el residuo Merey, las señales típicas de las fracciones más livianas del crudo ( $2920$ ,  $2850$ ,  $1454$  y  $1375\text{ cm}^{-1}$ ) se encuentran en concentraciones menores en las muestras obtenidas por cualquiera de los métodos evaluados, mientras que las señales que caracterizan a las fracciones pesadas ( $1620$ ,  $1020$  y  $750\text{ cm}^{-1}$ ) asociadas a los enlaces en carbonos aromáticos y S-O, se encuentran en mayor concentración, evidenciando la separación de la fracción pesada lograda por cualquiera de estos métodos.

## CONCLUSIONES

El estudio realizado permitió establecer la viabilidad de precipitar las fracciones pesadas de un residuo de vacío empleando las técnicas emergentes de extracción con irradiación microondas y ultrasonido, logrando mejoras en el rendimiento de sólidos precipitados, un incremento en la concentración de las fracciones pesadas y una disminución de la concentración de las fracciones livianas en el precipitado con respecto al método de referencia utilizado. Queda pendiente corroborar la posibilidad de existencia de reacciones químicas durante los procesos de irradiación evaluados que pudieran modificar la composición de las fracciones existentes, por lo que se recomienda hacer un estudio detallado al respecto.

Adicionalmente, considerando los resultados obtenidos, es posible decir que ambos métodos representan una nueva e interesante vía para lograr el desasfaltado de crudos que debe ser estudiada con profundidad para demostrar los alcances que puedan tener en este campo.

## REFERENCIAS

- ANSARI K., LOKE N., PANDIT A., GAIKAR V., SIVAKUMAR R., KUMAR R., DAS S. (2015). Process Intensification of Upgradation of Crude Oil and Vacuum Residue by Hydrodynamic Cavitation and Microwave Irradiation. *Indian Chemical engineer*, 57(1), 256-281.
- BETANCOURT L., VÁZQUEZ M. (2012). *Determinación de asfaltenos y parafinas del crudo extraído en la región norte en Poza Rica Veracruz, México*. Tesis no publicada, Universidad Veracruzana, Veracruz-México.
- BRITTEN J., WHIFFEN V., MIADONYE A. (2005). Heavy Petroleum Upgrading by Microwave Irradiation. *AWIT Transactions on Modelling and Simulation*, 41, 103-112.

- CARBOGNANI, L., ESPIDEL, Y. (1997). *Separación y caracterización preliminar de los hidrocarburos neutros, ácidos, básicos y anfotéricos provenientes de crudos de la Faja Petrolífera del Orinoco*. Trabajo de Ascenso no publicado, Universidad Simón Bolívar, Sartenejas-Venezuela.
- CARDENAS V., LODI L., SOUZA R., WOLF MACIEL, M., MACIEL F., MEDINA L. (2014). An Experimental Study of a Pilot Plant Deasphalting Process in Subcritical and Supercritical Conditions. *Petroleum Science and Technology*, 32(22), 2659-2665.
- CASTAÑEDA L., MUÑOZ J., ANCHEYTA J. (2014). Current Situation of Emerging Technologies for Upgrading of Heavy Oils. *Catalysis Today*, 220-222, 248-273.
- CHIRITA M. (2011). *Influencia de variables en la precipitación de asfaltenos de crudos de petróleo*. Tesis no publicada. Universidad Rey Juan Carlos, Madrid-España.
- DELGADO J. (2006). *Cuadernos FIRP S369-A. ASFALTENOS: composición, agregación, precipitación*. Mérida: Universidad de los Andes.
- DERRICK M., STULIK D., LANDRY J. (2000). *Infrared Spectroscopy in Conservation Science. Scientific Tools for Conservation*. Los Angeles: Getty Conservation Institute.
- FAHIM M., ALHAHHAF T., ELKILANI A. (2010). *Fundamentals of Petroleum Refining*. Gran Bretaña: Elsevier.
- FERNÁNDEZ C. (2012). *Biodegradación de la fracción de asfalteno proveniente de los crudos Hamaca y Guafita*. Tesis Doctoral no publicada. Universidad Central de Venezuela, Caracas-Venezuela.
- HOUE E., McGRATH M. (2006). When Solvent Deasphalting is the most Appropriate Technology for Upgrading Residue. *IDTC Conference*. London, England.
- LEE S., SPEIGHT J., SUDARSHAN K. (2007). *Handbook of Alternative Fuel Technologies*. Boca Raton, London, New York: CRC Press Taylor & Francis Group.
- MANDAL V., MOHAN Y., HEMALATHA S. (2007). Microwave Assisted Extraction – An Innovative and Promising Extraction Tool for Medicinal. Plant Research. *Pharmacognosy Reviews*, 1(1), 7-18.
- MIADONYE A., MACDONALD B. (2014). Microwave Radiation Induced Visbreaking of Heavy Crude Oil. *Journal of Petroleum Science Research (JPSR)*, 3(3), 130-135.
- MORENO T., VARGAS F. (2017). Factibilidad técnica del empleo de extracción asistida por ultrasonido y extracción asistida por microondas en el proceso de desasfaltado de crudo. Tesis de Grado no publicada, Universidad Central de Venezuela, Caracas-Venezuela.
- ORREGO-RUIZ J., MOLINA D., MEJÍA-OSPINO E., GUZMÁN A. (2014). Understanding the Molecular Information Contained in the Infrared Spectra of Colombian Vacuum Residua by Principal Component Analysis. En *Analytical Methods in Petroleum Applications* (pp. 275-300). London: CRC Press Taylor & Francis.
- PADILLA D., WATT K. (2015). *Precipitación de asfaltenos: Técnicas de predicción y control*. Universidad San Buenaventura, Cartagena-Colombia. Disponible: [http://bibliotecadigital.usbcali.edu.co/jspui/bitstream/10819/2612/1/Precipitaci%C3%B3n%20de%20asfaltenos\\_Dina%20Padilla\\_USBCTG\\_2015.pdf](http://bibliotecadigital.usbcali.edu.co/jspui/bitstream/10819/2612/1/Precipitaci%C3%B3n%20de%20asfaltenos_Dina%20Padilla_USBCTG_2015.pdf) [Consulta]
- PANTALEO, A., PETRUZZELLA, D. (2015). *Obtención de residuales de vacío de composición controlada y alto contenido de asfaltenos usando solventes recuperados*. Miniproyecto. Universidad Simón Bolívar, Sartenejas-Venezuela.
- PARKASH S. (2003). *Refining Processes Handbook*. USA: Chemical, Petrochemical & Process. Gulf Professional Publishing.
- SHEDID A. (2004). An Ultrasonic Irradiation Technique for Treatment of Asphaltene Deposition. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 42(1), 57-70.
- SPEIGHT J. (2011). *The Refinery of the Future*. Oxford: Elsevier.
- WANG L., WELLER C. (2006). Recent Advances in Extraction of Nutraceuticals from Plants. *Trends Food Sci. Tech*, 17(6), 300-312.
- YUDIN I. & ANISIMOV M. (2007). Dynamic Light Scattering Monitoring of Asphaltene Aggregation in Crude Oils and Hydrocarbon Solutions. En *Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics* (pp. 439-68). New York: Springer.

