

**Universidad Central de Venezuela**  
**Facultad de Ciencias**  
**Caracas, Venezuela**



**Influencia de la composición química en la  
estabilidad de mezclas de crudos extrapesados  
de la Faja Petrolífera del Orinoco con crudo  
mejorado**

**Trabajo Especial de Grado  
Presentado Ante la Ilustre  
Universidad Central de Venezuela  
por el Br. Wilinton Hernández  
Vasco para optar al título de  
Licenciado en Química**

**Caracas, Octubre de 2013**

Nosotros, Profesor Paulino J. Betancourt Figueroa Investigador del Laboratorio de Tratamiento Catalítico de Efluentes, de la Facultad de Ciencias, Escuela de Química Universidad Central de Venezuela y la Dra. María Gorayeb del Instituto Tecnológico Venezolano del Petróleo (PDVSA-INTEVEP), certificamos que, el presente Trabajo Especial de Grado, titulado:

**“Influencia de la composición química en la estabilidad de mezclas de crudos extrapesados de la Faja Petrolífera del Orinoco con crudo mejorado”**

Que presenta el Br. Wilinton Hernández, para aspirar al título de Licenciado en Química, ha sido realizado en el Laboratorio de Empaque de Columnas del Instituto Tecnológico Venezolano del Petróleo (PDVSA-INTEVEP), bajo nuestra dirección, durante el año 2013, y con esta fecha autorizamos su presentación.

Caracas, Octubre de 2013.

---

Dr. Paulino Betancourt Figueroa

---

Dra. María Nazira Gorayeb

## RESUMEN

En el presente trabajo especial de grado se planteó el estudio de la influencia de la composición química y las propiedades fisicoquímicas en la estabilidad de los asfaltenos provenientes de crudos de 16, 22 y 26 °API, preparados a partir de la mezcla en diferentes proporciones entre un crudo extrapesado de 8 °API y un crudo mejorado de 32 °API. Tanto los crudos puros como sus mezclas se sometieron a estudios de composición, ensayos fisicoquímicos y pruebas de estabilidad. Estos últimos análisis se realizaron inmediatamente después que las mezclas fueron preparadas ( $t_0$ ), con el fin de establecer la compatibilidad entre sus componentes. Luego, las muestras se almacenaron a 40, 60 y 80 °C y se repitieron los análisis una vez transcurridos dos ( $t_2$ ), cuatro ( $t_4$ ) y seis ( $t_6$ ) meses, con el fin de estudiar el efecto de la temperatura y del tiempo en la estabilidad de las mezclas. A partir de los resultados se determinó que la estabilidad disminuye con el incremento de la gravedad API y el tiempo de almacenamiento, observándose que la mayor variación fue para los crudos de 22 y 26 °API, principalmente debido al efecto del aumento en el contenido de hidrocarburos saturados y a la evaporación de las fracciones livianas o sedimentación de las fracciones pesadas. Se encontró que los métodos que fueron empleados para determinar la estabilidad de los crudos, Valor P e Índice de Heithaus, aportan información que concuerda con el comportamiento observado experimentalmente, sin embargo, el último método no es conveniente para describir el comportamiento de los crudos con bajas concentraciones de asfaltenos a altas temperaturas. Por otro lado, se determinó que el criterio de estabilidad reportado en la literatura para el índice de estabilidad coloidal no es adecuado para los crudos estudiados en este trabajo, por lo que se debieron redefinir. Para caracterizar los crudo estudiados de acuerdo con algunas de sus especificaciones de calidad, se determinaron la gravedad API, acidez, nitrógeno básico y densidad de cada uno, encontrándose además que estas propiedades no influyen en la estabilidad de los mismos. La caracterización molecular de los crudos y de sus asfaltenos mostró que no todo el V y Ni contenido en los crudos precipitó junto con los asfaltenos y, por su parte, los pesos moleculares promedio en

número indican que hay un comportamiento de agregación distinto entre asfaltenos provenientes de crudos con diferente  $\%API$ , pudiendo estar relacionados estos dos últimos resultados. Para afinar mejor esto se recomienda ahondar en el estudio de los asfaltenos.

Los abajo firmantes asignados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: “Influencia de la composición química en la estabilidad de mezclas de crudos extrapesados de la Faja Petrolífera del Orinoco con crudo mejorado”. Presentado por el Br. Wilinton Hernández Vasco, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Química.

\_\_\_\_\_  
Dr. Paulino Betancourt Figueroa  
(Tutor)

\_\_\_\_\_  
Dra. María Nazira Gorayeb  
(Tutor)

\_\_\_\_\_  
Dra. María Antonieta Ranaudo  
(Jurado)

\_\_\_\_\_  
Dr. Juan Negrín Zaccaro  
(Jurado)

## **AGRADECIMIENTOS**

A la Gerencia de Química Analítica de PDVSA-Intevep por darme la oportunidad de realizar el Trabajo Especial de Grado, requisito para graduarme como Licenciado en Química.

A la Dra. María Gorayeb y el Profesor Paulino Betancourt Figueroa por su apoyo y orientación técnica y profesional durante todo el desarrollo del trabajo de tesis.

A todas las personas que de una u otra forma contribuyeron en mi formación profesional y personal, de corazón muchas gracias.

## TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	1
1. OBJETIVOS	4
1.1 Objetivo General	4
1.2 Objetivos específicos	4
2 MARCO TEÓRICO	5
2.1 Clasificación de los crudos	6
2.1.1 Clasificación según la gravedad API (°API)	6
2.1.2 Clasificación según su composición química	7
2.2 Asfaltenos y resinas	9
2.3. Estabilidad y compatibilidad	11
2.3.1 Influencia de los factores que afectan la estabilidad y compatibilidad de crudos	12
2.3.2 Métodos para la determinación de la estabilidad y compatibilidad de crudos	15
2.4 Métodos para la determinación de estabilidad y compatibilidad de crudos	16
2.5 Antecedentes	23
3 ZONA DE ESTUDIO	32
4 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	33
4.1 Plan de trabajo	33
4.2 Muestras	34
4.3 Caracterización de los crudos y mezclas DCOM	34
4.4 Equipos y materiales	35
4.4.1 Equipos y materiales para la preparación de las mezclas DCOM	35
4.4.2 Equipos y materiales para el envejeciendo de las mezclas de DCOM y el crudo AZ-8 en función del tiempo y la temperatura	36
4.4.3 Equipos y materiales para la determinación del Valor P e Índice P de Heithaus	36
4.4.3.1 Solventes	36
4.5 Equipos y materiales para la determinación SARA por TLC/FID, tamaño	37

promedio de partícula (CET) por HPLC y desafaltación del crudo AZ-8 y las muestras DCOM AZ-16 y AZ-22	
4.5.1 Solventes	37
4.6 Preparación de las mezclas DCOM	38
4.7 Pruebas de estabilidad realizadas a las muestras DCOM y al crudo AZ-8	40
4.7.1 Valor P	40
4.7.2 Índice P de Heithaus	42
4.8 Determinación de las propiedades fisicoquímicas de los crudos y las mezclas DCOM	44
4.8.1 Densidad y la gravedad API	44
4.8.2 Determinación de nitrógeno básico	44
4.8.3 Determinación de la acidez	45
4.8.4 Destilación simulada por cromatografía gaseosa	46
4.9 Estudio de la composición de los crudos y las mezclas DCOM	46
4.9.1 Contenido de metales	46
4.9.2 Contenido de azufre	47
4.9.3 Contenido de carbono e hidrógeno	48
4.9.4 SARA por TLC/FID	49
4.9.5 Determinación de peso molecular por cromatografía de exclusión por tamaño de partícula (CET)	51
4.9.6 Desafaltación del crudo AZ-8 y las mezclas DCOM AZ-16 y AZ-22	52
5Resultados	54
5.1 Resultados pruebas de estabilidad del crudo AZ-8 y los DCOM	54
5.1.1 Prueba del Valor P	54
5.1.2 Índice P de Heithaus	61
5.2 Análisis fisicoquímicos	66
5.3 Resultados del estudio de composición	72
5.3.1 Composición en metales	72
5.3.2 Composición de azufre	74
5.3.3 Composición elemental de los asfaltenos aislados de las mezclas DCOM AZ-	76

8, AZ-16 y AZ-22	
5.3.4 Composición SARA por TLC/FID de los crudos y las mezclas DCOM	79
5.3.5 Peso molecular promedio	86
6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	91
7. REFERENCIAS	92
8 ANEXOS	101

## INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Fracciones genéricas que pueden ser separadas de un crudo en base a la diferencia de puntos de ebullición	5
Tabla 2. Valor de °API con respecto al tipo de crudo	7
Tabla 3. Clasificación del crudo según su composición química	8
Tabla 4. Tamaños de muestra e intervalos de dilución valor P	18
Tabla 5. Parámetros de estabilidad de Heithaus	20
Tabla 6 .Crudos y mezclas utilizados para el trabajo de investigación	34
Tabla 7 Análisis y métodos generales seleccionados para el estudio	35
Tabla 8. Solventes para los métodos valor P e Índice P de Heithaus y desafaltación	37
Tabla 9. Solventes métodos SARA por TLC/FID y SEC por HPLC	38
Tabla 10 Criterios de estabilidad para el valor P	42
Tabla 11 Condiciones utilizadas en el equipo para la medición del parámetro P de Heithaus	43
Tabla 12 Resultados del valor P para los DCOM y el crudo AZ-8 a 60°C	56
Tabla 13 Resultados del valor P para los DCOM y el crudo AZ-8 a 40 y 80°C	57
Tabla 14 Parámetros de Heithaus a $t_0$	63
Tabla 15. Parámetros de Heithaus a diferentes temperaturas	64
Tabla 16. Propiedades fisicoquímicas de los crudos y los DCOM a $t_0$	67
Tabla 17. Propiedades fisicoquímicas de los crudos y los DCOM a $t_6$	68
Tabla 18. Contenido en metales para los crudos y las mezclas DCOM a $t_0$	72
Tabla 19. Contenido en metales para el crudo AZ-8 y las mezclas DCOM a $t_6$	74
Tabla 20. Contenido en azufre para los crudos y las mezclas DCOM	75
Tabla 21. Contenido elemental de los asfaltenos de las mezclas DCOM AZ-8, AZ-16, AZ-22	76
Tabla 22. Cálculos teóricos del contenido de Ni y V en los crudos a partir del contenido de metales en los asfaltenos	77
Tabla 23. Resultados del análisis SARA por TLC/FID de los crudos y las mezclas DCOM	80

Tabla 24. Resultados del índice de inestabilidad coloidal para el crudo AZ-8 y los DCOM	83
Tabla 25. Peso molecular promedio para los crudos y las mezclas DCOM a $t_0$	87
Tabla 26. Peso molecular promedio para los crudos y las mezclas DCOM a $t_6$	88
Tabla 27. Peso molecular promedio de los asfaltenos	88
Tabla 28. Datos experimentales parámetros de Heithaus $t= t_0$	101
Tabla 28. Datos experimentales parámetros de Heithaus $t= t_0$	102
Tabla 30. Destilación simulada	103

## INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura modelo de una molécula de asfalteno propuesta por Acevedo y col, para el asfalteno Furrial (A). Comparación con la propuesta por Strausz para los asfaltenos Athabasca (B)	10
Figura 2. Correlación de la calidad de una fracción con el contenido de hidrógeno	14
Figura 3. Curva de Heithaus, concentraciones C1, C2 y C3	20
Figura 4. Faja Petrolífera del Orinoco	32
Figura 5. Plan de trabajo experimental propuesto	33
Figura 6 Montaje experimental para la preparación de la mezclas DCOM	39
Figura 7. Estufas utilizadas para el almacenamiento de las muestras	40
Figura 8. Montaje para al determinación de Valor P y la toma de fotografías a escala del microscopio	42
Figura 9. Montaje experimental utilizado para la determinación del Índice P de Heithaus	44
Figura 10. Titulador potenciométrico. Determinación de la acidez y nitrógeno básico	45
Figura 11. Cromatografo de gases. Agilent 6890.	46
Figura 12. Equipo de ICP-OES. Marca Varian. Modelo Vista Pro, utilizado en la determinación del contenido de metales	47
Figura 13. Equipo PAnalytical empelado en la fluorescencia de rayos X	48
Figura 14. Analizador Elemental empleado en la determinación de carbono C e H	49
Figura 15. Representación de la separación SARA por TLC/FID	50
Figura 16. Equipos utilizados en la determinación SARA por TLC/FID. a) Autoaplicador SES-4250, b) Iatrosocan MK6s	51
Figura 17. Equipo Agilent HPLC 1200 utilizado para CET	52
Figura 18 Montaje experimental empleado para la desafaltación.	53
Figura 19. Fotografías que muestran las imágenes obtenidas por el microscopio en el análisis de Valor P de la mezcla DCOM AZ-16 a $t_0$ . a) Blanco (0 mL de hexadecano);b) con 1,4 mL de hexadecano no se observa la presencia de asfalteno y c) con 1,5 mL de hexadecano comienzan a aparecer asfaltenos precipitados	54

Figura 20. Fotografías que muestran las imágenes obtenidas por el microscopio en el análisis de Valor P de la mezcla DCOM AZ-22 a $t_0$ . a) Blanco (0 mL hexadecano); b) con 1,1 mL de hexadecano no se observa la presencia de asfaltenos y c) con 1,2 mL de hexadecano aparecen asfaltenos precipitados	55
Figura 21 Fotografías que muestran las imágenes obtenidas por el microscopio en el análisis de Valor P de la mezcla DCOM AZ-26 a $t_0$ . a) Con 0,80 mL hexadecano; b) con 0,90 mL hexadecano y c) con 1,0 hexadecano.	56
Figura 22. Valor P vs. el tiempo de almacenamiento de los crudos a 60 °C	57
Figura 23. Valor P vs. Gravedad API a 40, 60 Y 80 °C para los crudos a los diferentes tiempos de análisis	58
Figura 24. Valor P vs. la temperatura para los crudos evaluados a $t_6$	60
Figura 25. Curva de estabilidad obtenida para la mezcla DCOM AZ-26-80 a $t_6$	61
Figura 26. Curva de Absorbancia vs. Volumen de titulante (n-Heptano) para una concentración inicial de crudo de 0,2 g/mL. Ejemplo correspondiente a la muestra DCOM AZ-26, almacenada a 80 °C, evaluada en $t_6$ .	62
Figura 27. Parámetros de Heithaus $P_a$ , $P_o$ y $P$ en función de los diferentes crudos a $t_0$	63
Figura 28. Parámetro P de Heithaus en función de la temperatura	66
Figura 29. Propiedades fisicoquímicas vs. la temperatura.	69
Figura 30 Curvas de la destilación simulada para los crudos y mezclas DCOM a $t_0$ y $t_6$	70
Figura 31. Distribución de los metales contenidos en los crudos y las mezclas DCOM.	73
Figura 32. Distribución de los metales en los asfaltenos del crudo AZ-8 y los DCOM AZ-16 y AZ-22	77
Figura 33. Distribución de la composición SARA por TLC/FID del crudo AZ-8 y los DCOM medida a $t_0$	81
Figura 34. Fracciones SARA vs. la gravedad API para los crudos	82
Figura 35. Índice de inestabilidad coloidal en función de la gravedad API para los crudos a $t_6$	84
Figura 36. Comportamiento del índice coloidal y el valor P en función de la gravedad	85

API a  $t_6$  para las muestras almacenadas a 60 °C

Figura. 37 Comparación de los cromatogramas de los asfaltenos ASF-16, ASF-22 y ASF-26

## INTRODUCCIÓN

El petróleo es quizás la sustancia que representa el mayor recurso energético utilizado por la sociedad moderna a nivel mundial ya que, además de proveer la materia prima para la industria petroquímica, es fuente de energía para el transporte. La palabra petróleo deriva del latín *petra* y *óleum* que significan literalmente aceite de piedra y se refiere a los hidrocarburos que se encuentran en rocas sedimentarias en forma de gases, líquidos, semisólidos o sólidos. El petróleo es una mezcla compleja de hidrocarburos generalmente con menor concentración de elementos como nitrógeno, oxígeno, azufre y metales como níquel, vanadio, hierro.<sup>[1]</sup>

El valor comercial que se le asigna al petróleo depende de su calidad, es por ello que para poder ser utilizado en las diferentes industrias y comercializado a nivel mundial éste debe cumplir con determinadas especificaciones de calidad, razón por la cual debe ser sometido a diversos tratamientos desde su extracción, refinación y comercialización. Debido a ello, es indispensable la utilización de diferentes procesos de tratamiento y transformación para la obtención del mayor número de productos de alto valor comercial. Los diferentes procesos que permiten el mejoramiento del petróleo en la refinación son en general operaciones fisicoquímicas que permiten su transformación en productos útiles.

Estas operaciones incluyen procesos de baja severidad en los cuales el tratamiento se basa en la diferencia del punto de ebullición de los diferentes componentes del crudo con la finalidad de separarlos en fracciones, sin que se lleven a cabo reacciones químicas o cambios en la estructura molecular, o, procesos más drásticos ya sean térmicos y/o catalíticos, denominados procesos de conversión en los cuales las moléculas son modificadas para obtener otras de menor tamaño y con ello fracciones más ligeras.

Las refinerías son diseñadas de acuerdo al tipo de crudo a procesar, por lo tanto, estos

son clasificados en función de su gravedad API (de sus siglas en inglés American Petroleum Institute), que en referencia a la densidad del agua permite catalogar a un crudo como liviano, mediano, pesado o extrapesado. Los crudos de gravedad API > 22,3 son los de mayor demanda comercial, sin embargo, las reservas de este tipo de crudos a nivel mundial representan aproximadamente un 28%, mientras que las de crudos extrapesados y pesados abarcan el 35%.<sup>[2]</sup> Actualmente, las reservas de crudos livianos o convencionales están en declinación y este hecho ha provocado que se preste mayor atención a los crudos pesados y extrapesados. La viscosidad de los crudos convencionales oscila entre 1 cP (centipoise) y aproximadamente 10 cP, mientras que la viscosidad de los crudos pesados y extrapesados puede fluctuar entre 20 cP y 1000 cP. Aún cuando el petróleo pesado y extrapesado es menos valioso y más difícil de producir y refinar por su alto contenido de contaminantes, la coyuntura actual muestra que ahora los yacimientos de petróleo pesado y extrapesado pueden ser explotados en forma rentable.

En Venezuela el recurso natural predominante de la economía es el petróleo, es decir, este sector es el que más influye en la actividad productiva nacional. El Estado venezolano cuenta con la mayor reserva petrolera a nivel mundial, ubicada en la Faja Petrolífera del Orinoco (FPO), la cual contiene, en su mayoría, crudo extrapesado (gravedad API <9,9). Por ende, estos crudos presentan una alta viscosidad, un alto contenido de contaminantes y una alta tendencia a la formación de residuos durante su refinación. Exigiendo mayor esfuerzo e inversión tanto en la obtención de productos útiles a partir del petróleo como en la disposición final de los residuos que estos generan en los distintos procesos. Adicionalmente, para poder refinar este tipo de crudos se requiere de refinerías más complejas, que permitan una conversión profunda de estos y que garanticen su máximo aprovechamiento.

En vista de la complejidad de los crudos extrapesados, que en una primera etapa ya presentan limitaciones para su transporte dada su alta viscosidad, se ha venido implementado nuevas tecnologías que permitan transportar, almacenar y refinar el

crudo con una inversión aceptable. La mezcla de crudos extrapesados con crudos mejorados surge como una alternativa rentable para el mejoramiento de las características del crudo extrapesado que faciliten su transporte, procesamiento y comercialización, impulsándose así las oportunidades de estudio hacia la medida de la compatibilidad y estabilidad de estas mezclas que no en todos los casos resultan ser las óptimas, provocando la precipitación de asfaltenos que impactan negativamente los sistemas de transporte (tuberías, válvulas, banqueros, etc.) y los diferentes procesos involucrados en la refinación. Por otra parte, los crudos actualmente disponibles como el crudo Mesa 30 no serán suficientes para la inmensa cantidad de crudo extrapesado que aún queda por explotar, lo que lleva a la necesidad de estudiar la compatibilidad con crudos mejorados, que si bien actualmente no se visualiza como la mayor preocupación, a futuro será un punto a consideración en la industria mientras no se dispongan de tecnologías menos convencionales, adecuadas a este tipo de crudos.

Con el conocimiento de la estabilidad y compatibilidad de ciertos crudos y la comprensión del comportamiento desde el punto de vista molecular en base a las diferentes fracciones que constituyen el crudo, se podría establecer posibles mezclas de crudos que resulten compatibles y que representen una solución al problema en el manejo de los crudos extrapesados. El presente trabajo plantea el estudio de la influencia de la composición química y propiedades fisicoquímicas de los crudos extrapesados de la Faja Petrolífera del Orinoco en su estabilidad en base a los asfaltenos. Para llevar a cabo este trabajo experimental se plantea realizar mezclas en diferentes proporciones de crudo extrapesado y crudo mejorado a una determinada gravedad API que resulten compatibles y que representen una solución al problema del transporte, refinación y comercialización de crudos extrapesados.

# **1 Objetivos**

## **1.1 Objetivo general**

Evaluar los cambios en la estabilidad de un crudo extrapesado de la Faja Petrolífera del Orinoco al modificar su composición y, por ende, sus propiedades fisicoquímicas, cuando es mezclado con un crudo mejorado en distintas proporciones.

## **1.2 Objetivos específicos**

1. Estudiar la compatibilidad y estabilidad de los crudos y sus mezclas, en términos de la precipitación de los asfaltenos a lo largo de 6 meses de almacenamiento y a varias temperaturas
2. Determinar mediante los métodos Valor P y el parámetro P de Heithaus, el rango de proporciones dentro del cual las mezclas de crudos mantienen su estabilidad así como la temperatura óptima de almacenamiento de las mismas
3. Adecuar la metodología para la determinación del Índice P de Heithaus a partir de espectroscopia de infrarrojo cercano.
4. Determinar las propiedades fisicoquímicas de los crudos y sus mezclas tanto estables e inestables.
5. Estudiar la composición y características moleculares globales de los crudos y sus mezclas, haciendo énfasis en aquellas que estén dentro de los límites de estabilidad.
6. Establecer la correspondencia entre el comportamiento de estabilidad del crudo, su composición química y sus propiedades fisicoquímicas.

## 2 MARCO TEÓRICO

El petróleo es una mezcla compleja de hidrocarburos, usualmente con una menor concentración en componentes como nitrógeno, oxígeno, azufre y trazas de algunos metales como hierro, níquel, vanadio, sodio, y calcio, que varían de acuerdo con la localización, los cambios fisicoquímicos ocurridos, la edad y profundidad del campo<sup>[3]</sup>. La palabra petróleo proviene del latín *petra* y *óleum*, que significan piedra de aceite, y se refiere a los hidrocarburos que se encuentran en rocas sedimentarias en forma de gases, líquidos, semilíquidos o sólidos, formados por la descomposición de materia orgánica como plantas acuáticas y animales sepultados durante millones de años bajo la superficie terrestre. En condiciones normales el petróleo es una sustancia que presenta variaciones en las características fisicoquímicas como el color, la viscosidad, la densidad, el olor entre otros y, estas variaciones dependen de las concentraciones en las que se encuentran los hidrocarburos en el crudo. Esta mezcla compleja contiene fracciones de diferentes puntos de ebullición, por lo tanto, puede ser separado por destilación en diferentes fracciones genéricas.

Tabla 1. Fracciones genéricas que pueden ser separadas de un crudo en base a la diferencia de puntos de ebullición<sup>[1]</sup>

Fracción	Punto de ebullición °C	Punto de ebullición (°F)
Nafta liviana	1-150	30-300
Gasolina	1-180	30-335
Nafta pesada	150-205	300-400
Queroseno	205-260	400-500
Gasoil liviano	260-315	400-600
Gasoil pesado	315-425	600-800
Gasóleo de vacío	425-600	800-1100
Residuo	> 600	>1100

El término crudo es empleado en la industria petrolera para hacer referencia al petróleo no refinado y este, a su vez, es clasificado de acuerdo a determinados parámetros en crudo liviano, mediano, pesado o extrapesado.

## **2.1 Clasificación de los crudos**

### 2.1.1 Clasificación según la gravedad API (de sus siglas en inglés American Petroleum Institute)

Este parámetro es generalmente el más usado para clasificar un crudo y está definido como la relación entre las densidades del crudo y del agua a la misma temperatura, 60 °F (15,6 °C)

El °API es una conversión de la gravedad específica para definir mejor la escala de densidad de los crudos y productos. Para un crudo extrapesado, el valor de gravedad API es menor a los 10 °API, mientras que la de un crudo pesado oscila entre 10-21,9 °API, la de un crudo mediano entre 22 y 29,9 °API y la de un crudo liviano entre 30-41,9 °API. Por lo tanto, a menor gravedad API, el crudo tiene una mayor viscosidad al igual que su contenido en contaminantes, lo que hace más compleja su refinación.

Este parámetro no está íntimamente ligado a la estabilidad del crudo, debido a que un crudo con baja gravedad API, alto contenido en asfalteno puede ser muy estable en cuanto a problemas de precipitación de asfaltenos, de forma similar un crudo con alta gravedad API pudiese ser inestable o estable en el mismo caso de estabilidad de los asfaltenos. Por otra parte la estabilidad del crudo o mezcla podría ser afectada al exponer al crudo a determinadas condiciones como; altas temperaturas o presiones.

La gravedad específica se puede calcular mediante la relación de ésta con la gravedad API a partir de la siguiente ecuación:

$$GE = \frac{141,5}{API + 131,5} \quad (1)$$

Tabla 2. Valor de °API con respecto al tipo de crudo o <sup>[4]</sup>

<b>Crudo</b>	<b>°API</b>
Condensado	> 42
Liviano	30-41,9
Mediano	22-29,9
Pesado	10-21,9
Extrapesado	< 9,9
Bitumen	< 8

### 2.1.2 Clasificación según su composición química

El crudo está constituido en su mayoría por carbono (84-87 %p/p) e hidrógeno (11-14 %p/p). La clasificación química se refiere a la mezcla de compuestos de hidrocarburos específicos que constituye el petróleo. La composición de estos materiales está relacionada con la naturaleza y mezcla del material orgánico que da origen a los hidrocarburos y está sujeta a los procesos naturales como la biodegradación y por el efecto de contacto con el agua en el subsuelo. El petróleo es el resultado de la metamorfosis natural que surge de los cambios físicos y químicos en condiciones particulares, lo que lleva a esperar que un crudo varíe de una zona a otra. Las fracciones de hidrocarburos contenidas en el crudo son clasificadas como sigue:

- ✓ Parafinas: hidrocarburos saturados, con cadenas lineales o ramificadas sin ningún anillo.
- ✓ Cicloparafinas : denominados naftenos en la industria, son hidrocarburos saturados con uno o más anillos con cadenas lineales o ramificadas, comúnmente conocidos como hidrocarburos alicíclicos.

✓ Aromáticos: hidrocarburos que contiene uno o más anillos aromáticos que pueden ser sustituidos con anillos nafténicos y/o cadenas parafinicas.

En función de las fracciones que componen el crudo y de las proporciones en las que se encuentren, éste se clasifica de acuerdo al comportamiento químico en: parafínico, aromático o nafténico. Una clasificación acorde con la composición química en el intervalo de ebullición de 250 a 300 °C se muestra en la siguiente tabla 3.

Tabla 3. Clasificación del petróleo según su composición<sup>[3]</sup>

Tipo de crudo	Composición en el intervalo de temperaturas de ebullición 250-300°C				
	%	%	%	%	%
	Parafinas	Naftenos	Aromáticos	Ceras	Asfalto
Parafínico	46-61	22-32	12.25	1,5-10	0-6
Parafínico-nafténico	42-45	38-39	16.20	1-6	0-6
Nafténico	15-26	61-76	8-13	Trazas	0-6
Parafínico nafténico, aromático	27-35	36-47	26-33	0,05-1	0-10
Aromáticos	0-8	57-78	20-25	0-0,5	0-20

La clasificación del crudo se fundamenta en el tipo de hidrocarburo que prevalece mayoritariamente, sin embargo, éste también contiene cantidades en menor concentración de azufre (0-5% p/p), oxígeno (0-0,5%p/p), nitrógeno (0-0,2) y compuestos organometálicos. De estos, el contenido de azufre es un factor importante, ya que se trasladará casi en su totalidad a los productos de refinación que están sometidos a fuertes restricciones de calidad respecto a su contenido. Por lo general, el azufre es más abundante en las fracciones pesadas. Éste puede presentarse como

ácido sulfhídrico disuelto en el crudo que puede desprenderse como sulfuro de hidrógeno ( $H_2S$ ), el cual es altamente tóxico. De igual forma se encuentra formando parte de compuestos hidrocarbonados como mercaptanos o tioles, sulfuros, tiofenos y benzotiofenos polisustituídos. Estos compuestos de azufre contribuyen a la corrosión de las instalaciones productivas, al envenenamiento de los catalizadores involucrados en los procesos y también al incremento de la contaminación ambiental como resultado de la combustión de los derivados. Al igual que el azufre, los compuestos organometálicos son causa de envenenamiento de los catalizadores, principalmente por deposición de níquel y vanadio o por fuerte quimisorción del nitrógeno ( $NH_3$ ).

## **2.2 Asfaltenos y resinas**

Para objeto de estudio, el crudo es separado en cuatro fracciones de hidrocarburos principales que vienen dadas por las fracciones de hidrocarburos saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos. Los trabajos de investigación se enfocan esencialmente en las fracciones de asfaltenos y resinas la cuales aportan la mayor complejidad al crudo.

Los asfaltenos son la fracción del crudo más estudiada debido a su complejidad y a los problemas operacionales que generan a consecuencia de la precipitación de estos en los diversos procesos, como la deposición en las tuberías, y dificultades por la presencia de coque en los procesos de refino. Históricamente los asfaltenos han sido descritos como una suspensión coloidal de carácter polar asociada a los asfaltenos (fase dispersa) en un medio solvente como lo son los maltenos.<sup>[5,6,7]</sup> Su definición clásica se basa en su solubilidad en tolueno y su insolubilidad en un exceso de n-alcenos, que resulta ser un factor fundamental en el estudio de la estabilidad e incompatibilidad de las mezclas de crudos. Según Manoj y col., 2009, los asfaltenos son una fracción de alto peso molecular, de color marrón o negro, formada por sólidos amorfos que contienen carbono, hidrógeno, nitrógeno, oxígeno y azufre. Se piensa que están constituidos por anillos aromáticos condensados, cadenas alifáticas cortas y

estructuras de anillos nafténicos.<sup>[8]</sup> En la figura 1, se muestran dos tipos de estructuras de asfaltenos propuestas.

Por otro lado, la fracción de las resinas es menos aromática que los asfaltenos, con relaciones H/C comprendidas entre 1,31-1,5, razón por la cual presentan mayor solubilidad en solventes alifáticos. Esta aromaticidad intermedia, permite que las resinas solvaten el núcleo aromático de los asfaltenos, produciendo agregados asfaltenos-resinas estables. La habilidad de las resinas para disociar las uniones intermoleculares entre los asfaltenos, resultan en una disminución del tamaño de los agregados.<sup>[1]</sup>

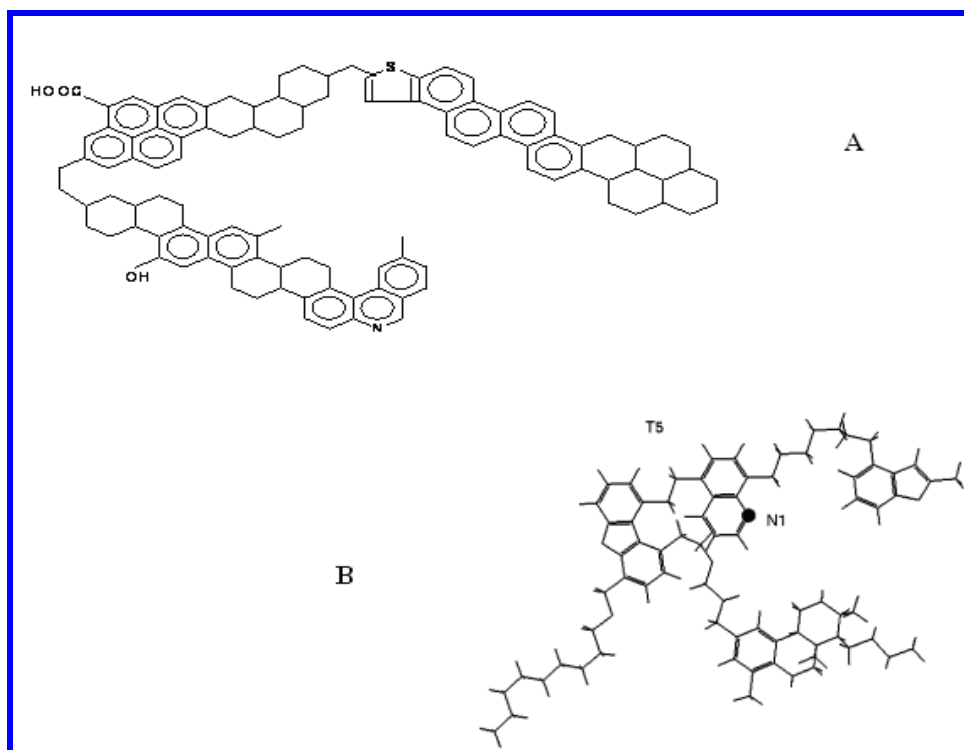


Figura 1. Estructura modelo de una molécula de asfalteno propuesta por Acevedo y col, para el asfalteno Furrial (A). Comparación con la propuesta por Strausz para los asfaltenos Athabasca (B)<sup>[9,10]</sup>

El estudio de las resinas no se ha realizado tan extensamente como lo ha sido con la fracción de asfaltenos. Sin embargo, las investigaciones indican que las resinas son de

estructura similar y sustancialmente de menor peso molecular comparadas con los asfaltenos, son solubles en n-pentano o n-heptano, con punto de ebullición menor a 300 °C y pueden ser destiladas sin descomposición térmica. Adicionalmente, éstas juegan un papel importante en la estabilidad del crudo, evitando la separación de los constituyentes de la fracción de asfaltenos, o parte de ésta, como una fase aislada.<sup>[11]</sup> Según Premuzic y col., (1999), las resinas son esenciales para la formación de las micelas que mantienen la estabilidad coloidal del crudo en la medida que los asfaltenos permanezcan dispersos en un sistema como un todo.<sup>[12]</sup>

### **2.3 Estabilidad y compatibilidad**

La industria petrolera ha enfocado el negocio hacia la extracción de los crudos pesados y extrapesados. Si bien es cierto que estos son más difíciles de manipular, procesar y comercializar, también es cierto que la reserva de crudos convencionales va en decadencia y esto ha inclinado la atención hacia los crudos extrapesados disponibles que actualmente representan la mayor reserva a nivel mundial. Dada la dificultad de su manejo se han venido implementando nuevas tecnologías con el fin de poder extraer, transportar, refinar y comercializar de forma práctica y rentable estos crudos, evitando en todo caso los problemas operacionales. Para ello se han venido preparando mezclas de estos con crudos livianos o con crudos mejorados o sintéticos de mayor gravedad API, con el fin de aumentar la gravedad API y por ende disminuir la viscosidad de los crudos extrapesados, para poder optimizar los procesos de transporte, refinación, comercialización etc. Sin embargo, la estabilidad y compatibilidad de estas mezclas no resulta ideal en todos los casos y para tales fines, pudiendo generar en algunos casos la precipitación de los asfaltenos, y como consecuencia, problemas de taponamiento y ensuciamiento de los sistemas.

Por lo tanto, dada la situación de ventas de crudos a nivel mundial, la medición y predicción de la estabilidad de crudos comerciales y de su compatibilidad de mezclas con otros crudos y/o productos de refinería es una necesidad real y cada vez más

concreta. Para tal estudio es importante diferenciar los términos inestabilidad y compatibilidad que, para el primer caso es generalmente usado cuando ocurre alguna formación de lodo o sedimento, goma u oscurecimiento en el líquido después que ha transcurrido un período de tiempo, <sup>[13]</sup> mientras que la incompatibilidad se refiere ya sea a la formación de un precipitado o (sedimento) o a una separación de fases entre dos líquidos, inmediatamente después de haber sido mezclados dos o más crudos. Los sedimentos pueden darse en diversas formas:

- 1- Material disuelto en el líquido
- 2- Material precipitado
- 3- Material emulsificado en el líquido

Estos, en condiciones favorables, pudiesen redisolverse con la potencial consecuencia de causar un incremento de la viscosidad.

Hoy en día, existen múltiples herramientas que permiten de una u otra forma investigar el comportamiento de la compatibilidad y estabilidad de una mezcla a partir de diversos estudios experimentales. Los factores principales a considerar son: el análisis elemental para determinar la relación en la cual están presentes los átomos; densidad y gravedad específica; la volatilidad; la viscosidad; el contenido de asfaltenos; la acidez; el contenido de metales, cuyo fin es incluir todas las posibles variables influyentes que afectarían la estabilidad y compatibilidad, sumando a ello las condiciones externas como los cambios de presión y temperatura que de alguna manera afectan las diferentes interacciones en el seno de los productos crudos o las mezclas de estos.

### **2.3.1 Influencia de los factores que afectan la estabilidad y compatibilidad de los crudos<sup>[1]</sup>**

- ✓ **Contenido en asfaltenos**

Los asfaltenos junto con las resinas comprenden la fase dispersa del crudo, mientras que el resto de los maltenos comprenden la fase continua, por lo tanto, la precipitación de los asfaltenos depende de la estabilidad coloidal en estos sistemas complejos, razón por la cual el contenido de asfaltenos juega un papel importante en la estabilidad. Puesto que los asfaltenos están generalmente definidos por su insolubilidad en n-alcenos livianos, es de esperarse entonces que en mezclas, crudos o productos más ricos en parafinas la estabilidad se vea afectada en comparación con medios nafténicos-aromáticos.

✓ **Densidad/gravedad específica<sup>o</sup>API**

Este es uno de los principales parámetros que se ha utilizado en la industria petrolera, específicamente para clasificar un crudo. El valor de gravedad API define de alguna manera el valor comercial del crudo además del contenido de contaminantes.

✓ **Volatilidad**

Se ha observado que existe una correlación entre la calidad de las fracciones del petróleo y relación H/C. (Figura 2). Los crudos más livianos, generan en los procesos de destilación principalmente productos que tienen una relación alta de H/C como la gasolina, el querosén, el diesel y los aceites lubricantes. Mientras que los crudos pesados generan por destilación productos con una baja relación de H/C de estos productos, siendo la mayor parte de sus constituyentes los compuestos de altos puntos de ebullición o los residuos de la destilación que contienen además heteroátomos. Evidentemente a menor relación de carbono hidrógeno, el contenido en anillos aromáticos o moléculas condensadas de aromáticos incrementa, y por lo tanto, la calidad de la fracción del crudo es menor puesto que el contenido de residuo de carbón es mayor.

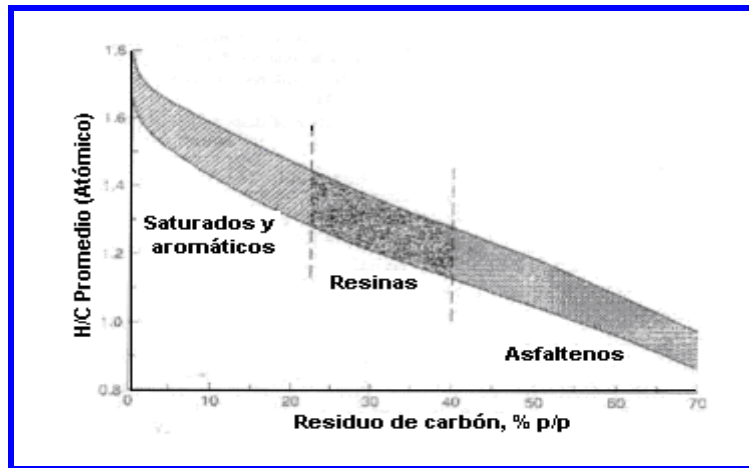


Figura 2. Correlación entre la calidad en términos de residuo de carbón y su relación H/C <sup>[1]</sup>

#### ✓ **Análisis Elemental**

La incompatibilidad podría ser vinculada a los diferentes heteroátomos presentes en el crudo. Las proporciones de los elementos en el petróleo varían dentro de rangos pequeños: carbono 83,0-87,0%, hidrógeno 10,0-14,0%, nitrógeno 0,10-2,0%, oxígeno 0,05-1,5%, azufre 0,05-6,0%. Sin embargo, hay una amplia variación entre las propiedades fisicoquímicas de los crudos más livianos y los extrapesados. Por otra parte, existe una relación entre el contenido de nitrógeno y azufre y la estabilidad de los crudos, dado que se sospecha que a altas concentraciones de heteroátomos estos tienden a la formación de residuos en el crudo.

#### ✓ **Acidez**

La acidez del crudo o sus productos genera principalmente problemas de corrosión en los procesos de refinación. Esta es usualmente medida en términos del número ácido, el cual se define como el número de equivalente por gramo de álcali requerido para neutralizar la acidez de la muestra de crudo. No se espera presencia de acidez debida a constituyentes inorgánicos en el crudo, pero sí debido a compuestos orgánicos ácidos.

En general, el carácter ácido puede provenir tanto de contribuciones de ácidos orgánicos fuertes como de ácidos orgánicos débiles. Números de acidez con valores por encima de 0,15 mg. de hidróxido de potasio por gramo de muestra son considerados altos. Estos crudos pudiesen presentar una tendencia a la precipitación de sus asfaltenos.

#### ✓ **Contenido de metales**

La mayoría de los crudos contienen constituyentes metálicos. En general, en el crudo virgen se encuentran elementos como (vanadio, níquel, sodio, hierro, entre otros). De estos, los principales son el níquel y el vanadio en lo que respecta al comportamiento del crudo en las operaciones de procesamiento. La incompatibilidad produce la deposición de metales sobre los catalizadores, haciendo que se desactiven bien sea por el bloqueo de los poros o por la destrucción de sus sitios activos.

El contenido de metales alrededor de 200 ppm es considerado significativo. El alto contenido de estos podría generar una mayor tendencia en los crudos a formar sedimentos en los diferentes procesos a los que se somete en las refinerías.

#### ✓ **Nitrógeno básico**

La determinación de nitrógeno básico se fundamenta en la valoración potenciométrica de los componentes orgánicos básicos contenidos en el crudo. La metodología a utilizar se basa en la medición del nitrógeno básico por titulación potenciométrica según la norma UPO Método 269-90 Nitrógeno básico en hidrocarburos por titulación potenciométrica, donde la muestra es titulada con ácido acético glacial. El rango de detección establecido en la norma va de 0,0001 a 1,0 %p/p para destilados y 0,001 a 5 % en peso para crudos pesados. La mayoría de los componentes básicos orgánicos del crudo se encuentran en las fracciones livianas.<sup>[14]</sup>

## 2.4 Métodos para la determinación de estabilidad y compatibilidad de crudos

Los métodos empleados en general se fundamentan en la solubilidad de los asfaltenos

- Prueba de la mancha ASTM D-4740
- Valor P Shell (SMS-1600,83)
- Parámetro de Heithaus (Parámetro P)
- Punto de Equivalencia de Tolueno (ASTM-STP-878)
- Prueba de Dilución en Heptano
- Parámetros de Solubilidad (Irvin Wiehe)

### ✓ **Método de Prueba de la Mancha (ASTM D-4740)** <sup>[15]</sup>

Mide la tendencia de floculación de los asfaltenos de una muestra de crudo o producto al ser mezclada con un Fuel Oil N°2 en proporciones iguales. Se detecta mediante la observación de la mancha formada por la mezcla en un papel de filtro. La presencia de un halo o doble mancha indica que existen asfaltenos floculados en la mezcla.

El método define cinco tipos de manchas de referencia. La primera de ellas, clasificada como N°1, consiste en una mancha uniforme, con completa ausencia de anillos internos. La segunda (N°2) muestra la presencia de un anillo interno incipiente, con muy baja definición. La tercera (N°3) muestra un anillo interno claramente definido, ligeramente más oscuro que el anillo externo. La cuarta mancha (N°4) presenta un anillo interno bien definido y de color mucho más oscuro que la parte externa de la mancha. Finalmente, la N°5 muestra la presencia de partículas sólidas en el centro de la mancha y esta zona es mucho más oscura que la externa.

Toda mezcla que compare con la referencia N° 1 es considerada compatible, mientras que aquellas que comparan con las referencias 3, 4 y 5 son consideradas

incompatibles. Las mezclas que caen dentro de la categoría N° 2 se consideran dentro de los límites de compatibilidad.

El método del Spot test tiene la ventaja de ser un método de determinación rápida de compatibilidad de un producto o mezcla y de haber sido desarrollado específicamente para este fin (a diferencia de otros métodos que fueron desarrollados para medir estabilidad de productos craqueados). Su principal desventaja radica en el escaso rango de medición relativa (sólo existe una posibilidad entre cinco para determinar que una muestra es estable o compatible).

✓ **Prueba de Valor P Shell (SMS-1600-83)** <sup>[16]</sup>

Este método fue desarrollado por Shell International Research Maaschappi para determinar el estado de peptización de los asfaltenos en sistemas de hidrocarburos pesados, principalmente residuos de residuales, con viscosidades menores de  $2 \times 10^6$  cSt a 50°C con aplicación principal en el control del nivel de conversión de procesos térmicos, especialmente en el proceso de viscoreducción de residuos, sin embargo, se ha venido utilizando para evaluar la compatibilidad de mezclas crudos y/o residuos con otros crudos o con fracciones livianas-medianas.

El método consiste en la dilución de 1 gramo de muestra a ser evaluado, que previamente se verificó que no fuese intrínsecamente inestable (Valor  $P < 1$ ), y estuviese libre de agua. Se adiciona hexadecano (cetano) en diferentes volúmenes para determinar el volumen requerido de este solvente para el inicio de la floculación de los asfaltenos presentes en la muestra.

En la siguiente tabla 4 se muestran las condiciones a considerar en el método dependiendo del Valor P esperado.

Tabla 4. Tamaños de muestra e intervalos de dilución

Valor P esperado	Dilución crítica esperada (mL)	Tamaño de muestra (g)	Intervalo de dilución (mL/g)
1 a $\leq$ 1,5	0 a $\leq$ 0,5	1,00 $\pm$ 0,01	0,05
>1,5 a $\leq$ 3	>0,5 a $\leq$ 2	1,00 $\pm$ 0,01	0,1
3 $\leq$ 5	>2 a $\leq$ 4	2,00 $\pm$ 0,01	0,25

A partir de la “dilución crítica” denominada como el volumen máximo de hexadecano en el cual puede ser diluido 1 gramo de la muestra sin que se observe floculación de los asfaltenos, se realiza el cálculo del Valor P sumando 1 a la dilución crítica. El Valor P mínimo para mezclas de crudos no ha sido reportado, pero empíricamente se estima que el límite de estabilidad (LE) es de 1,25 y el límite crítico de estabilidad (LCE) 1,15.

Se debe tener cuidado en no confundir la presencia de sedimentos o cristales de parafinas con los asfaltenos observados en la prueba. Generalmente los sedimentos observados son de color oscuro a negro. Para evitar la interferencia de las parafinas, el objeto porta muestra debe ser colocado en una plancha a una temperatura no mayor de 80 °C por 20 segundos para fundir las parafinas

✓ **Parámetro de Heithaus (Parámetro P)**<sup>[17]</sup>

Este parámetro fue desarrollado por Heithaus para la predicción de la estabilidad de crudos pesados y asfaltos a través de la determinación del índice P. Así una solución de crudo o fracción en un solvente aromático como tolueno o  $\alpha$ - metilnaftaleno es titulada con una parafina como n-heptano, iso-octano o hexadecano hasta que la precipitación de los asfaltenos ocurra. En este punto la fracción de volumen de solvente aromático en relación al volumen total dado por el volumen de solvente ( $V_s$ ) y el volumen de titulante ( $V_t$ ) es llamado relación de floculación.

$$FR = \frac{V_s}{V_s + V_t} \quad (2)$$

De forma similar la concentración de crudo (C) viene dada por la fracción en peso del crudo en la muestra ( $W_A$ ) en relación al volumen total solvente titulante:

$$C = \frac{W_A}{V_s + V_t} \quad (3)$$

Para obtener el parámetro de Heithaus se grafica el FR en función de la concentración C, esto para varias pruebas en las cuales se varía la concentración de crudo. Del gráfico se obtiene por regresión lineal el punto de corte en el eje Y llamado  $FR_{MAX}$  que representa el solvente y titulante promedio en el cual el crudo es soluble en todas las concentraciones, y extrapolando la recta al eje x se obtiene el  $C_{min}$  que representa la mínima cantidad de n-heptano para iniciar la precipitación de los asfaltenos en ausencia de tolueno normalmente expresada en volumen de n-heptano por masa de crudo ( $mL\ g^{-1}$ ). En este punto ( $V_s$ ) es igual a cero y la muestra solo contiene al crudo y al titulante <sup>[16]</sup>. A partir de estos valores es posible determinar los parámetros de compatibilidad ; (Pa) definido como el poder de solvencia o peptización requerido de los asfaltenos, (Po) poder de solvencia disponible de los maltenos y (P) poder de peptización global del sistema cuyos valores deben ser mayor que 1 para calificar a la muestra como estable <sup>[16]</sup>. Del grafico Figura 3 se obtiene el  $FR_{MAX}$  para  $X=0$  y el  $C_{min}$  para  $Y=0$  mediante los cuales se calculan los parámetros de Heithaus.

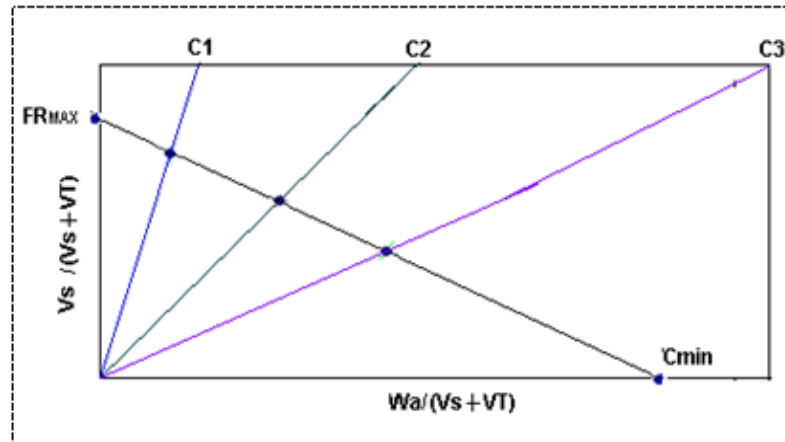


Figura 3. Curva de Heithaus, concentraciones C1, C2 y C3

En la tabla 5 se resumen las ecuaciones necesarias para el cálculo de los parámetros de Heithaus y los criterios de estabilidad.

Tabla 5. Parámetros de estabilidad de Heithaus

Parámetro	Significado	Criterio de estabilidad
$P_a = 1 - FR_{MAX}$	Indica el poder de peptizabilidad o solvencia requerida por los asfaltenos en el medio	$P_a < P_o$
$P_o = FR_{MAX} \left[ \left( \frac{1}{C_{MIN}} \right) + 1 \right]$	Indica el poder peptizabilidad o solvencia disponible de los maltenos	$P_o > P_a$
$P = P_o / (1 - P_a)$	Estado global de peptización del sistema y su estabilidad	$P < 1$ Inestable baja estabilidad coloidal

### ✓ **Punto Equivalente de Tolueno ASTM-STP-878**

Este método, desarrollado por Exxon, está siendo sometido como norma ASTM. En el método se utiliza n-heptano como solvente precipitante y tolueno como solvente diluyente. En el procedimiento experimental, se preparan muestras de aproximadamente 2 gramos del producto a ser evaluado. A cada muestra se le agregan 10 mL de la mezcla de solventes. Las mezclas solvente-muestra son colocadas en un baño de ultrasonido por 2 minutos para facilitar su disolución y luego se digesta por 5 minutos a 100°C y otros 5 minutos adicionales a temperatura ambiente. Entonces se colocan tres gotas de cada mezcla en un papel de filtro y se observa el aspecto de la mancha formada en el papel.

El punto de equivalencia de tolueno se reporta como el promedio de dos medidas: a) la primera solución que da un tipo de mancha que no se diferencia esencialmente de la forma de la mancha dejada por la solución anterior y b) la siguiente solución con el menor contenido de tolueno donde se puede observar la presencia de la doble mancha que indica la precipitación de asfaltenos. El porcentaje de tolueno obtenido por este promedio se reporta directamente como estabilidad de la muestra. Los valores de punto de equivalencia de tolueno varían entonces entre 0 y 100.

No hay valores reportados en la literatura de criterio de estabilidad para el punto equivalente de tolueno, sin embargo, por experiencia para algunos crudos venezolanos se considera como criterio de estabilidad/compatibilidad un punto equivalente de tolueno <50.<sup>[4]</sup>

### ✓ **Prueba de Dilución en Heptano**

Este método mide el punto inicial de floculación de asfaltenos por efecto de un solvente precipitante (n-heptano). El método consiste en colocar 5 mililitros del crudo o muestra a ser evaluada en una fiola y agregarle n-heptano hasta que se comienza a observar la floculación de los asfaltenos. La floculación puede ser detectada por dos vías,

microscopio o papel de filtro. En el primer caso se pone en observación una gota de la mezcla crudo-heptano en el campo visual de un microscopio de alrededor de 100 aumentos para detectar la presencia de los asfaltenos floculados (procedimiento similar al empleado en el método de Valor-P). En el segundo caso se coloca una gota de la mezcla en un papel de filtro y se observa la existencia de un halo en la mancha, el cual es indicativo de la floculación de los asfaltenos.<sup>[18]</sup> Se reporta el volumen de n-Heptano requerido para iniciar la floculación de asfaltenos en los 5 mL de la muestra.

### ✓ **Números de Solubilidad de Wiehe**

Basándose en el concepto de Parámetros de Solubilidad, Irwin Wiehe desarrolló en 1999 un modelo de compatibilidad de crudos el cual define dos números principales. Los números de Insolubilidad de los asfaltenos,  $I_N$  y el Número de Solubilidad de mezcla,  $S_{BN}$ .

El Número de Insolubilidad de Asfaltenos,  $I_N$  representa el potencial de precipitación de los asfaltenos debido a sus características intrínsecas. Mientras más alto este valor, mayores serán las posibilidades de que los asfaltenos floculen en el medio dado. Se considera que un valor  $I_N$  por encima de 45 indica que los asfaltenos están en condición de inestabilidad en un medio.

El  $S_{BN}$  representa el potencial que tiene los maltenos de un crudo o una mezcla de crudos para estabilizar los asfaltenos presentes. Mientras mayor sea este valor, más estables serán los asfaltenos en la mezcla. El criterio de estabilidad/compatibilidad suministrado por Wiehe indica que para un crudo estable o una mezcla debe cumplirse lo siguiente,<sup>[19]</sup>

$$S_{BN} > 1,4 I_N$$

Para la aplicación de la prueba de estabilidad de Wiehe ambos componentes crudo y diluyente deben contener asfaltenos.

## 2.5 Antecedentes

Gomez, y col. (1986) llevaron a cabo un estudio de la compatibilidad de mezclas con un crudo de 10,1 y 8,5 °API pertenecientes a la Faja Petrolífera del Orinoco y crudos diluentes. Para ello la metodología utilizada se basó en la caracterización química en términos de separación y cuantificación de grupos de compuestos saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos y en la distribución de sus pesos moleculares. La metodología se fundamentó en los cambios de composición de las fracciones y la distribución de los pesos moleculares que se observarían como consecuencia de la generación de residuos y sedimentos. Como resultado del estudio determinaron que al realizar las mezclas con los diluentes empleados la proporción de hidrocarburos saturados aumentó significativamente mientras que las otras fracciones disminuyeron. Por otra parte el análisis de cromatografía líquida por permeación en geles mostró el aumento del peso molecular como consecuencia de la posible formación de fracciones de alto peso molecular debida a la incompatibilidad de la mezclas. De igual forma, el estudio de los cuatro grupos de fracciones individuales, tanto de los crudos como de los diluentes podría servir como parámetro indicativo de la potencial compatibilidad antes de realizar la mezcla basado en la solubilidad de la fracciones. <sup>[20]</sup>

Chaala, Benallal y Hachelef (1994), para comprender el problema de precipitación de los asfaltenos durante los procesos de explotación, transporte, almacenamiento y procesamiento de crudos livianos de alto contenido de parafinas, estudiaron la estabilidad en destilados de crudo a temperaturas mayores a 210°C, utilizando un método basado en la distribución de los asfaltenos entre dos capas, la del fondo y la del tope de la muestra que ha sido sometida a centrifugación. Mediante espectrometría de ultravioleta obtuvieron el factor de estabilidad, definido como la relación entre las densidades ópticas en los dos puntos muestreados (tope y fondo). Este factor es una medida de la susceptibilidad de los asfaltenos a aglomerarse o dispersarse en una fase continua y alcanza valores que van desde 0 hasta 1, donde 1 representa la mayor estabilidad del sistema. Además, realizaron diversos estudios, a varias temperaturas,

dopando el crudo con a) una solución salina a diferentes concentraciones, b) una parafina sólida y c) una solución de aromáticos. Encontraron que la temperatura óptima requerida para estabilizar a los asfaltenos es de 60°C. Como resultado de esta investigación obtuvieron que el factor de estabilidad del crudo disminuya con el incremento del porcentaje de solución salina agregada, ya que la deposición de sal favorece la precipitación de asfaltenos debido a que el sistema se desestabiliza termodinámicamente, afectando las propiedades electrolíticas del sistema y su tensión interfacial. Los estudios revelaron que la estabilidad depende de la temperatura y su valor óptimo es de 60 °C. El calentamiento por encima de esta temperatura hace que los asfaltenos comiencen a flocular. Por otra parte, la parafina sólida estabiliza al sistema cuando se encuentra presente al 1% a 60°C, mientras que el concentrado aromático actúa como un peptizante y solubiliza a bajas concentraciones (2% Vol.) y a bajas temperaturas 60°C. [21]

Wiehe y Kennedy (2000) en su trabajo “The Oil Compatibility Model and Crude Oil Incompatibility” clasificaron la tendencia de precipitación de los asfaltenos en función de dos parámetros, uno de insolubilidad  $I_N$ , que refleja su tendencia a precipitar en el medio que los rodea debido a sus características intrínsecas, y un segundo parámetro de solubilidad del medio  $S_{BN}$ , que muestra la tendencia de los maltenos a estabilizar y solubilizar a los asfaltenos. Los autores señalan que conociendo estos valores, es posible predecir la compatibilidad de mezcla de los crudos. Dichos parámetros se calculan a través de los resultados obtenidos para las pruebas de punto equivalente de tolueno y prueba de dilución en n-heptano través de las siguientes ecuaciones:

$$I_N = \frac{TE}{1 - \frac{V_{Hmáx}}{25\rho}} \quad (4)$$

$$S_{BN} = I_N \left[ \left( 1 + \frac{V_{Hmáx}}{5} \right) \right] \quad (5)$$

Donde:

TE = Toluene Equivalence

$V_{H_{max}}$  = Volumen de n-heptano obtenido en la prueba de dilución en n-heptano

$\rho$  = Densidad del crudo

Los parámetros de solubilidad pueden ser utilizados para predecir la compatibilidad en una mezcla de dos crudos o destilados del petróleo. Para que una mezcla sea considerada compatible debe cumplir con el siguiente criterio:

$$S_{BNmix} > I_{Nmax}$$

El número de solubilidad de una mezcla de crudos ( $S_{BNmix}$ ) se calcula a partir del valor de  $S_{BN}$  de cada crudo y su proporción volumétrica (V) aplicando la siguiente ecuación:

$$S_{BNmix} = \frac{V_1 S_{BN1} + V_2 S_{BN2} + V_3 S_{BN3} + \dots}{V_1 + V_2 + V_3 \dots} \quad (6)$$

En el trabajo de Wiehe y Kennedy se concluye que el orden de mezclado es muy importante. Se deben mezclar los crudos potencialmente incompatibles en orden decreciente de número de solubilidad; esto quiere decir que para realizar una serie de mezclas se debe comenzar con la mezcla que posea un mayor contenido de aquel crudo que presente un  $S_{BN}$  mayor, ya que esto garantiza que la mezcla resulte compatible dentro de cierto rango, sin embargo, esto depende del contenido de asfaltenos en los constituyentes de la mezcla. De acuerdo al modelo de incompatibilidad de Wiehe, para poder predecir la proporción en la que una mezcla pudiese resultar potencialmente inestable es necesario conocer el valor de insolubilidad tanto del diluyente como el crudo. [22]

Rogel, León y Espidel (2001) en su trabajo “Asphaltene Stability in Crude Oil” evaluaron la influencia de diferentes factores sobre la estabilidad de los crudos. Estudios de composición y caracterización estructural de las resinas y de los asfaltenos fueron llevados a cabo para establecer una posible relación entre estas propiedades y el comportamiento de deposición de asfaltenos. Los asfaltenos fueron obtenidos por precipitación con n-heptano y caracterizados por análisis elemental y técnicas espectroscópicas. Bajas relaciones hidrógeno/carbono, alta aromaticidad y alta concentración de anillos aromáticos fueron las principales características de los asfaltenos provenientes de crudos inestables. De acuerdo con estos resultados, se determinó que el comportamiento de estabilidad de los asfaltenos está influenciado fuertemente por sus características estructurales. Por otro lado, se encontró que el poder estabilizante de un inhibidor comercial (ácido sulfónico dodecibenceno, DBSA por sus siglas en inglés) depende de la composición del crudo. En particular, el alto contenido de grupos funcionales básicos en el crudo puede explicar la reducción de la efectividad del inhibidor. Basados en los resultados encontrados, se realizaron algunas sugerencias aplicables al campo de operaciones de crudos.<sup>[23]</sup>

Asomaning (2003) aplicó cuatro métodos para estudiar la estabilidad de los asfaltenos en 19 crudos (livianos, medianos y pesados) de distintas regiones (Alaska, Italia, Canadá, Trinidad, el oeste de Texas y del Golfo de México). Los métodos utilizados fueron: la prueba de la mancha (Spot Test) que se explica en la sección 1.3.2 de este documento, el índice de inestabilidad coloidal (CII) que considera al crudo como una solución coloidal formada por saturados, aromáticos, resinas y asfaleno. Éste parámetro expresa la estabilidad de los asfaltenos en términos de esos componentes y se puede definir según la ecuación:

$$CII = \frac{(\text{saturados} + \text{asfaltenos})}{(\text{resinas} + \text{aromáticos})} \quad (7)$$

También usaron la relación resina asfaltenos y un método de titulación con solvente utilizando infrarrojo cercano (NIR) para la detección de sólidos. Determinaron que el método del índice de inestabilidad coloidal y el método de valoración con el solvente son mejores que los otros dos para predecir si el crudo de estudio es propenso a la precipitación de asfaltenos. En su trabajo mencionan que los test aplicados no son los mejores para evaluar crudos con bajos contenidos de asfaltenos, ya que pueden generar resultados erróneos. Recomiendan el uso de CII para la determinación de estabilidad de los asfaltenos en el crudo. Por otra parte también sugieren encontrar métodos precisos asociados con los índices de estabilidad.<sup>[24]</sup>

Stark y Asomaning (2003) analizaron la estabilidad de crudos utilizando un método que consiste en la titulación de las muestras con un solvente (n-heptano) y detección de sólidos (inicio de precipitación de asfaltenos) basada en el uso de un láser de infrarrojo cercano (NIR). También propusieron que la adición de un aditivo químico mejora la estabilidad de la mezcla. Determinaron que este método es útil para el estudio de la compatibilidad de crudos y también para predecir el potencial de floculación tanto de los crudos como de sus mezclas.<sup>[25]</sup>

Schermer y col, (2004) evaluaron la compatibilidad de dos crudos (uno árabe y uno proveniente de Gippsland – Australia) a través de técnicas como Spot Test, El Parámetro P de Heithaus y Hot Filtration Test, en función del tiempo en un intervalo de 7 días por 28 días. Estos investigadores determinaron que debido a la naturaleza de los crudos, un requisito previo a las evaluaciones de compatibilidad es su pretratamiento para remover los interferentes y contaminantes como los sedimentos, agua, cristales de parafinas o ceras que se encuentran en los crudos de estudio. Los autores concluyeron que los test utilizados son capaces de definir la incompatibilidad en las mezclas de crudos estudiadas, el comienzo de incompatibilidad varía entre 60 y 80% en peso dependiendo del método utilizado. Por otra parte determinaron que el método de prueba de la gota es el más rápido y simple para monitorear la compatibilidad de crudos y sus

mezclas en campo y que el período de almacenamiento de las mezclas podría tener un efecto sobre su estabilidad.<sup>[26]</sup>

Castro y Macías (2004), estudiaron la relación entre las condiciones de estabilidad coloidal de asfaltenos y las propiedades fisicoquímicas y reológicas de mezclas de crudos. Paralelamente desarrolló un criterio de compatibilidad para la preparación de mezclas estables, basado en parámetros de estabilidad o “modelo de compatibilidad de crudos”. Ellos trabajaron con cinco crudos de alta disponibilidad en los esquemas de refinación de ECOPETROL (Crudo castilla de 12,4 °API, crudo Caño Limón de 29,3 °API, crudo Cupiagua de 44,7 °API, crudo Cusiana de 39,5 °API y crudo Mezcla U-250 de 24,5° API). Este fue el primer estudio que realizó ECOPETROL para involucrar el concepto de estabilidad en la preparación de dietas de crudos. Como resultado de este trabajo obtuvieron que la condición de estabilidad coloidal de los asfaltenos no tiene influencia sobre las propiedades fisicoquímicas de las mezclas de crudos estudiadas, pero sí en su comportamiento reológico que cambia de Newtoniano a Dilatante en las condiciones de inestabilidad. Por otra parte determinaron que al aplicar el criterio de compatibilidad para mezclas que van a ser almacenadas se debe incluir un factor de seguridad, ya que el intervalo de estabilidad disminuye con el tiempo de almacenamiento.<sup>[27]</sup>

Moura y col., (2010), trabajaron con 29 muestras de crudos de distinto origen, utilizando algunos índices para la verificación de la estabilidad de los crudos y sus fracciones, entre los que se tiene, el índice de inestabilidad coloidal (CII), el parámetro de Heithaus (P) y el Toluene Equivalence (TE), y por otra parte, para la predicción de la estabilidad utilizaron el modelo propuesto por Wiehe y Kennedy en el año 2000. Los autores estudiaron la posible relación entre el inicio de precipitación y su composición SARA, considerando esto como un posible indicativo acerca de la estabilidad de los crudos. Ellos determinaron que con la excepción del CII, los parámetros utilizados tienen una limitante, la cual es que se necesitan cálculos para la determinación experimental del inicio de precipitación de asfaltenos. En algunos de los crudos estudiados no fue posible

determinar el inicio de la precipitación, lo que impidió verificar la eficacia de los modelos en la predicción de estabilidad. Por otra parte el método CII, aunque no tiene el mismo problema de los otros métodos, mostró ser poco eficaz. Estos índices estudiados prueban la ineficacia en la evaluación de los sistemas de los crudos brasileños considerados en este estudio. <sup>[28]</sup> Los autores proponen el desarrollo de nuevos modelos e índices para el estudio de la compatibilidad y estabilidad de los crudos.

Erazo y col., (2011), en su trabajo, “Estudio de la estabilidad y compatibilidad de mezclas de crudos que pueden servir de alimentación a procesos de mejoramiento”; estudiaron la estabilidad y compatibilidad de mezclas de crudos provenientes de la FPO con crudos más livianos, con la finalidad de determinar si las mismas son aptas para ser transportadas a través de oleoductos, así como también para ser sometidas a procesos de mejoramiento. Ellos contaron con cinco crudos de los cuales, H10, C9 y S8 son crudos provenientes de la FPO, mientras que los crudos Fr32 y FI24 son crudos del norte de Monagas. Realizaron una caracterización de cada crudo y de sus asfaltenos. También realizaron un estudio de estabilidad a cada crudo, aplicando métodos de determinación del punto de floculación de los asfaltenos como: valor P, Parámetros de Heithaus, Punto de Equivalencia de Tolueno y Prueba de Dilución en Heptano. Encontraron que los crudos más estables son los crudos H10, C9 y S8, el crudo FI24 presentó una estabilidad crítica y el crudo Fr32 es un crudo inestable. Los autores establecieron una relación entre la estabilidad de los crudos y el tipo posible de estructura que poseen sus asfaltenos. También prepararon mezclas de los crudos H10, C9 y S8 con los crudos Fr32 y FI24, a las que se les estudió la compatibilidad por medio del método de linealidad del valor P, encontrándose que las mezclas más compatibles son FI24-C9 y FI24-S8, y por lo tanto son las que prestaran un mayor beneficio a la industria petrolera venezolana. <sup>[29]</sup>

Montilva, (2012). Planteó el estudio de la influencia que tienen la composición química y las propiedades fisicoquímicas de los crudos extrapesados de la FPO en su estabilidad frente a la precipitación de asfaltenos y cómo ésta varía con la adición de un diluyente

utilizado para mejorar su fluidez. En su trabajo preparó mezclas en diferentes proporciones crudo/diluyente, utilizando para ello dos crudos extrapesados (vírgenes) pertenecientes a la Faja petrolífera del Orinoco y, como solvente, un crudo liviano (mejorado) proveniente de uno de los mejoradores con que cuenta PDVSA. Evaluó los crudos y sus mezclas mediante ensayos fisicoquímicos, de caracterización molecular y pruebas de estabilidad. Los análisis los realizó a diferentes tiempos en un periodo de 6 meses. A partir de los resultados obtenidos estudió la posible influencia que tienen las características moleculares de los crudos sobre sus propiedades fisicoquímicas y su comportamiento en la estabilidad. Del estudio de compatibilidad y estabilidad de los crudos encontró que ambos son compatibles y sus estabilidad disminuye en el tiempo de almacenamiento, destacando que el método del valor P es el más apropiado para realizar estudios de estabilidad ya que tiene mayor precisión que los demás métodos empleados. De igual manera concluye que no es posible establecer una relación entre los resultados fisicoquímicos y la estabilidad. Por otra parte, determinó que existe una relación directa entre la estabilidad y la composición química, principalmente en el contenido SARA (saturados, aromáticos resinas y asfaltenos).

Ramos y col, (2013). Presentan una metodología para la determinación de los parámetros de solubilidad y un modelo para la predicción de la compatibilidad en crudos y mezclas de crudos. Para el estudio utilizaron 31 crudos de diferente composición provenientes de campos brasileños. Los parámetros de solubilidad los obtuvieron mediante la adición de un solvente floculante como heptano a una solución del crudo en tolueno, con la finalidad estimar el inicio de floculación de los asfaltenos. Mientras, que la compatibilidad fue determinada a partir de la adición de cantidades sucesivas de 10 a 2 % en peso de un crudo liviano etiquetado como Pet I a un crudo pesado denominado Pet II. El modelo propuesto lo dividen en tres etapas. Etapa 1. Determinación de los parámetros de solubilidad por adición de floculante a un crudo. En esta etapa titulan el crudo hasta que la precipitación de los asfaltenos ocurra. En una segunda Etapa 2, la determinación de los parámetros de solubilidad, es por la adición de un crudo de referencia con alto contenido en asfaltenos para el caso de los crudos en los cuales no

observaron la precipitación de los asfaltenos en la etapa 1. El objetivo de la referencia es promover la precipitación de los asfaltenos por incompatibilidad. Para el caso en el cual los asfaltenos no precipitaron en la etapa 1 y en la etapa 2 la referencia y el crudo son compatibles establecieron una tercera etapa en la cual preparan una mezcla 1:1 de crudo y muestra referencia que es titulada hasta la precipitación de los asfaltenos. A partir de estos resultados determinaron la compatibilidad y los parámetros de solubilidad de los crudos concluyendo que el modelo es adecuado para muestras con bajo contenido en asfaltenos y partículas en suspensión. Determinan que cualitativamente hay un 12% de error y cuantitativamente un error de aproximadamente 6% en la determinación de los parámetros. <sup>[30]</sup>

En general, en la literatura científica se han reportado diferentes estudios acerca de la estabilidad de los crudos y la compatibilidad de sus mezclas. Estas investigaciones se centran principalmente en el estudio de crudos livianos, medianos y pesados, siendo escasos los trabajos donde se han involucrado los crudos extrapesados. En el caso particular de Venezuela, debido a que comprende grandes reservas de crudos extrapesados en la FPO, es necesario desarrollar nuevas soluciones para el aprovechamiento de estos recursos.

### 3 ZONA DE ESTUDIO

La Faja Petrolífera del Orinoco es una extensa zona rica en petróleo pesado y extrapesado ubicada al norte de río Orinoco, en Venezuela. Se extiende sobre un área de unos 650 km de este a oeste y unos 70 km de norte a sur, para una superficie total de 55.314 km<sup>2</sup> y un área de explotación actual de 11.593 km. Estos territorios comprenden parte de los estados venezolanos de Guárico, Anzoátegui, Monagas y Delta Amacuro, desde el suroeste de la ciudad de Calabozo, en Guárico, hasta la desembocadura del río Orinoco en el océano Atlántico.

Es considerada la acumulación más grande de petróleo pesado y extrapesado que existe en el mundo. Las reservas de petróleo original en el sitio de la Faja, según PDVSA, alcanzan hasta ahora, 36 billones de barriles. Esta divide en cuatro grandes bloques de oeste a este: Boyacá, Junín, Ayacucho y Carabobo.

La FPO mantiene una producción de 838 mil barriles diarios y reservas probadas estimadas en 153 mil millones de barriles y cuenta con 61 campos operativos y 2.606 pozos activos. Sus reservas recuperables estimadas, basadas en un factor de recobro total de 20%, están en el orden de 272 mil millones de barriles, de los cuales se tenían oficializados 37 mil millones de barriles para 2005 y quedan por oficializar 235 mil millones de barriles. En la figura 14 se muestra la ubicación de las reservas de la Faja petrolífera del Orinoco y la división en sus cuatro bloques principales.



Figura 4. Faja Petrolífera del Orinoco<sup>[31]</sup>

## 4 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

### 4.1 Plan de trabajo

En la figura 5 se muestra un esquema del trabajo experimental aplicado para este trabajo.

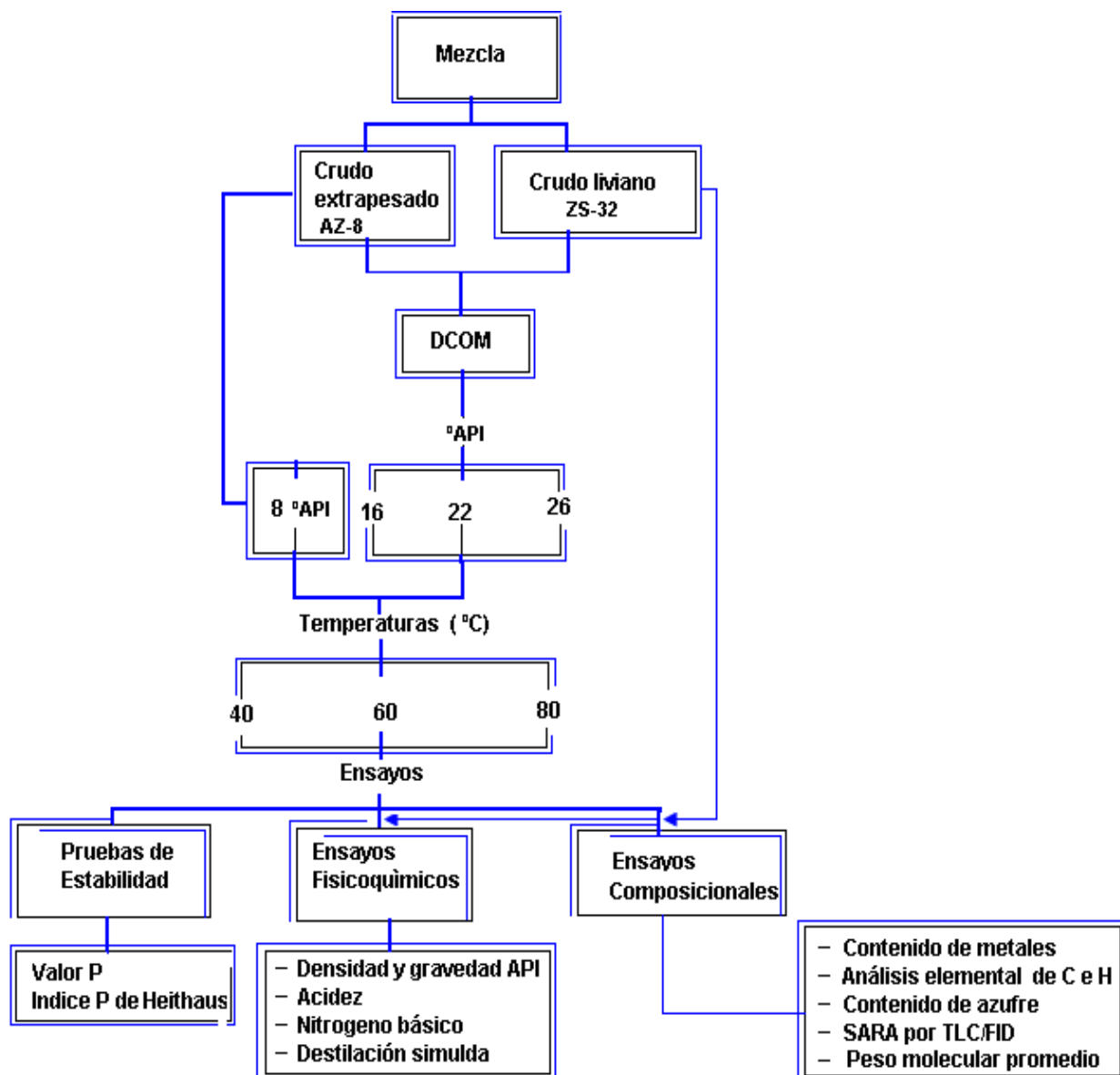


Figura 5. Plan de trabajo experimental realizado

## 4.2 Muestras

Para este estudio se utilizó una muestra constituida por un crudo mejorado (ZS-32) proveniente de un mejorador de PDVSA y un crudo virgen extrapesado (AZ-8) de la FPO. A partir de ellos se prepararon tres mezclas denominadas DCOM (diluido con mejorado) a diferentes gravedades API. Algunas de las propiedades fisicoquímicas fundamentales de los crudos originales y DCOM se reportan en los resultados como parte del estudio.

En la tabla 6 se muestran los crudos de partida y las mezclas DCOM objeto de ésta investigación.

Tabla 6 .Crudos y mezclas utilizados para el trabajo de investigación

<b>Crudo</b>	<b>°API teórico</b>
AZ-8 (Extrapesado)	8
ZS-32 (Crudo mejorado)	32
<b>DCOM (Mezclas AZ-8/SZ-32) °API teórico</b>	
AZ-16	16
AZ-22	22
AZ-26	26
DCOM (Diluido con mejorado)	

## 4.3 Caracterización de los crudos y mezclas DCOM

En la siguiente tabla se enuncian las diferentes pruebas de caracterización seccionadas para las muestras objeto de este estudio.

Tabla 7 Análisis y métodos generales seleccionados para el estudio

<b>Análisis</b>	<b>Método</b>
Densidad y gravedad °API	ASTM D-1298-99
Acidez	ASTM D-664
Nitrógeno básico	UOP -269-90
Destilación simulada	ASTM D-7169-11
Contenido de metales	CONVENIN 3609:2000
Análisis elemental C e H	ASTM D 5291
Contenido de azufre por FRX	ASTM D 2622
Determinación SARA por TLC/FID	INT-13556 de PDVSA-Intevep
Determinación CET por HPLC	IT-STQA-159 de PDVSA-Intevep
Desasfaltación	Método. Acevedo S, 1984 <sup>[32]</sup>
Determinación del Valor P	Schell (SMS-1600-83)
Determinación del Índice P de Heithaus por titulación automática	ASTM -D6703-07

#### 4.4 Equipos y materiales

A continuación se mencionan los equipos y materiales utilizados en la preparación de las mezclas DCOM, en los métodos para la medida de la estabilidad: Índice Heithaus y Valor P, el ensayo SARA por TLC/FID y tamaño promedio de partícula por cromatografía de exclusión por tamaño de partícula (CET).

##### 4.4.1 Equipos y materiales para la preparación de las mezclas DCOM

- ✓ Balanza Mettler. Modelo ID1 Multirange
- ✓ Ultrasonido Branson Modelo 8510 capacidad cuñetes de 20L
- ✓ Cuñetes metálicos de 20 L
- ✓ Manta de calentamiento de capacidad cuñetes de 20L

#### **4.4.2 Equipos y materiales para el envejeciendo de las mezclas de DCOM y el crudo AZ-8 en función del tiempo y la temperatura**

- ✓ Estufa Vacuum Oven Cole Palmer
- ✓ Estufa Lab Line Duo-Vac Oven
- ✓ Estufa Isotemp Vacuum Oven Modelo 281
- ✓ Frascos de 2L
- ✓ Termómetros de 100°C. Enviro Safe USA.

#### **4.4.3 Equipos y materiales para la determinación del Valor P e Índice P de Heithaus**

- ✓ Microscopio Olympus modelo BXS1
- ✓ Microscopio Olympus modelo BX51 con cámara Olympus .Modelo C-7070
- ✓ Equipo para determinar umbral de floculación equipado con un espectrómetro con fibra óptica Optic Inc, Modelo LS-1, dosificador Dosimac Modelo 665 y bomba peristáltica Masterflex Modelo 7519-65
- ✓ Balanza analítica Mettler AT200
- ✓ Plancha de calentamiento, marca Arc Velp Scientifica
- ✓ Baño de aceite marca Wheaton
- ✓ Fiolas de 50 mL
- ✓ Bureta de precisión  $\pm 0.1$  mL

##### **4.4.3.1 Solventes**

En la tabla 8 se muestran los solventes utilizados para la medida del Valor P, Índice P de Heithaus y la desafaltación de las muestras AZ-8, AZ-16 y AZ-22 con la finalidad de estudiar su composición elemental y peso molecular promedio.

Tabla 8. Solventes para los métodos Valor P e Índice P de Heithaus y desasfaltación

<b>Solvente</b>	<b>Marca</b>	<b>% Pureza</b>
Hexadecano	Merck	99
Heptano	Honeywell	99,7
Tolueno	Riedel de Haên	99,7

#### **4.5 Equipos y materiales para la determinación SARA por TLC/FID, tamaño promedio de partícula (CET) por HPLC y desasfaltación del crudo AZ-8 y las muestras DCOM AZ-16 y AZ-22**

- ✓ Iatroscan Modelo MK6S
- ✓ Generador de hidrógeno Marca Peak Scientific, Moldeo PH-600
- ✓ Autoaplicador para TLC. Modelo SES-4250
- ✓ Balanza analítica Mettler AT200
- ✓ HPLC Marca, Agilent, Modelo series 1200
- ✓ Varillas de cuarzo recubiertas de silicagel tipo S III
- ✓ Tanques de desarrollo para TLC
- ✓ Viales de 2 mL
- ✓ Columna PLgel Mixed-D ( Fase: poliestireno/polidivinilbenzeno)
- ✓ Patrones de poliestireno de peso molecular promedio entre 162-371100 uma
- ✓ Mantas de calentamiento de 500 mL
- ✓ Soxhlets
- ✓ Dedales, marca Whatman 43x123 mm
- ✓ Papel de filtro Grado 42 ,Whatman
- ✓ Sistema de filtración (Bomba Buchi, Modelo V-700)
- ✓ Kitazatos de 4 L
- ✓

##### **4.5.1 Solventes**

En la siguiente tabla se muestran los solventes utilizados para los diferentes análisis

Tabla 9. Solventes métodos SARA por TLC/FID y SEC por HPLC

Solvente	Marca	% Pureza
Heptano	Honeywell	99,7
Tolueno	Riedel de Haên	99,7
Isopropanol	Sigma Aldrick	99,8
Tetrahidrofurano	Riedel de Haên	99,7
Cloroformo	Merck	99,4

#### 4.6 Preparación de las mezclas DCOM

Las mezclas DCOM se prepararon en base a la ecuación 8 que relaciona la gravedad API con el porcentaje en peso de cada componente en la mezcla

$$\%(\text{p/p})_{(AZ-8)} \cdot \text{°API}_{(AZ-8)} + \%(\text{p/p})_{(ZS-32)} \cdot \text{°API}_{(ZS-32)} = 100\% \cdot \text{°API}_{DCOM} \quad (8)$$

De la ecuación 8 conocida la densidad de cada crudo se dedujo la ecuación 9 que permiten calcular el porcentaje en peso de crudo mejorado a utilizar para preparar un DCOM a una gravedad API específica.

$$\%(\text{p/p})_{(AZ-8)} = \frac{\text{°API}_{DCOM} - \text{°API}_{(SZ-32)}}{\text{°API}_{(AZ-8)} - \text{°API}_{(SZ-32)}} \times 100 \quad (9)$$

Donde:

°API<sub>DCOM</sub> : Gravedad API de la mezcla DCOM

°API<sub>(ZS-32)</sub> : Gravedad API del crudo ZS-32

°API<sub>(AZ-8)</sub> : Gravedad API del crudo AZ-78

Conocida las cantidades de crudos requeridas para preparar la mezcla DCOM se procedió a colocar el cuñete que contenía el crudo AZ-8 (extrapesado) en una manta de calentamiento regulada a 70 °C. Seguidamente se inició la agitación del crudo con una varilla hasta que éste fluyera con facilidad y se homogenizara. Posteriormente, a un nuevo cuñete colocado sobre la balanza, se le adicionó el crudo AZ-8 y poco a poco el crudo ZS-32 con agitación manual constante hasta su homogenización. Este proceso se repitió para cada DCOM, variando las cantidades, en función de la gravedad API deseada siguiendo las recomendaciones dadas en la bibliografía.<sup>[22,25]</sup> Por último cada cuñete se colocó en ultrasonido durante 30 min.

En la siguiente figura 6 se muestran los equipos y materiales utilizados para la preparación de las mezclas.



Figura 6 Montaje experimental para la preparación de la mezclas DCOM

Los crudos DCOM AZ-16, AZ-22 y AZ-26 preparados en cada cuñete se trasvasaron a frascos de vidrio de 500 mL para luego ser almacenados a 40, 60 y 80 °C.



Figura 7. Estufas utilizadas para el almacenamiento de las muestras

#### 4.7 Pruebas de estabilidad realizadas a las muestras DCOM y al crudo AZ-8

La evaluación de la estabilidad se llevó a cabo en función del tiempo a  $t_0= 0$  meses a  $t_2= 2$  meses y a  $t_4= 4$  meses y  $t_6= 6$  meses por el método de Valor P, mientras que la prueba del índice P de Heithaus se aplicó solamente a  $t_0$  y  $t_6$ .

Para los DCOM a  $60^{\circ}\text{C}$  se evaluó el valor P cada mes durante seis meses con el fin de evaluar cambios significativos a esa frecuencia de medición. Se planteó evaluar la estabilidad únicamente mediante estos dos métodos puesto que son los más utilizados para tal fin y aportan información de mayor relevancia comparados con los demás métodos descritos en el marco teórico según trabajo de tesis. <sup>[33]</sup>

##### 4.7.1 Valor P

Para la determinación del valor P se llevó a cabo el siguiente procedimiento: Se pesó en 4 fioles de 25 mL 1 gramo de muestra. Posteriormente, éstas se colocaron en una plancha de calentamiento a  $60^{\circ}\text{C}$  con agitación magnética, para homogenizar y permitir la fluidez de la muestra. Luego, a cada fiola con ayuda de una bureta de precisión  $\pm 0,1$

mL se les adicionó 3, 2, 1, y 0 mL de hexadecano respectivamente. Seguido a ello, las fiolas se taparon con condensadores de aire (tapones de goma con capilares de vidrio) y se colocaron en un baño de aceite a 100°C durante 30 min, para digestar. Pasado este tiempo, se retiraron del baño y se dejaron reposar por 15 min. Posteriormente, una gota de la muestra se colocó sobre una placa de vidrio la cual se observó en el microscopio.

Conocido el volumen de hexadecano para el cual se observaban asfaltenos y para el cual no se observaban se procedió a realizar un barrido más estrecho con variaciones de volumen de hexadecano de 0,1 mL para determinar el volumen de solvente que se puede adicionar a la muestra sin que ocurra la floculación de los asfaltenos. Para ello se pesaron 6 porciones y seguidamente se aplicó el mismo o procedimiento descrito anteriormente adicionando a cada fiola volúmenes crecientes de 0,1 mL de hexadecano, tomando en cuenta el volumen de las dos pruebas consecutivas en las cuales en una se observan asfaltenos y en la otra no. Conocido el volumen mínimo necesario para el inicio de la floculación de los asfaltenos, denominado dilución crítica, se procedió a calcular el valor P a partir de la siguiente ecuación (10)

$$\text{Valor } P = \frac{V_{\text{hexadecano}}}{M_{\text{muestra}}} + 1 \quad (10)$$

Donde:

Valor P: Valor P de la muestra

$M_{\text{muestra}}$ : Masa de muestra utilizada (g)

$V_{\text{hexadecano}}$ : Volumen máximo de hexadecano que se adiciona a la muestra sin que floculen los asfaltenos (mL)

En la tabla 10 se presentan los criterios de estabilidad de valor P definidos empíricamente en la literatura. <sup>[20]</sup>

Tabla 10 Criterios de estabilidad para el valor P

<b>Criterio</b>	<b>Intervalo</b>
Muy estable	$P \geq 2$
Estable	$1,25 < P < 2$
Críticamente estable	$1 \leq P \leq 1,25$
Inestable	$P < 1$

En la figura 8 se muestra el montaje experimental utilizado para llevar a cabo la determinación del valor P.



Figura 8. Montaje para la determinación de Valor P y la toma de fotografías a escala del microscopio.

#### 4.7.2 índice P de Heithaus

La prueba del índice P de Heithaus permite determinar el poder de solvencia o peptización requerido de los asfaltenos ( $P_a$ ), el poder de solvencia disponible de los maltenos ( $P_o$ ) y el poder de peptización global del sistema ( $P$ ). Para el cálculo de estos

parámetros se utilizó la norma ASTM D6703-7,<sup>[34]</sup> con algunas variaciones en las condiciones debido a que no se contaba exactamente con las conexiones exactas requeridas por la norma para el volumen de muestra utilizado. El procedimiento realizado se describe a continuación: Se pesa 1,0 g de muestra en el envase del espectrofotómetro con una exactitud de  $\pm 0,001$  g. Luego se adicionan 10 mL de tolueno y se coloca en un ultrasonido durante 10 min para homogenizar la muestra y permitir su completa disolución. Posteriormente se coloca el envase con un agitador magnético en la plancha de agitación del equipo. Se conectan las mangueras de succión y drenaje al envase de la muestra que pasan por la bomba peristáltica para permitir la circulación de la muestra a través de la sonda óptica del espectrofotómetro y así retornar al envase. Seguido a ello se conecta la manguera dispensadora del solvente titulante (heptano) en el envase. Se registran los datos de la muestra en el programa del equipo y se inicia la titulación automática con la unidad programa (Dosimat) utilizando volúmenes discretos de n-heptano y agitación constante hasta alcanzar la floculación de los asfaltenos. A medida que se dosifica el solvente el equipo registra la absorbancia vs el volumen de n-heptano adicionado. Este procedimiento se repite para un peso de muestra de 1,6 y 2 g con el mismo volumen de tolueno con la finalidad de variar la concentración. Las condiciones de los equipos se muestran en la tabla 11.

Tabla 11 Condiciones utilizadas en el equipo para la medición del parámetro P de Heithaus.

<b>Condiciones</b>	<b>Valor</b>
Flujo de titulante	2 mL/min
Longitud de onda	768,21nm
RPM bomba peristáltica recirculación de la mezcla	3,5 RPM
Volumen de mezcla inicial	10 mL

En la figura 9 se muestra el montaje experimental para la determinación del índice P de Heithaus.



Figura 9. Montaje experimental utilizado para la determinación del Índice P de Heithaus.

## **4.8 Determinación de las propiedades fisicoquímicas de los crudos y las mezclas DCOM**

### **4.8.1 Densidad y la gravedad API**

Para determinar la gravedad API se utilizó el método del hidrómetro a partir de las normas ASTM1298 y ASTM1250. <sup>[35,36]</sup> La muestra es calentada a 30 °C y una porción es transferida a un cilindro que ha sido llevado, aproximadamente, a la misma temperatura. Se introduce el hidrómetro adecuado, el cual está también a una temperatura similar y se deja estabilizar. Después que ha sido alcanzada la temperatura de equilibrio, y el hidrómetro se ha estabilizado, la escala del mismo es leída y la temperatura de la porción de la muestra es medida. La lectura observada del hidrómetro es llevada a la temperatura de referencia por medio de las tablas 5A y 5B expuestas por la norma ASTM D-1250. Esto se lleva a cabo empleando el software API VCF Calculation Applet emitido por la ASTM.

### **4.8.2 Determinación de nitrógeno básico**

A partir de este método se puede determinar el grado de basicidad una vez conocida la concentración de las bases orgánicas de la muestra que afectan los catalizadores utilizados en los diferentes procesos de hidrotratamiento e hidrocrackeo. El método a seguir se describe en el procedimiento de la norma UOP 219-10<sup>[14]</sup>, en el cual la muestra se titula potenciométricamente usando un electrodo de pH, una solución de ácido perclórico 0,02 M en ácido acético glacial y empleando como solvente de titulación ácido acético glacial o ácido acético glacial /Tolueno.

#### 4.8.3 Determinación de la acidez

La metodología a seguir se describe en la norma ASTM-D664-11a.<sup>[37]</sup> Se utiliza el Método A, en el cual la muestra es disuelta en una mezcla de tolueno y 2-propanol conteniendo una pequeña cantidad de agua. Luego, es titulada potenciométricamente con una solución de hidróxido de potasio alcohólico usando un electrodo de vidrio como indicador y un electrodo de referencia o un electrodo combinado. El punto final es obtenido a través de la inflexión en la curva de titulación. Finalmente el resultado se expresa como la cantidad en miligramos de hidróxido de potasio por gramo de muestra requerida para valorar una muestra en un disolvente determinado. En la figura 10 se muestra el equipo utilizado en la determinación de la acidez y el nitrógeno básico



Figura 10. Titulador potenciométrico. Determinación de la acidez y nitrógeno básico

#### 4.8.4 Destilación simulada por cromatografía gaseosa

A través de este método se puede analizar el comportamiento de la muestra al ser sometido a una destilación hasta una temperatura de 760 °C correspondiente a una parafina C<sub>100</sub> obteniéndose así su rango de ebullición que depende de las características propias de la muestra. El procedimiento llevado a cabo para la determinación, se detalla en la norma ASTM D7169. [38]. El cromatógrafo utilizado para la determinación se muestra en la figura 11.



Figura 11. Cromatógrafo de gases Agilent 6890.

### 4.9 Estudio de la composición de los crudos y las mezclas DCOM

#### 4.9.1 Contenido de metales

Como el crudo de partida AZ-8 de gravedad 8,2 API por su naturaleza es rico en metales, se hace necesario monitorear su contenido ya que dentro de los procesos de refinación, principalmente los catalíticos, generan taponamiento de los sitios activos por deposición y quimisorción envenenando así los catalizadores, lo cual repercute

negativamente en estos procesos, impactando también debido a su alto costo. Los análisis también se aplicaron a los crudos DCOM y a sus asfaltenos.

La evaluación del contenido de metales se llevó a cabo a partir de espectroscopía de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado, ICP-OES por sus siglas en inglés (inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy), siguiendo la metodología descrita en el procedimiento interno de PVDVSA –Intevep norma COVENIN:3609-2000<sup>[39]</sup>, que se basa en una combustión, calcinación y digestión de la muestra en ácido. El equipo utilizado para ello, se puede observar en la figura 12.



Figura 12. Equipo de ICP-OES. Marca Varían. Modelo Vista Pro, utilizado en la determinación del contenido de metales

#### **4.9.2 Contenido de azufre**

El contenido de azufre es un parámetro que está sometido a fuertes restricciones de calidad en el mercado petrolero. Por ello, es importante asegurar que los crudos y sus derivados cumplan con las especificaciones establecidas. En este trabajo, el contenido de azufre fue determinado mediante fluorescencia de rayos X (FRX) siguiendo la

metodología descrita en la norma ASTM D 2622<sup>[40]</sup>. Esto fue realizado en un equipo PAnalytical, modelo Axios-Petro (figura 13), operando a una potencia de 4KW con un tubo de rodio (Rh) como fuente de rayos X. La muestra, previamente envasada en un recipiente plástico especial, es colocada en el espectrómetro de forma manual o automática. Ésta es irradiada con rayos X. Las intensidades emitidas a las longitudes de onda correspondientes tanto por el analito como por el fondo son medidas. Por último, el software del equipo calcula la concentración del elemento por interpolación de la intensidad neta (corregida por fondo y monitor) en la curva de calibración generada mediante algoritmos matemáticos que corrigen el efecto matriz de la muestra



Figura 13. Equipo PAnalytical empelado en la fluorescencia de rayos X.

#### **4.9.3 Contenido de carbono e hidrógeno**

La relación de carbono e hidrogeno que permite predecir en función de su valor el grado de aromaticidad o saturación de una muestra se realizó bajo la Norma ASTM D 5291-09.<sup>[41]</sup> Para ello se utilizó un Analizador Elemental CHNS-932 LecoTruspec (figura 14) En este análisis se produce la oxidación completa e instantánea de la muestra, transformando todos los compuestos en productos de combustión. Los gases

resultantes de la combustión son transportados mediante el gas portador (He) por medio de un tubo de reducción, para luego ser selectivamente separados. Por último, los gases pasan por celdas de infrarrojo, dando una señal proporcional a la concentración de cada uno de los componentes. El peso de la muestra inyectada en el equipo está comprendido entre 1,5 – 2,0 mg. La temperatura de combustión que se utiliza en este método es de 975 °C.



Figura 14. Analizador Elemental empleado en la determinación de carbono C e H

#### 4.9.4 SARA por TLC/FID

Dado que en crudos y productos es fundamental conocer la distribución porcentual de la composición SARA, lo cual permite interpretar el comportamiento de la muestra en algunos procesos y pruebas. En este trabajo se llevó a cabo la determinación del contenido en hidrocarburos, saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos para los crudos estudiados. La metodología empleada está basada en el Informe Técnico INT-13556<sup>[42]</sup> de PDVSA-Intevep.

Siguiendo la metodología citada, inicialmente se pesaron 25 mg de la muestra y se disolvieron en 1 mL de mezcla cloroformo/tolueno 1:1. Luego se aplicó 1  $\mu$ L de muestra en cada varilla. Seguidamente la muestra se eluyó en heptano para separar los hidrocarburos saturados hasta que el frente del solvente recorriera 9 cm. Después de esto, se colocó en tolueno para agrupar los hidrocarburos aromáticos en una sola banda hasta que el frente del solvente recorriera 5 cm de la varilla. Finalmente, las varillas se secaron en un horno para evaporar el solvente remanente y, posteriormente, la determinación se realizó utilizando un detector de FID (Iatroscan Modelo MK6s) por sus siglas en inglés Flame Ionization Detector. El procedimiento se repitió en otro juego de varillas para cuantificar los asfaltenos, pero utilizando como solvente de elución una mezcla n-heptano/isopropanol 95/5 hasta que el frente del solvente recorriera 8 cm sobre la capa fina. Las resinas se determinan por diferencia respecto al cien por ciento. En la figura 15 se muestra una representación de la separación SARA en las varillas de capa fina. Los equipos utilizados en la determinación SARA por TLC/FID se muestran en la figura 16.

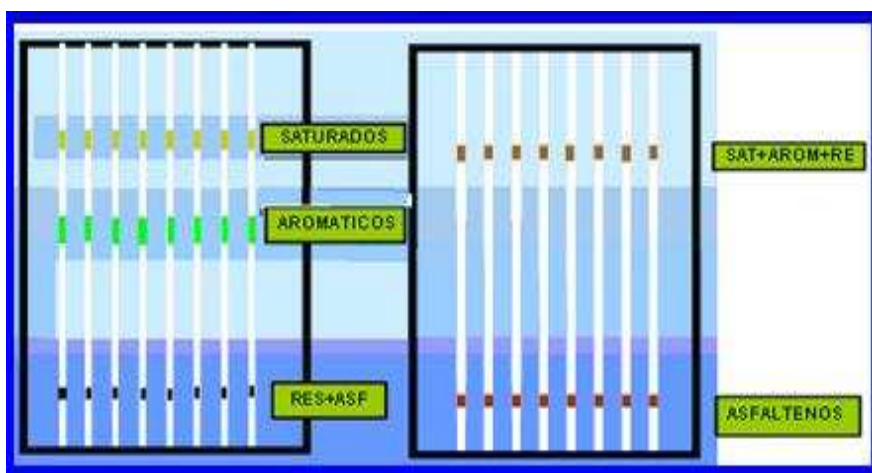


Figura 15. Representación de la separación SARA por TLC/FI



a)

b)

Figura 16. Equipos utilizados en la determinación SARA por TLC/FID. a) Autoaplicador SES-4250, b) Iatroscan MK6s

#### **4.9.5 Determinación de peso molecular por cromatografía de exclusión por tamaño de partícula (CET).**

La metodología empleada en la determinación se llevó a cabo a partir de la Instrucción de trabajo de PDVSA-Intevep IT-STQA-159<sup>[43]</sup>. Este tipo de cromatografía se basa en la exclusión por el tamaño de la molécula, utilizando como fase estacionaria un material orgánico, muy poroso y teóricamente inerte, que permite la discriminación de los solutos según su forma o tamaño molecular. La determinación de la masa molecular se realizó empleando una curva de calibración elaborada con patrones de poliestireno de masa promedio entre (162- 371100 uma) en concentraciones de 2000 a 800 ppm. Para ello se utilizó un equipo de marca Agilent Technologies modelo 1200 con detección RI (figura 17), una columna PL gel MIXED-D de 5 $\mu$ m y como fase móvil THF (Tetrahidrofurano).

Se inyectó 20  $\mu$ L de la muestra en concentraciones de 500 ppm a un flujo de 1 mL/min. Posteriormente, a partir del software del equipo y de la curva de calibración se determinó el Mw (peso molecular promedio en peso), Mn (Peso molecular promedio en número) y la polidispersidad (D).



Figura 17. Equipo Agilent HPLC 1200 utilizado para CET

#### **4.9.6 Desasfaltación del crudo AZ-8 y las mezclas DCOM AZ-16 y AZ-22**

La desasfaltación de los crudos se realizó disolviendo 100 gramos de crudo en 2 litros de n-heptano en la relación 1:20 agitando durante 4 horas. Culminado el tiempo de agitación se dejó reposar la mezcla durante 24 horas. Luego de este lapso de tiempo, los asfaltenos se filtraron al vacío con una bomba Buchi, V-700, utilizando papel de filtro Watman grado 42 y luego se secaron en una estufa a 60°C. Los asfaltenos secos se pesaron en un dedal donde fueron lavados durante 72 horas mediante un sistema soxhlet usando n-heptano como solvente. Finalmente, los asfaltenos lavados se secaron al vacío en una estufa a 60°C. <sup>[44]</sup> y se identificaron como ASF-8, ASF-16 y ASF-22. El equipo utilizado puede verse en la figura 18.



a) Filtración de los asfaltenos B) Sistema Soxhlet para el lavado  
Figura 18 Montaje experimental empleado para la desasfaltación.

## 5 RESULTADOS

### 5.1 Resultados pruebas de estabilidad del crudo AZ-8 y los DCOM

#### 5.1.1 Prueba del Valor P

Este método se describe en el punto 5.7.1. Como ejemplo, a continuación se describe con detalle el caso del crudo AZ-16 a  $t_0$ : para la determinación del Valor P inicialmente se realizó un barrido grueso de la muestra, es decir, se evaluó el comportamiento del crudo al agregarle 1, 2 y 3 mL de hexadecano encontrándose que con 2 mL de solvente se produce la precipitación de los asfaltenos y con un 1 mL no se observan asfaltenos precipitados. Posteriormente, se realizó un barrido más fino en este intervalo variando en 0,1 mL el volumen de hexadecano observándose que a partir de 1,5 mL se inicia la floculación de los asfaltenos, y por lo tanto el valor P a  $t_0$  es de 2,4 (Ecuación 10). En la figura 19 se pueden ver las imágenes observadas en el microscopio para la mezcla DCOM AZ-16. En el blanco (a) no se observan asfaltenos, esto indica que la mezcla es compatible. Con la adición de 1,4 mL de hexadecano (b) no precipitan los asfaltenos pero con 1,5 mL (c) se observa la presencia de estos.

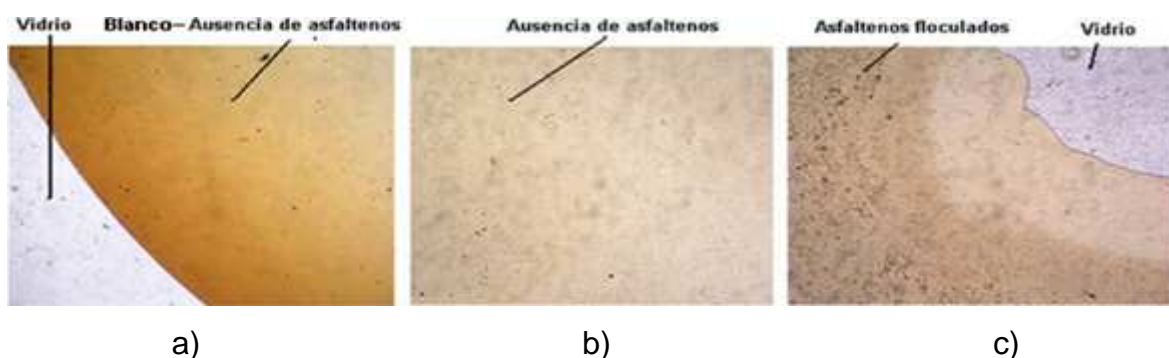


Figura 19. Fotografías que muestran las imágenes obtenidas por el microscopio en el análisis de Valor P de la mezcla DCOM AZ-16 a  $t_0$ . a) Blanco (0 mL de hexadecano); b) con 1,4 mL de hexadecano no se observa la presencia de asfaltenos y c) con 1,5 mL de hexadecano comienzan a aparecer asfaltenos precipitados

Para el caso de la mezcla DCOM AZ-22, la estabilidad de los asfaltenos disminuye comparada con AZ-16, evidentemente este comportamiento es de esperarse debido a que sus asfaltenos están en un medio mas rico en hidrocarburos saturados, razón por la cual se puede observar en la figura 20 que el volumen de hexadecano adicionado disminuye. Para el blanco (a) no se observan asfaltenos, indicativo de la compatibilidad de la mezcla. Con la adición de 1,1 mL no precipitan los asfaltenos, sin embargo con la adición de 1,2 mL de hexadecano se observan asfaltenos con lo cual se obtiene un valor P de 2.1.

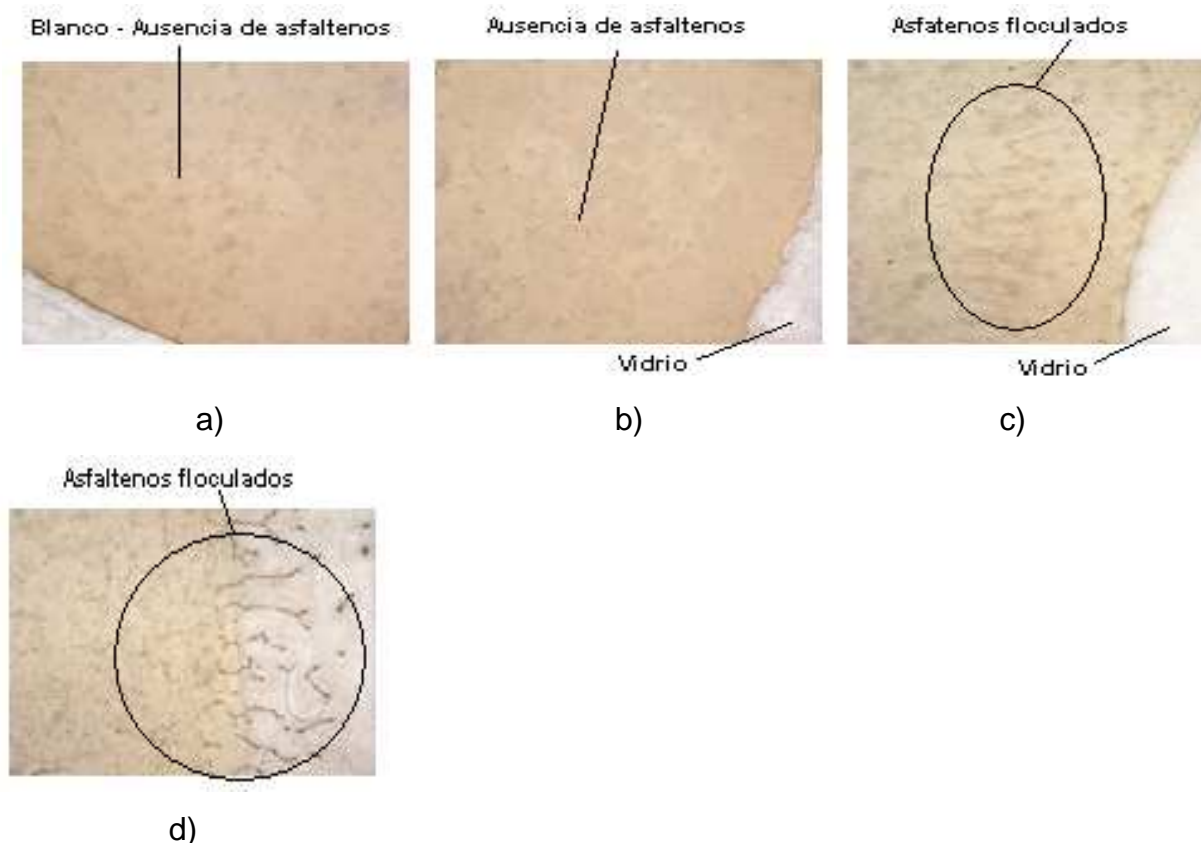


Figura 20. Fotografías que muestran las imágenes obtenidas por el microscopio en el análisis de Valor P de la mezcla DCOM AZ-22 a t0. a) Blanco (0 mL hexadecano); b) con 1,1 mL de hexadecano no se observa la presencia de asfaltenos c) y d) con 1,2 y 1,3 mL de hexadecano respectivamente aparecen asfaltenos precipitados.

En cuanto al DCOM AZ-26, su estabilidad decrece en mayor proporción comparada con los DCOM AZ-16 y AZ-22 con un valor P de 1,8. Esto se refleja en los volúmenes de hexadecano utilizados (figura 21).

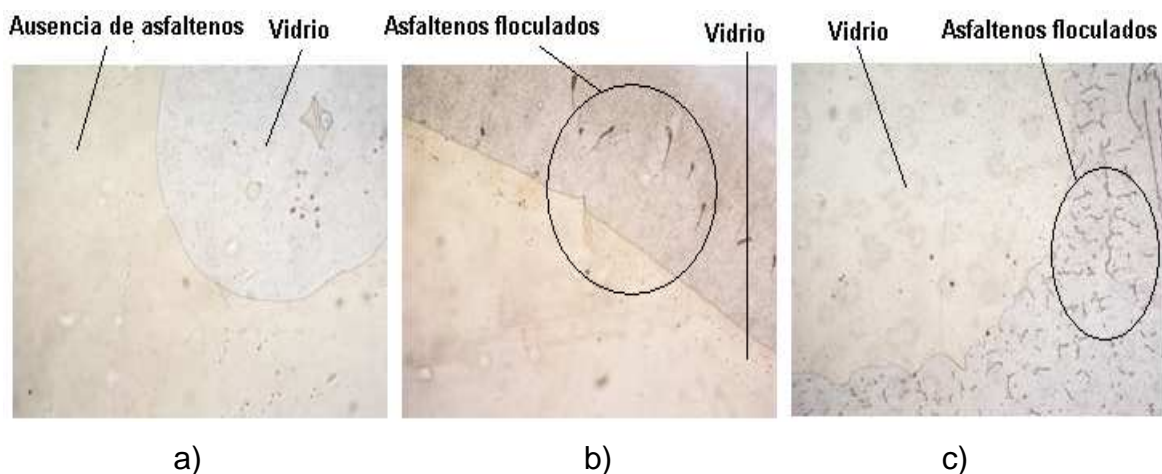


Figura 21 Fotografías que muestran las imágenes obtenidas por el microscopio en el análisis de Valor P de la mezcla DCOM AZ-26 a  $t_0$ . a) Con 0,80 mL hexadecano; b) con 0,90 mL hexadecano y c) con 1,0 hexadecano.

Este procedimiento se realizó de igual forma en los diferentes tiempos planteados. Los resultados se resumen en las tablas 12 y 13

Tabla 12 Resultados del valor P para los DCOM y el crudo AZ-8 a 60°C.

Muestra	Valor P $\pm$ 0,1						
	60°C						
	$t_0$	$t_1$	$t_2$	$t_3$	$t_4$	$t_5$	$t_6$
AZ-8	3	2,8	3	2,8	2,7	2,7	2,7
AZ-16	2,4	2,5	2,4	2,2	2,3	2,3	2,2
AZ-22	2,1	2,1	2	2	1,9	1,7	1,7
AZ-26	1,8	1,6	1,5	1,5	1,4	1,4	1,3

Tabla 13 Resultados del valor P para los DCOM y el crudo AZ-8 a 40 y 80°C

Muestra	Valor P $\pm$ 0,1							
	40°C				80°C			
	t <sub>0</sub>	t <sub>2</sub>	t <sub>4</sub>	t <sub>6</sub>	t <sub>0</sub>	t <sub>2</sub>	t <sub>4</sub>	t <sub>6</sub>
AZ-8	3	2,8	2,7	2,7	3	3	2,8	2,8
AZ-16	2,4	2,4	2,3	2,3	2,4	2,5	2,3	2,2
AZ-22	2,1	2,2	1,9	1,8	2,1	2	1,7	1,4
AZ-26	1,8	1,6	1,4	1,4	1,8	1,5	1	1

En base a los resultados obtenidos en las tablas 12 y 13, se graficó el valor P en función de la gravedad API a los diferentes tiempos estudiados. Como se puede ver en la figura 22, para los crudos almacenados a 60 °C la estabilidad decrece a medida que transcurre el tiempo de almacenamiento, y además, ésta es menor conforme la gravedad API incrementa. En el caso de AZ-26, la variación en el Valor P entre el tiempo t<sub>0</sub> y t<sub>6</sub> es de 0,5, mientras que AZ-22 presenta una diferencia de 0,4, AZ-16 de 0,2 y AZ-8 de 0,3 acercándose al límite de estabilidad solo el crudo AZ-26 de mayor gravedad API. Es decir, a 60 °C la variación del valor P a lo largo de los 6 meses de estudio no es tan marcada para el crudo virgen o el DCOM de menor gravedad API, pero si es ligeramente más pronunciada en el caso de los DCOM medianos.

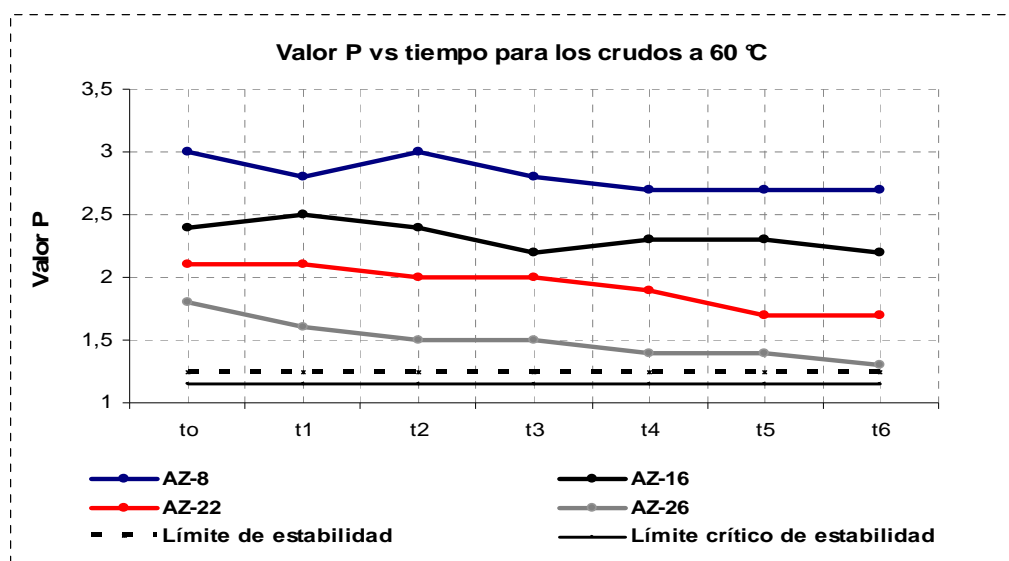


Figura 22. Valor P vs el tiempo de almacenamiento de los crudos a 60 °C

Si se observa en detalle cómo varía el Valor P en función de la gravedad API para los DCOM AZ-16, AZ-22, AZ-26 y el crudo AZ-8 a 40 y 60 °C, de acuerdo con las figuras 23-A, 23-C, se puede notar que éste disminuye progresivamente, lo que se traduce en una menor estabilidad. No obstante, los valores se mantienen entre 3 y 1,3, es decir, por encima del (LE) definido como 1,25. Por otro lado, al comparar la figura A con la figura C, se observan tendencias similares en las curvas hasta  $t_4$ . A partir de ese tiempo, el valor P de los crudos DCOM sufre una caída

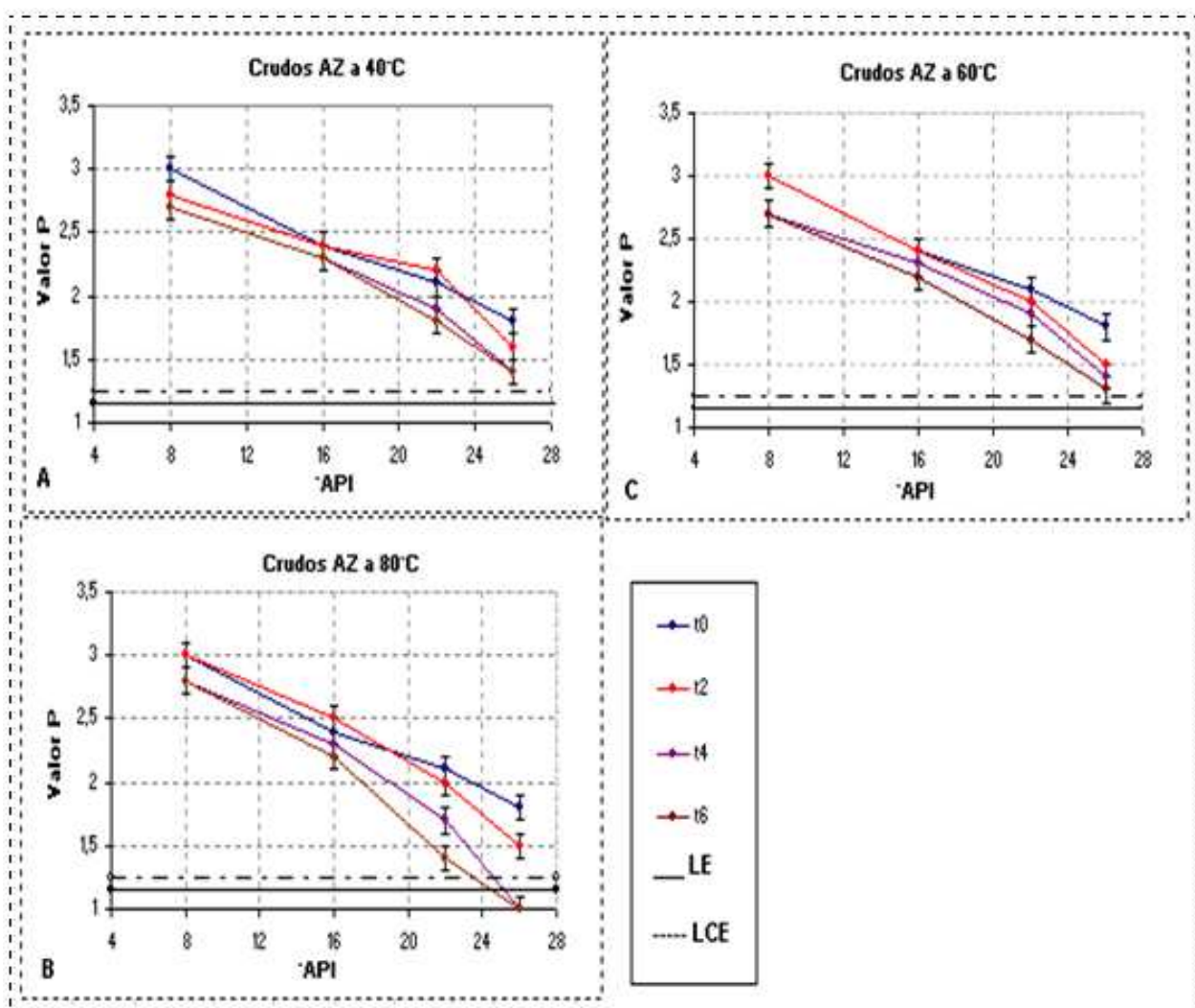


Figura 23. Valor P vs Gravedad API a 40, 60 Y 80 °C para los crudos a los diferentes tiempos de análisis.

Sin embargo, para los DCOM a 80 °C la variación del Valor P es más pronunciada figura 23-B, principalmente para el DCOM AZ-26, que incluso a los cuatro meses cruza el (LCE) definido empíricamente como 1,15. En este punto se observa que el DCOM AZ-26 sin adicionar hexadecano tiene asfaltenos precipitados para lo cual se le asigna un valor P igual a 1. Evidentemente el factor predominante para este caso es la temperatura de almacenamiento de 80 °C. La evaporación gradual de los componentes volátiles, tiende a producir la desestabilización de los asfaltenos. También el aumento del contenido en hidrocarburos saturados en los crudos de mayor gravedad API incide negativamente desestabilizando los asfaltenos.

En general a cada temperatura evaluada se observa que el valor P disminuye con el incremento de la gravedad API, como es de esperarse debido a que la adición de compuestos saturados aumenta el potencial desestabilizante de los maltenos. Para un mismo crudo a temperatura constante, se puede notar una disminución del valor P conforme avanza el tiempo de almacenamiento del mismo, siendo este comportamiento más evidente en los crudos DCOM que en el virgen. Es decir, que mientras mayor es su gravedad API, el crudo tiende a desestabilizarse más rápidamente. Este efecto se ve acentuado con el incremento de la temperatura de almacenamiento, encontrándose que a 80 °C el crudo de 26 °API traspasa el límite crítico de estabilidad en  $t_4$ .

Al graficar el valor P en función de la temperatura de almacenamiento para cada crudo estudiado (figura 24), se encuentra que el mismo es prácticamente constante para AZ-8 y AZ-16, ya que las leves variaciones observadas están dentro del error de la técnica. En contraste, los DCOM AZ-22 y AZ-26 que son los crudos con mayor concentración de hidrocarburos saturados tienden a variar un poco con la temperatura. Sin embargo, esta variación no es significativa y como se ha discutido antes, solo en el caso de AZ-26 a 80 °C cruza el límite de estabilidad.

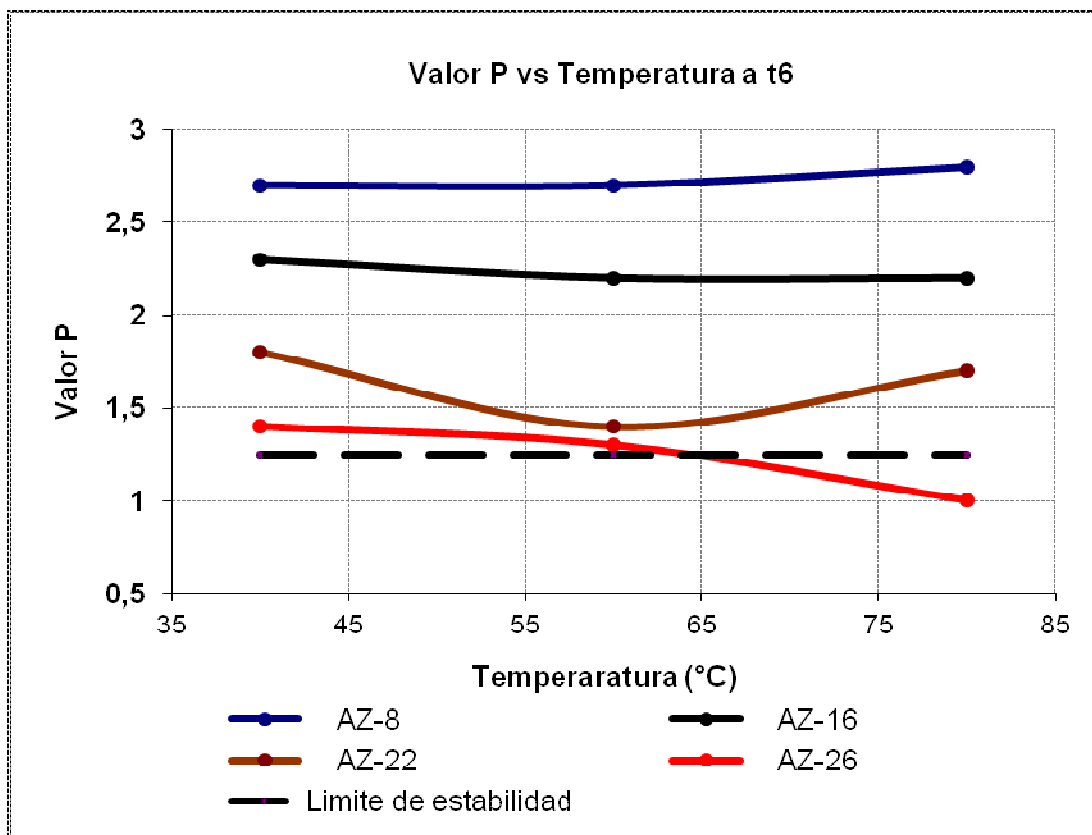


Figura 24. Valor P vs la temperatura para los crudos evaluados a t<sub>6</sub>

Visto de manera global, los DCOM a 40 y 60 °C disminuyen su estabilidad en el tiempo, sin embargo, se mantienen por encima del valor P (1,25) establecido empíricamente como límite de estabilidad.<sup>[45]</sup> A 80 °C la estabilidad de AZ-26 disminuye hasta el punto en el cual la mezcla es inestable y la precipitación de los asfaltenos ocurre en ausencia de agente precipitante. Este comportamiento puede atribuirse al hecho de que en los DCOM más livianos caso AZ-26 y AZ-22 existe un mayor porcentaje de hidrocarburos saturados posiblemente de naturaleza parafínica, lo cual los hace más parecidos a los agentes precipitantes de los asfaltenos desestabilizándolos y, por otra parte, la temperatura de almacenamiento promueve la inestabilidad de los asfaltenos por la sedimentación de las fracciones más pesadas al desequilibrarse el medio por la evaporación de las fracciones más livianas.

### 5.1.2 Índice P de Heithaus

Lo parámetros de Heithaus se determinaron experimentalmente por titulación con n-heptano de tres soluciones del crudo a diferentes concentraciones. El procedimiento utilizado se basó en el método automatizado de la norma ASTM D6703-7, <sup>[34]</sup> no obstante, se debieron modificar las concentraciones del crudo puesto que no se contaba con el mismo equipo exigido por la norma. Esta limitante condujo a que fuera necesario optimizar las cantidades de crudo y solvente (tolueno) que permitieran obtener el umbral de floculación esperado para una muestra de referencia y, a su vez, observar el comportamiento lineal característico de la curva de estabilidad de Heithaus para este tipo de muestras. En el anexo A1 se encuentran los datos experimentales obtenidos para cada caso.

Una vez ajustados los parámetros mencionados, se aplicó el procedimiento descrito en el punto 5.7.2 con el cual se evaluaron tres concentraciones diferentes para cada muestra, obteniendo así la curva de estabilidad de Heithaus en cada caso. En la figura 25 se muestra la curva de estabilidad que fue obtenida para la mezcla DCOM AZ-26 a 80°C en  $t_6$ .

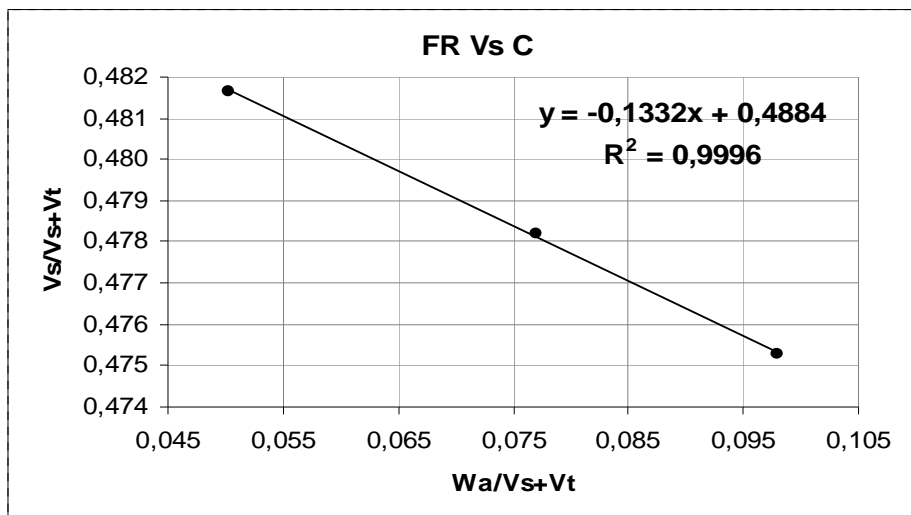


Figura 25. Curva de estabilidad obtenida para la mezcla DCOM AZ-26-80 a  $t_6$

Durante el análisis, el sensor óptico detecta la reflexión de la luz que es traducida en una señal de voltaje. El onset o inicio de la floculación de los asfaltenos se detecta por la disminución de la reflexión de la luz en el camino óptico de la sonda al formarse los primeros flóculos de asfaltenos, lo cual es traducido por el software en una súbita disminución de la pendiente de la curva (absorbancia vs. volumen de heptano) (figura 26), indicando el volumen adicionado donde ocurre el cambio de la pendiente durante la titulación y el cual se denota como  $V_t$  en la grafica de la figura 26.

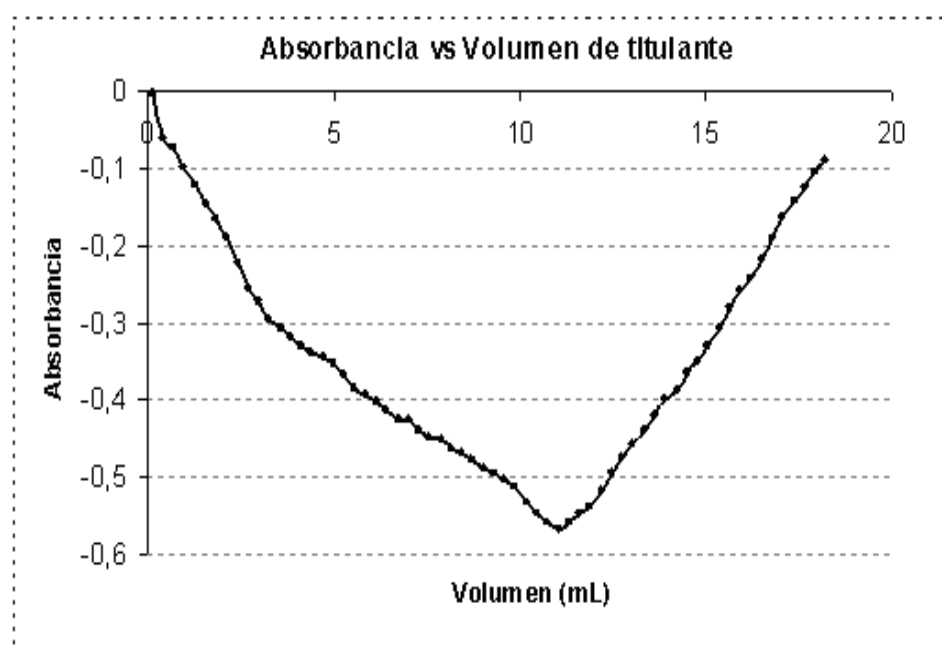


Figura 26. Curva de Absorbancia vs. Volumen de titulante (n-Heptano) para una concentración inicial de crudo de 0,2 g/mL. Ejemplo correspondiente a la muestra DCOM AZ-26, almacenada a 80 °C, evaluada en  $t_6$ .

Conocido el volumen ( $V_t$ ) se elabora la curva de estabilidad y a partir del intercepto en el eje Y, haciendo a  $Y=0$ , se obtiene el  $C_{min}$ , mientras que con la extrapolación de la curva al eje X, haciendo a  $X=0$ , se obtiene  $F_{MAX}$ . Con estos valores se calculan los parámetros de Heithaus a partir de las ecuaciones de la tabla 5. Los resultados obtenidos a  $t_0$  se muestran en la tabla 14.

Tabla 14 Parámetros de Heithaus a  $t_0$

Muestras	Tiempo - $t_0$		
	Pa	Po	P
AZ-8	0,6946±0,0017	0,95±0,08	3,14±0,20
AZ-16	0,6815±0,0012	0,94±0,16	2,97±0,17
AZ-22	0,6815±0,0016	0,61±0,09	1,94±0,22
AZ-26	0,6732±0,0010	0,58±0,18	1,81±0,26

Debido a que el crudo empleado como diluyente no contribuye adicionando asfaltenos a los crudos DCOM, y por lo tanto estos provienen únicamente del crudo extrapesado, el comportamiento del poder de solvencia requerido por los asfaltenos (Pa) es similar para todos los crudos. Es decir, que todos los crudos contienen un mismo tipo de asfaltenos. Por otro lado, al incrementar el %API de los crudos se está incrementando el contenido de saturados los cuales tienden a desestabilizar a los asfaltenos, en consecuencia, el poder de solvencia del medio (Po) tiende a disminuir y con él el estado global de peptización (P).

Comparando el comportamiento de los parámetros de los diferentes crudos estudiados, se observa que para  $t=t_0$  Pa es menor que Po para AZ-8 y AZ-16, lo cual indica que la estabilidad de los asfaltenos en el medio está favorecida. Sin embargo, para AZ-22 y AZ-26 ocurre lo contrario, es decir, el Pa requerido por los asfaltenos es mayor que el Po disponible por el medio, indicando que la estabilidad de sus asfaltenos no está tan favorecida por el medio, y aún cuando durante el estudio no se observaron asfaltenos precipitados, eventualmente pudiera producirse su desestabilización. De igual manera, se puede observar que a medida que se incrementa la gravedad API, el estado de peptización global de los asfaltenos disminuye al igual que la capacidad de solvencia disponible de los maltenos, es decir, que tanto el crudo AZ-26 como el AZ-22 tienden a la inestabilidad en comparación con los demás crudos. Este comportamiento se puede visualizar gráficamente en la figura 27.

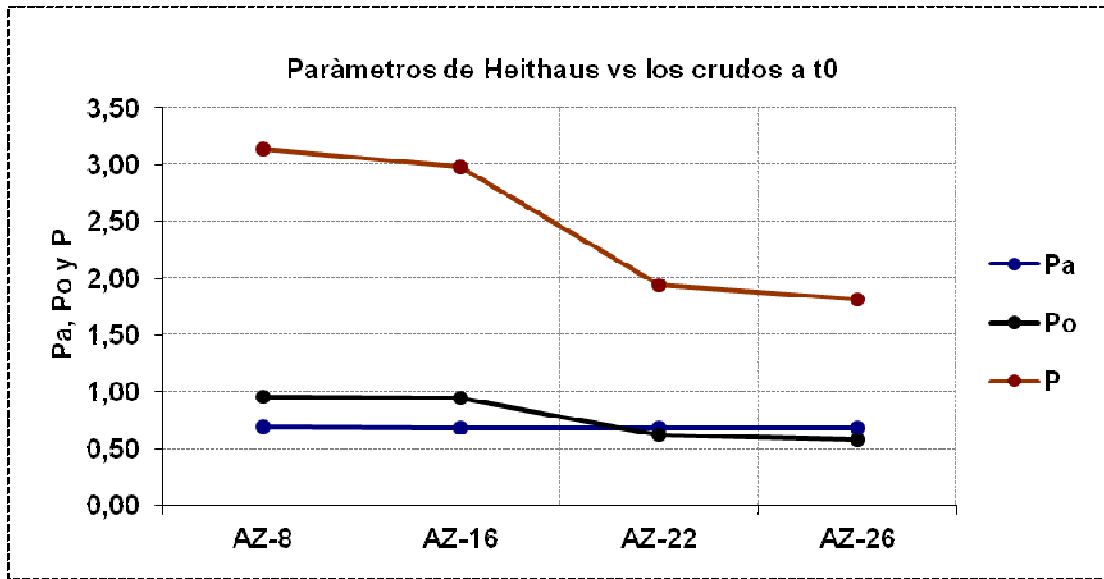


Figura 27. Parámetros de Heithaus Pa, Po y P en función de los diferentes crudos a t<sub>0</sub>

Tabla 15. Parámetros de Heithaus a diferentes temperaturas

Crudo	Temperatura °C	Parámetro		
		Pa	Po	P
AZ-8	40	0,6957±0,0018	1,00±0,07	3,29±0,25
	60	0,6957±0,0014	0,99±0,05	3,24±0,18
	80	0,6957±0,0004	0,92±0,02	3,03±0,05
AZ-16	40	0,6623±0,0058	1,01±0,23	2,99±0,72
	60	0,6623±0,0024	0,90±0,08	2,67±0,24
	80	0,6536±0,0007	0,75±0,03	2,16±0,09
AZ-22	40	0,6508±0,0020	0,65±0,01	1,87±0,03
	60	0,6834±0,0069	0,63±0,19	1,98±0,61
	80	0,6508±0,0004	0,77±0,01	2,21±0,02
AZ-26	40	0,5739±0,0004	0,57±0,02	1,34±0,06
	60	0,6794±0,0055	0,55±0,14	1,71±0,46
	80	0,5739±0,0002	0,54±0,01	1,27±0,03

Analizando los resultados obtenidos a  $t_6$ , tabla 15, en general, se encuentra que el  $P_a$  se mantiene prácticamente constante para cada crudo a todas las temperaturas estudiadas. Sin embargo, a diferencia de  $t_0$ , en  $t_6$   $P_a$  disminuye ligeramente al aumentar el  $^{\circ}\text{API}$ . Estos resultados estarían indicando que tanto el tiempo de almacenamiento como el calentamiento pudieran estar influyendo a este parámetro. Para AZ-8 en  $t_6$  se mantiene un  $P_a$  similar al obtenido en  $t_0$  y para todas las temperaturas. Para AZ-16 y AZ-22  $P_a$  en  $t_6$  es cercano al valor que tiene en  $t_0$ . El cambio más marcado es el observado para AZ-26, el cual se puede atribuir a dos posibles factores, por un lado, los crudos medianos pudieran estar fuera del alcance del método aplicado, por lo que habría que validarlo. En segundo lugar, el efecto de la temperatura y del tiempo pudieran influir más en crudos de elevada gravedad  $^{\circ}\text{API}$ , tanto por la evaporación de los componentes volátiles como por la baja concentración de los asfaltenos.

En  $t_6$  se observa que  $P_o$  y  $P$  tiende a disminuir al incrementar el  $^{\circ}\text{API}$  tal como ocurre en  $t_0$ . A grandes rasgos, los valores de  $P$  y  $P_o$  para cada crudo en  $t_0$  y  $t_6$  son comparables, a pesar de la variación de la temperatura. Además, no hay una variación significativa de  $P$  y  $P_o$  para un mismo crudo a las distintas temperaturas estudiadas, es decir, los resultados parecieran indicar que, dentro del rango de temperatura estudiado, no hay cambios importantes en los parámetros de Heithaus.

En general, la tendencia observada para el parámetro  $P$  de Heithaus, indica que la estabilidad de los crudos tiende a la disminución con el incremento de la  $^{\circ}\text{API}$ , lo cual afecta la composición de la matriz del crudo, perturbando la estabilidad de los asfaltenos.<sup>[46]</sup> sin llegar a alcanzar el valor crítico de estabilidad (figura 28). Estas tendencias se asemejan a las obtenidas en valor  $P$ .

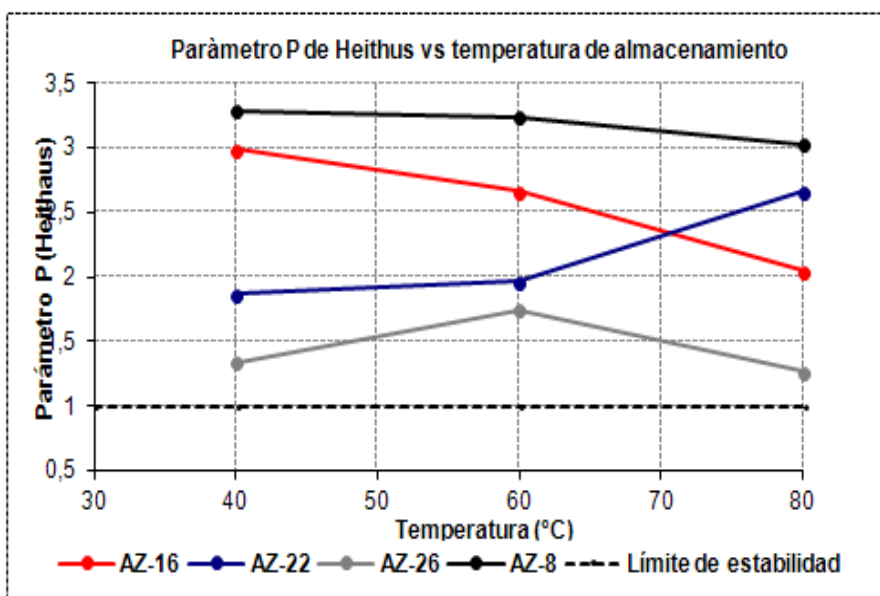


Figura 28. Parámetro P de Heithaus en función de la temperatura

Es importante destacar que esta metodología depende de múltiples variables, entre ellas la disolución adecuada de la muestra, el control de la temperatura, la velocidad de la adición del titulante, la velocidad de circulación de la solución titulada en el sistema, la concentración y tipo de muestra.<sup>[47]</sup> Variables que no se descartan puedan afectar los resultados. Aún así, no se observó una desviación de la linealidad en las curvas de estabilidad de Heithaus y los resultados son coherentes con los obtenidos mediante valor P en cuanto a la tendencia de la estabilidad de los crudos estudiados

## 5.2 Análisis fisicoquímicos

En las tablas 16 y 17 se resumen los resultados que fueron obtenidos para las propiedades fisicoquímicas del crudo virgen y los DCOM en  $t_0$  y  $t_6$ .

Tabla 16. Propiedades fisicoquímicas de los crudos y los DCOM a  $t_0$

Propiedad	Evaluación a los 0 meses ( $t_0$ )				
	Muestras				
	AZ-8	AZ-16	AZ-22	AZ-26	SZ-32
Nb (%p/p)	0,166±0,001	0,106±0,001	0,0751±0,0006	0,0535 ± 0,0004	0,0142 ±0,0002
Acidez (mg KOH/g)	2,01±0,12	1,39±0,10	0,86±0,08	0,53±0,06	<0,1
°API	8,2	15	22,4	25,8	32
dr	1,013	0,9511	0,9185	0,8997	0,8654

Como se observa en los resultados de la tabla 16, el porcentaje de nitrógeno básico en  $t_0$  presenta una disminución gradual conforme aumenta la gravedad API atribuyéndose este resultado al efecto de dilución.

Para las medidas realizadas a  $t_6$  (tabla 17), el nitrógeno básico tiende a disminuir ligeramente en el tiempo y con el aumento de la temperatura. Esta tendencia puede explicarse por la evaporación de las fracciones más livianas que pueden contener especies básicas como piridinas, benzoquinoleinas, acridinas entre otras, <sup>[48]</sup> o por la sedimentación de las fracciones más pesadas lo cual se pudo evidenciar físicamente principalmente en los crudos DCOM AZ-22 y AZ-26 a 60 y 80 °C.

El caso de algunos puntos que no siguen esta tendencia se atribuye a errores experimentales. Adicionalmente, se observa que la variación del nitrógeno básico en los crudos de 22 y 26 °API es mayor que en los crudos de 8 y 16 °API, los cuales tienen un contenido menor de componentes volátiles.

Tabla 17. Propiedades fisicoquímicas de los crudos y los DCOM a t<sub>6</sub>

Temperatura °C	Propiedad	Evaluación a los 6 meses (t <sub>6</sub> )			
		Muestras			
		AZ-8	AZ-16	AZ-22	AZ-26
40	Nb (%p/p)	0,150 ±0,001	0,104±0,001	0,0734±0,0005	0,0501±0,0004
	Acidez (mgKOH/g)	2,14±0,12	1,39±0,10	0,94±0,08	0,67±0,07
	API	8,2	14,7	20,3	23,0
	dr	1,013	0,9647	0,9288±0,0060	0,9129±0,0059
60	Nb (%p/p)	0,145±0,001	0,107±0,001	0,0463±0,0003	0,0688±0,0005
	Acidez (mgKOH/g)	2,18±0,12	1,44±0,10	0,89±0,08	1,14±0,09
	API	8,0	13,9	18,6	22,5
	dr	1.014	0,9699	0,9392±0,0061	0,9156±0,0059
80	Nb (%p/p)	0,142±0,001	0,101±0,001	0,0598±0,0004	0,0303±0,0002
	Acidez (mgKOH/g)	2,05±0,12	1,51±0,11	1,79±0,11	2,22±0,12
	API	7.8	12,9	16,8	21,1
	dr	1.016	0,9767	0,9505±0,0048	0,9240±0,0060

En el caso de la acidez, para los crudos AZ-8 y AZ-16 la variación, a las diferentes temperaturas estudiadas, se mantiene dentro del error del método. Sin embargo, para los crudos AZ-22 y AZ-26 de mayor gravedad API y con un contenido mayor en compuestos volátiles, la acidez incrementa (figura 29-B). Debido a que estas mezclas pierden componentes volátiles por efecto de la temperatura, es posible que las especies ácidas que en general contienen azufre y oxígeno, con hidrógenos enlazados a dichos heteroátomos no se evaporen fácilmente, <sup>[49]</sup> razón por la cual se observa un incremento en la concentración de la acidez el cual es marcado para el DCOM AZ-26 a 80 °C.

Indudablemente, un factor predominante además del tiempo de almacenamiento es la temperatura, como consecuencia la pérdida de componentes volátiles es muy factible y

esto se destaca en el aumento de la densidad y por ende el descenso en la gravedad API.

En relación con la estabilidad, estos cambios en la matriz del crudo junto con la influencia de la temperatura y del tiempo de almacenamiento, podrían ser la razón por la cual la estabilidad del crudo AZ-26 a 80 °C desciende hasta cruzar LCE, tal como se observó en los resultados de valor P, lo cual no permite que sea atribuido directamente a las propiedades fisicoquímicas.

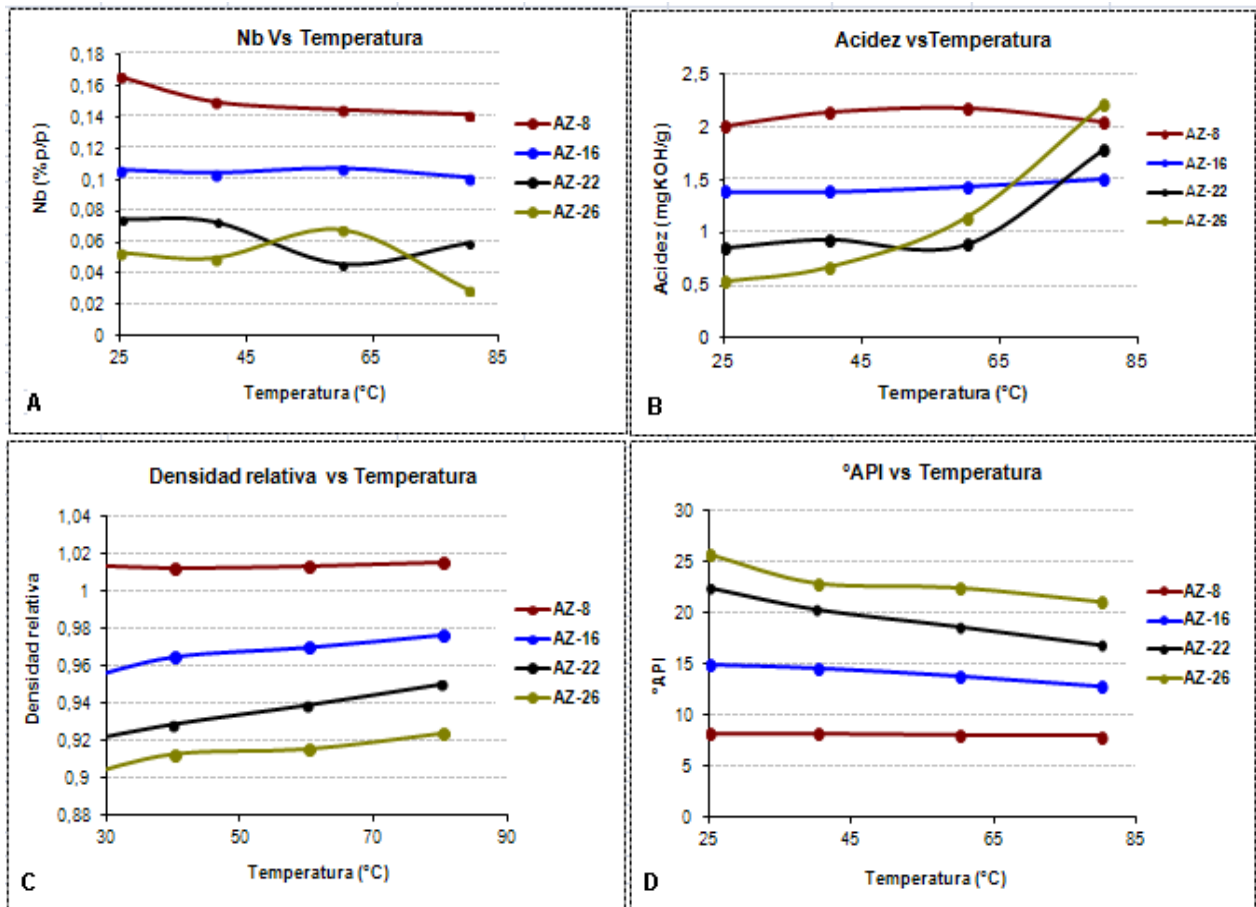


Figura 29. Propiedades fisicoquímicas vs. la temperatura.

En lo referente a la destilación simulada a  $t_0$ , figura 30-A, la distribución de puntos de ebullición disminuye a medida que aumenta la gravedad API. El crudo más liviano

DCOM AZ-26, de 25,7 API, tiene el punto inicial de ebullición más bajo (113,5 °C), mientras que AZ-8, crudo extrapesado de 8,2 API, tiene un punto inicial de 206,5 °C.

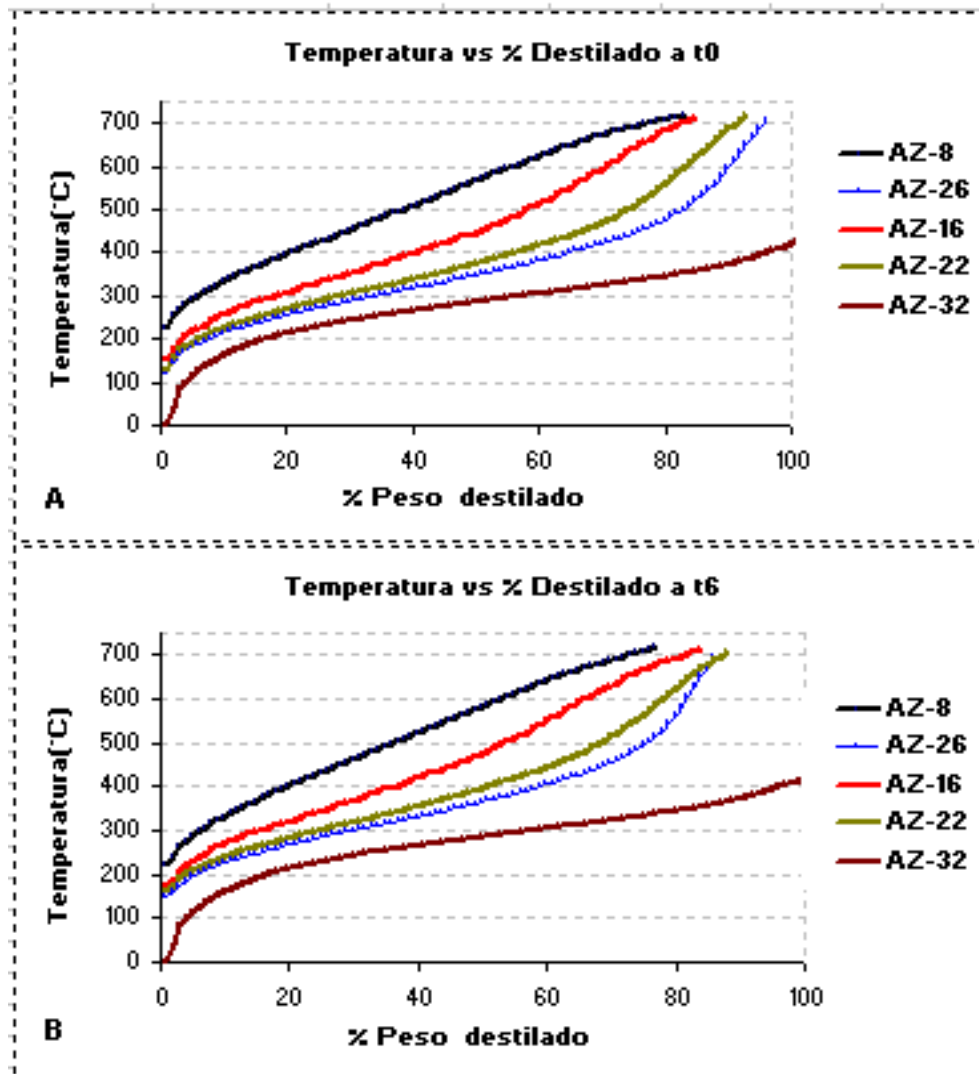


Figura 30. Curvas de la destilación simulada para los crudos y mezclas DCOM a  $t_0$  y  $t_6$

Como se observa en la curva de destilación, los crudos livianos en los que predominan los hidrocarburos saturados, aportan un mayor porcentaje de destilado en comparación con los crudos mas pesados, como en el caso del crudo AZ-8, en el cual, por su misma naturaleza, las temperaturas de destilación son las más altas, generando mayor cantidad de material residual (17 %) y un porcentaje de destilado total del 83 % a 718

°C. Debido a los componentes pesados de puntos de ebullición mayor a 718°C que superan el alcance del método, solo es posible destilar para el AZ-8 el 83 % del total.

En el caso de AZ-26, DCOM mediano, se destila el 96 % del total de la muestra a 706°C, siendo su distribución de temperaturas la menor, esto principalmente debido a la presencia de fracciones livianas. Otra gran diferencia es el porcentaje de destilado intermedio entre AZ-8 y los DCOM. Por ejemplo, a una temperatura intermedia (566 °C) para AZ-22 se ha destilado el 80 % del crudo, sin embargo, para AZ-8 a la misma temperatura solo se ha destilado el 50%.

En cuanto a los resultados obtenidos a  $t_6$ , figura 31-B, para el caso de las muestras almacenadas a 80 °C se observa que el punto de ebullición inicial para todos los DCOM y el crudo AZ-8 es mayor comparado con las medidas a tiempo  $t_0$ , esto a causa de la pérdida de fracciones más livianas por evaporación. De igual forma, en el punto final se alcanza a destilar aproximadamente un 87% para AZ-26, esto debido al depósito de las fracciones más pesado en el fondo del recipiente de almacenamiento. En el anexo A3 se tabulan los valores de puntos de ebullición obtenidos para la destilación simulada a  $t_0$  y  $t_6$

Aunque se observan leves variaciones de las propiedades fisicoquímicas de los crudos al aumentar su temperatura de almacenamiento, principalmente en el caso de los crudos de mayor gravedad API, éstas no pueden ser relacionadas directamente con el cambio de estabilidad de los crudos, ya que con el incremento de la temperatura ocurre la evaporación de los componentes volátiles y la sedimentación de las fracciones más pesadas. Por el contrario, los crudos de menor gravedad API no mostraron una variación importante en sus propiedades fisicoquímicas, lo cual induce a pensar que la disminución de su estabilidad no está influenciada por las mismas. Esto concuerda con los resultados obtenidos en trabajos previos <sup>[27,33]</sup>, en los que se concluye que la estabilidad de los crudos no guarda relación con las propiedades fisicoquímicas.

## 5.3 Resultados del estudio de composición

### 5.3.1 Composición de metales

La evaluación del contenido de metales se llevó a cabo a partir de espectroscopía de emisión atómica por acoplamiento inductivo ICP-OES siguiendo la metodología descrita en el procedimiento interno de PDVSA–Intevep, norma COVENIN:3609-2000, descrito en el punto 5.9.2, con la finalidad de comparar la tendencia en el comportamiento de contenido de metales entre las medidas a  $t_0$  y a  $t_6$ . En la tabla 18 se muestran los resultados obtenidos a  $t_0$ .

Tabla 18. Contenido de metales para los crudos y las mezclas DCOM a  $t_0$

Muestras	Metales (mgL <sup>-1</sup> ) a $t_0$					
	Ni	V	Mo	Cu	Na	Fe
AZ-8	87	363	<2,5	<0,1	228	7,55
AZ-16	65	270	<2,5	<0,1	120	4,64
AZ-22	41	170	<2,5	<0,1	42	2,77
AZ-26	25	107	<2,5	<0,1	16	1,87
ZS-32	<0,1	<0,1	<2,5	<0,1	0,31	0,12

Los resultados del contenido de metales muestran que las especies mayoritarias son el níquel y el vanadio, característico de los crudos extrapesados, mientras que el cobre y el molibdeno son metales minoritarios. En el crudo AZ-8 la relación vanadio y níquel es 4,17 lo cual se corresponde con el valor aproximado de 4,2 reportado en la literatura para este tipo de crudos. <sup>[50]</sup>

En cuanto al contenido de hierro, éste puede provenir de los fenómenos de corrosión en los tanques de almacenamiento o de los diferentes procesos por los que pasa el crudo, y el alto contenido de sodio puede resultar a partir de las aguas de formación.

Ahora bien, el comportamiento o tendencia observada en la concentración de los metales principales como níquel y vanadio es debido a que los DCOM parten del crudo extrapesado AZ-8, y un crudo mejorado (ZS-32) con concentraciones de metales por debajo del límite de cuantificación (tabla 18). Como consecuencia, conforme la mezcla tiene mayor gravedad API, la concentración en metales disminuye, esto a causa del efecto de dilución. En la figura 31 podemos ver la tendencia para el caso de los metales mayoritarios.

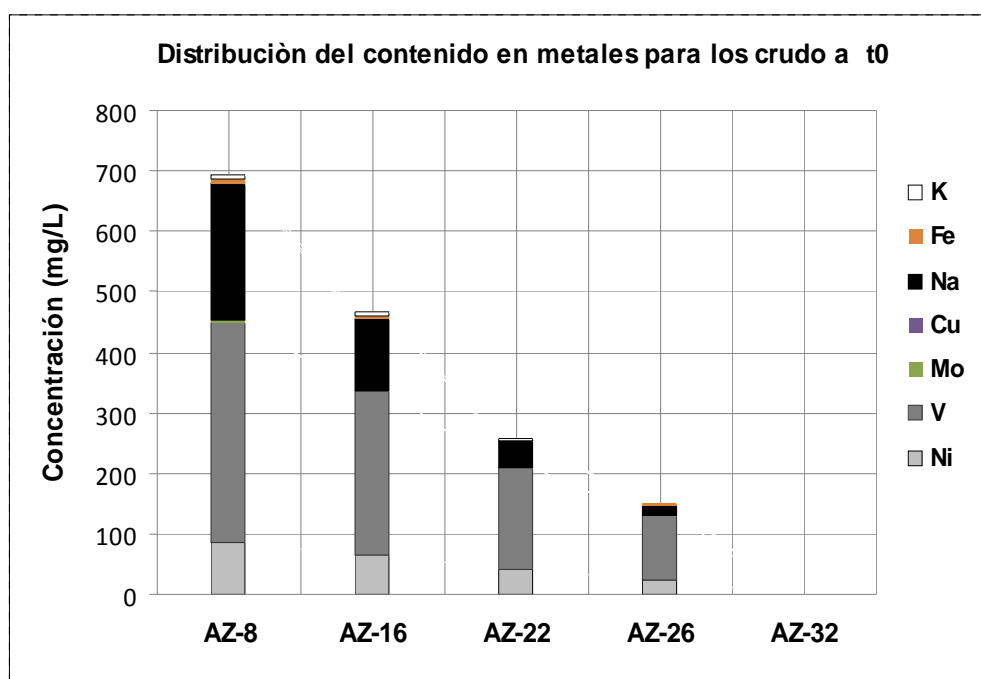


Figura 31. Distribución de los metales contenidos en los crudos y las mezclas DCOM.

Como se puede ver, el crudo mejorado SZ-32 no contiene metales en concentraciones significativas e incluso la mayoría de los metales están por bajo del límite de cuantificación de la técnica, por lo tanto, este no contribuye a la concentración de estos en los DCOM. A t<sub>6</sub>, (tabla 19), la variación en el contenido de metales entre t<sub>0</sub> y t<sub>6</sub> no es significativa a las temperaturas de almacenamiento más bajas (40 y 60°C) a pesar de haber transcurrido 6 meses de almacenamiento. Sin embargo, a 80 °C se observa una disminución de la concentración de todos los metales, lo cual puede atribuirse a la

deposición de las fracciones más pesadas en el fondo del recipiente por efecto de la temperatura.

Tabla 19. Contenido en metales para el crudo AZ-8 y las mezclas DCOM a  $t_6$

Muestras	Metales (mg.L <sup>-1</sup> ) a $t_6$						
	40 °C						
	Ni	V	Mo	Cu	Na	Fe	K
AZ-8	88	365	<2,5	<2,5	254	7,83	6,18
AZ-16	66	254	<2,5	<2,5	93	7,35	4,68
AZ-22	41	157	<2,5	<2,5	28	3,59	2,88
AZ-26	27	108	<2,5	<2,5	16	4,12	3,46
60 °C							
AZ-8	92	363	<2,5	<2,5	217	7,59	6,42
AZ-16	67	269	<2,5	<2,5	72	5,08	4,72
AZ-22	42	163	<2,5	<2,5	30	4,29	3,19
AZ-26	27	104	<2,5	<2,5	16	2,78	<2,5
80 °C							
AZ-8	92	385	<2,5	<2,5	210	6,76	5,85
AZ-16	67	264	<2,5	<2,5	63	5,2	4,14
AZ-22	45	178	<2,5	<2,5	29	4,16	<2,5
AZ-26	20	77	<2,5	<2,5	3,49	<2,5	<2,5

### 5.3.2 Composición de azufre

El contenido de azufre se determinó por FRX siguiendo el procedimiento descrito en el punto 5.9.3. La concentración de azufre es mayor para el crudo de partida AZ-8 (tabla 20), lo que era de esperarse para este tipo de crudo rico en fracciones pesadas. Para los DCOM provenientes de este crudo, solo se observa una disminución en la concentración del contenido de azufre por el efecto de dilución, de modo tal que a medida que aumenta la gravedad API disminuye el contenido de azufre y el efecto de la temperatura es poco significativo, encontrándose que la diferencia en los valores está dentro del error de la técnica.

Puesto que el azufre se encuentra en mayor proporción que el resto de elementos analizados en los crudos, se puede inferir que la pérdida de fracciones volátiles o la sedimentación de fracciones pesadas no afecta el contenido de azufre, cuyos compuestos se mantienen en la matriz del crudo, incluso a la mayor temperatura evaluada.

En cuanto a la relación de los elementos analizados con la estabilidad, el hecho de que los DCOM provengan de un mismo crudo y exista un efecto de dilución, no permite suponer que la disminución en la concentración de los diferentes componentes estudiados esté íntimamente relacionada con el comportamiento de la estabilidad.

Tabla 20. Contenido en azufre para los crudos y las mezclas DCOM

Muestra	%S			
	t0	t6		
		40°C	60°C	80°C
AZ-8	3,41±0,14	3,40±0,14	3,18±0,13	3,40±0,14
AZ-16	2,38±0,10	2,36±0,10	2,38±0,10	2,41±0,10
AZ-22	1,55±0,07	1,56±0,07	1,58±0,07	1,65±0,07
AZ-26	0,999±0,050	1,02±0,05	1,02±0,05	0,989±0,049
SZ-32	0,977±0,070	*	*	*

### 5.3.3 Composición elemental de los asfaltenos aislados de las mezclas DCOM AZ-8, AZ-16 y AZ-22

La precipitación de los asfaltenos se llevó a cabo utilizando el procedimiento descrito en el punto 5.9.5. Para la determinación de metales en los asfaltenos se utilizó el mismo método que para el caso de los crudos.

Tabla 21. Contenido elemental de los asfaltenos de las mezclas DCOM AZ-8, AZ-16, y AZ-22

Muestra	%C	%H	%S	H/C	Contenido en metales (mg.Kg <sup>-1</sup> )					
					Ni	V	Mo	Cu	Na	Fe
ASF-8	85,24	7,34	6,1	1,03	413	1915	28	14,6	1635	186
ASF-16	87,65	9,12	6	1,25	408	1885	25	12,2	1067	70
ASF-22	87,29	9,38	6	1,29	372	1859	15,1	8,31	428	45

De acuerdo a los resultados de la tabla 21 el contenido de Ni y V en los asfaltenos se corresponden con los reportados en la literatura para este tipo de crudo, <sup>[51]</sup>, mientras que los metales como sodio y hierro, en general pueden provenir de los diferentes procesos a los que se somete el crudo durante su extracción, transporte y almacenamiento. En la figura 32 se muestra la distribución de los metales.

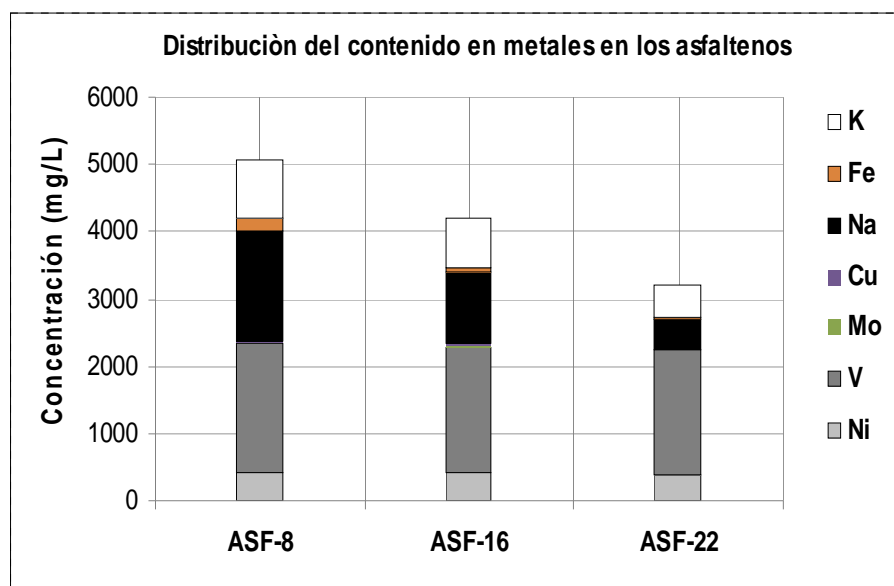


Figura 32. Distribución de los metales en los asfaltenos del crudo AZ-8 y los DCOM AZ-16 y AZ-22

Como se puede observar en la tabla 21, a medida que disminuye la gravedad API del crudo del cual proceden los asfaltenos, el contenido de Ni y V tiende a disminuir, aunque esto lo hacen en una proporción baja, comparable con la magnitud del error de la técnica. Por otra parte, los resultados dejan ver que no todo el V y Ni determinado en los crudos está presente en los asfaltenos. Para evidenciar esto, en base a los resultados de Ni y V tanto para los crudos como para los asfaltenos, así como en el porcentaje de en estos últimos, podemos estimar la concentración de metales Ni y V en los maltenos y de esta forma analizar con mayor claridad como es el comportamiento de la concentración de estos a medida que se incrementa la gravedad API

Tabla 22. Cálculos teóricos del contenido de Ni y V en los crudos a partir del contenido de metales en los asfaltenos

Crudo	Contenido de metales teórico en los asfaltenos de los crudos (mg)		Contenido experimental de metales en el crudo (mg)		Contenido de metales en los maltenos (mg)	
	Ni	V	Ni	V	Ni	V
AZ-8	49,56	229,80	87	363	37,44	133.2
AZ-16	32,64	150,80	65	270	32,36	119.2
AZ-22	18,60	92,95	41	170	22,4	77.05

Para calcular el contenido de Ni y V que teóricamente se esperaría en los crudos, se supone en principio que estos metales precipitaron completamente con los asfaltenos que fueron aislados. Conociendo la proporción de asfaltenos en cada crudo y, llevando las concentraciones de metales ( $\text{mg Kg}^{-1}$ ), tanto de los crudos como de los asfaltenos, a unidades de masa en (mg) tomando como masa de muestra 1 Kg, se puede calcular el contenido de V y Ni que se esperaría en el crudo a partir del contenido de estos metales determinado experimentalmente en los asfaltenos. Luego, se puede calcularla diferencia entre el contenido de metales esperado teóricamente para el crudo y el experimental. Si este último valor es nulo, el balance cierra y significaría que efectivamente todo el V y Ni presente en el crudo precipita con los asfaltenos. En caso

contrario, se podría inferir que el contenido remanente de V y Ni estaría en los maltenos. De acuerdo con los resultados que se presentan en la tabla 22, se puede ver que la diferencia calculada es significativa y de allí se destacan dos resultados principales; en primer lugar, parte de los metales contenidos en compuestos polares (porfirínicos y no porfirínicos<sup>[52]</sup>) permanecen en la fracción de los maltenos, y por otra parte, se observa una disminución en la concentración de los metales en la medida que el medio se empeora la estabilidad de los asfaltenos con la adición de hidrocarburos livianos, es decir, con el aumento de la gravedad API de los crudos de los cuales provienen los asfaltenos. Esto último está estrechamente ligado al efecto de dilución de los crudos

En general se pudiese pensar que el contenido elevado de metales, tenga una influencia en la estabilidad, debido a asociaciones favorecidas o desfavorecidas por estos metales, incrementando o induciendo la deposición de los asfaltenos. Sin embargo, este estudio no permite relacionar directamente la estabilidad con la concentración de los metales puesto que adicionalmente las mezclas se exponen a distintas temperaturas.

En lo que se refiere al contenido de carbono e hidrógeno determinado mediante el procedimiento descrito en el punto 5.9.3, se puede ver que el contenido de hidrógeno y carbono de los asfaltenos provenientes de los DCOM incrementa en aproximadamente un 2% para ambos elementos en comparación con el crudo extrapesado. Este resultado puede atribuirse a la presencia de resinas o fracciones livianas remanentes. De acuerdo a la literatura la baja relación carbono e hidrógeno de los asfaltenos AZ-8 induce a predecir que estos asfaltenos están conformados por moléculas de elevada aromaticidad con núcleos aromáticos condensados, y un mayor grado de insaturación<sup>[53,54]</sup>. Por otro lado la relación de H/C de los asfaltenos de los DCOM debería resultar similar, puestos que estos provienen del mismo crudo, sin embargo, estos valores resultan mayores, quizás por la presencia de resinas de alta masa molecular u otros

componentes polares en los asfáltenos que no fueron separados completamente durante el lavado de los mismos.

Por otra parte el azufre determinado por FRX se mantiene prácticamente constante, estando dentro del error, lo que no permite relacionar la estabilidad con algún cambio significativo en la composición de S de los asfaltenos del crudo AZ-8 y los DCOM AZ-16 y AZ-22. En general, el hecho que el contenido de los diferentes elementos y propiedades estudiados en este capítulo, al parecer no influyen directamente en la estabilidad, resulta ventajoso desde el punto de vista de comercialización o procesamiento de los crudos DCOM, debido a que el aumento en la gravedad API proporciona crudos con menor contenido de metales, cuyo efecto, principalmente en los procesos catalíticos, es perjudicial para la industria. De igual forma, la disminución en las concentraciones de azufre y acidez, propiedades que impactan negativamente debido a los fenómenos de corrosión, resultan beneficiosas. Aún cuando los DCOM de menor gravedad API pudieran requerir algún tratamiento en alguno de sus cortes, éste sería de menor severidad comparado con el crudo extrapesado.

#### **5.3.4 Composición SARA por TLC/FID de los crudos y las mezclas DCOM**

Para la determinación del contenido de hidrocarburos SARA por TLC/FID se siguió el procedimiento descrito en el punto 5.9.4. Los resultados obtenidos en este análisis se muestran en la tabla 22.

Tabla 23. Resultados del análisis SARA por TLC/FID de los crudos y las mezclas DCOM

Muestras	$t_0$			
	S % p/p	Ar %p/p	Res%p/p	Asf %p/p
AZ-8	4± 2	36± 2	48± 8	12± 4
AZ-16	6 ± 2	45± 2	41± 6	8± 2
AZ-22	11± 2	47± 2	37± 6	5± 2
AZ-26	16± 2	51± 2	30± 6	3± 2
SZ-32	44± 2	51± 2	5± 4	0
$t_6$				
<b>40°C</b>				
AZ-8	5± 2	35± 2	50± 8	9± 4
AZ-16	8 ± 2	47± 2	37± 6	8± 2
AZ-22	14± 2	44± 2	38± 6	4± 2
AZ-26	16± 2	39± 2	42± 6	3± 2
<b>60°C</b>				
AZ-8	4± 2	30± 2	55± 8	11± 4
AZ-16	7 ± 2	29± 2	56± 6	8± 2
AZ-22	11± 2	31± 2	50± 6	8± 2
AZ-26	20± 2	37± 2	39± 6	4± 2
<b>80°C</b>				
AZ-8	4± 2	34± 2	51± 8	11± 4
AZ-16	5 ± 2	34± 2	52± 6	9± 2
AZ-22	13± 2	35± 2	45± 6	7± 2
AZ-26	21± 2	39± 2	36± 6	4± 2

La distribución de las fracciones SARA a  $t_0$  muestran una disminución en el contenido de resinas y asfaltenos, pero un incremento en la fracción de aromáticos y saturados con el aumento de la gravedad API. A pesar de que se podría esperar que la reducción en el contenido de asfaltenos y el incremento en el contenido de compuestos aromáticos compense el efecto desestabilizador de los compuestos saturados, lo que se observa es lo contrario, es decir, predomina el efecto desestabilizador asociado al incremento de saturados en los crudos, lo cual se evidencia tanto por los resultados de valor P como los de los parámetros de Heithaus.

Cabe destacar que el DCOM AZ-26, con un contenido de asfaltenos de apenas el 3%, tiende a la inestabilidad como se ha podido ver en los resultados de valor P y Heithaus, de forma tal que el medio rico en saturados no favorece la peptización de los asfaltenos

y, por ende, su estabilidad se ve afectada al punto tal que después de cuatro meses de almacenamiento a 80 °C el mismo resulta inestable. Por otro lado a  $t_6$  se observa que la variación del contenido SARA se mantiene dentro del error de la técnica lo que dificulta mediante esta metodología diferenciar las posibles variaciones por efecto de la temperatura o inestabilidad de las muestras estudiadas.

Gráficamente, en la figura 33, se puede ver cómo incrementan las fracciones de aromáticos y saturados, mientras que las fracciones de resinas y asfaltenos decrecen a medida que aumenta la gravedad API para los crudos DCOM debido al efecto de dilución al momento de preparar las mezclas.

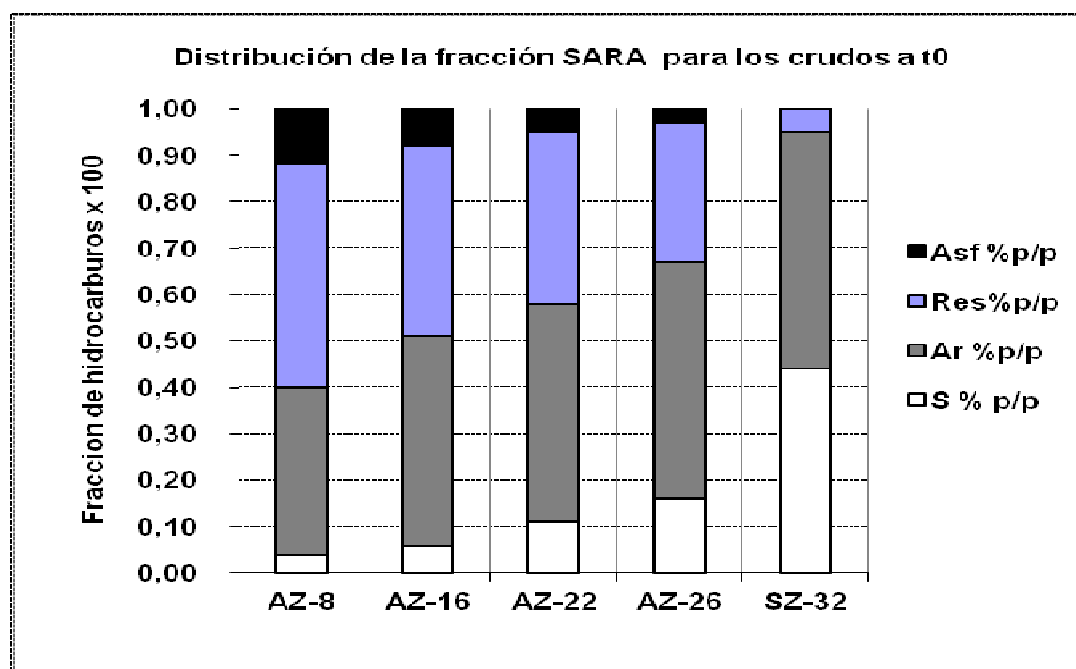


Figura 33. Distribución de la composición SARA por TLC/FID del crudo AZ-8 y los DCOM medida a  $t_0$

En la figura 35 se pueden observar las tendencias para el caso de los crudos almacenados a 60°C en función del valor P y las fracciones SARA. De acuerdo con la

figura 34-A, el valor P disminuye a medida que aumenta el contenido de hidrocarburos saturados, y por ende se reduce la estabilidad de los crudos debido a que se afecta la capacidad de peptización de los asfaltenos en el medio como se observa en el valor P, mientras que en el caso de los aromáticos la estabilidad disminuye a pesar de que el contenido de aromáticos aumenta. En cuanto a la fracción de resinas y asfaltenos, se observa que a medida que éstas disminuyen, igual lo hace la estabilidad de los crudos, lo que conlleva a pensar que el efecto en el incremento del contenido de compuestos saturados predomina, causando la desestabilización de los asfaltenos y por otra parte el contenido de aromáticos no es capaz de contrarrestar la inestabilidad. Cabe destacar que los DCOM son mezclas y por lo tanto el medio o equilibrio natural de los asfaltenos ha sido afectado por el nuevo entorno en que se encuentran

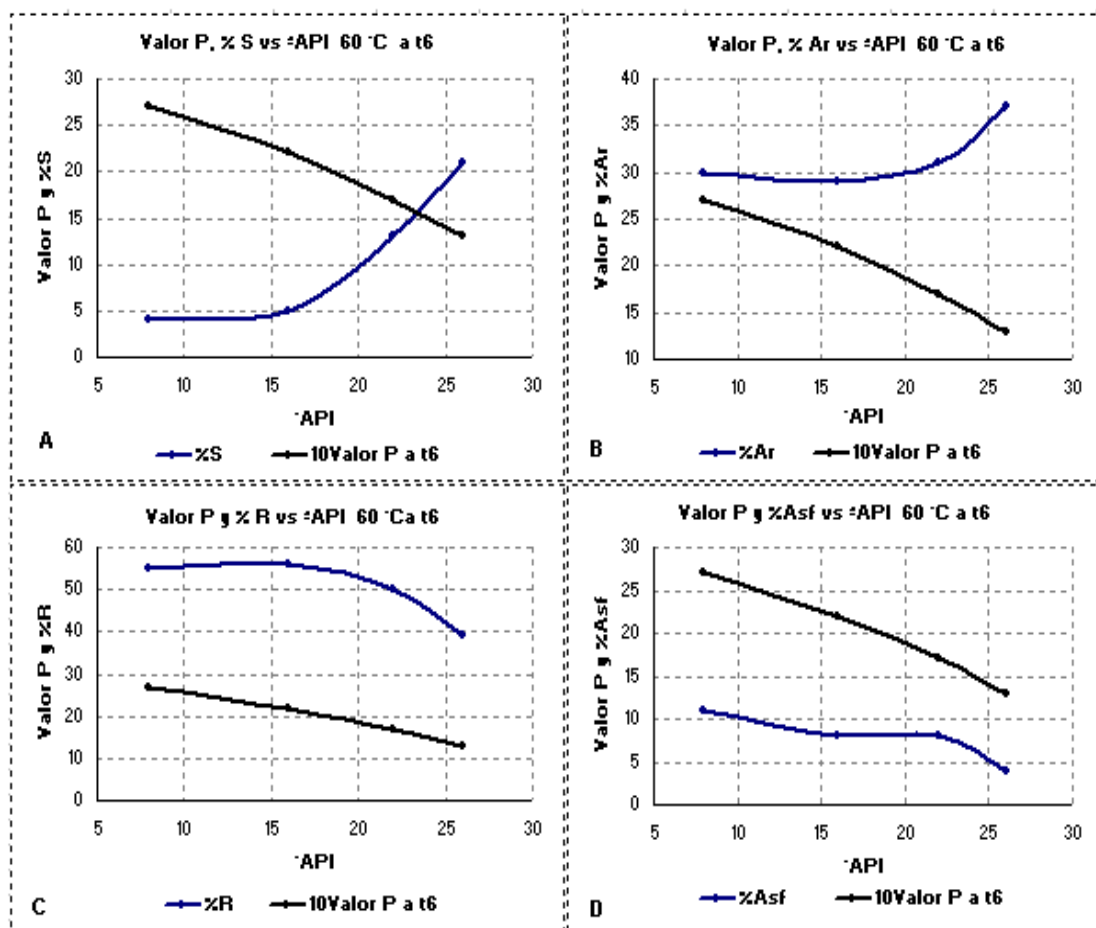


Figura 34. Fracciones SARA vs la gravedad API para los crudos

Por otra parte, a partir de los valores de la fracción SARA de cada crudo, se puede calcular el índice de inestabilidad coloidal, (CII por sus siglas en ingles) el cual relaciona los compuestos asociados a la precipitación (saturados y asfaltenos) con los compuestos peptizantes (aromáticos y las resinas), considerando que el crudo es una solución coloidal constituida por estos pseudocomponentes <sup>[55]</sup>. En la siguiente tabla se muestran los resultados obtenidos para CII.

Tabla 24. Resultados del índice de inestabilidad coloidal para el crudo AZ-8 y los DCOM

Muestras	t <sub>0</sub>	t <sub>6</sub>		
		40°C	60°C	80°C
	CII	CII	CII	CII
<b>AZ-8</b>	0,19	0,16	0,18	0,18
<b>AZ-16</b>	0,16	0,19	0,18	0,16
<b>AZ-22</b>	0,19	0,22	0,23	0,25
<b>AZ-26</b>	0,23	0,23	0,32	0,33

De acuerdo a Asomaning (2003), una mezcla tiende a la inestabilidad si el CII > 0,9. Puesto que los resultados obtenidos (tabla 23) para las mezclas DCOM y el crudo AZ-8 resultan estar lejos de este valor, indican que las mismas no tienden críticamente a la inestabilidad, y en tal caso, el valor más alto se encuentra para el DCOM AZ-26, no obstante, se mantiene muy por debajo del valor de criterio de estabilidad CII. Por otra evaluó el contenido SARA por HPLC y encontró experimentalmente que cuando CII ≥ 0,9 los asfaltenos son inestables en el medio; cuando 0,7 ≤ CII ≤ 0,9 no se tiene una certeza de la estabilidad; y si CII < 0,7 los asfaltenos son estables en el crudo.

Sin embargo, esta estabilidad se ve afectada a medida que aumenta la gravedad API, y la temperatura y es posible entonces que los valores de CII reportados no representen un criterio confiable a considerar en la estabilidad, puesto que mezclas o crudos con valores CII < 0,7 pudiesen ser potencialmente inestables, tomando en cuenta que a 80

$^{\circ}\text{C}$  a  $t_6$  el DCOM AZ-26 para el criterio de estabilidad del valor P resulta inestable, lo cual no coincide con el índice de inestabilidad coloidal, cuya tendencia es a incrementar figura 35, pero distante del valor criterio de estabilidad del CII. Por consiguiente de acuerdo al criterio del CII estas muestras son muy estables lo cual no es así para los resultados obtenidos por valor P en AZ-26 a  $80^{\circ}\text{C}$ . Si reformulamos el límite de estabilidad del CII en base al resultado de inestabilidad arrojado por el valor P para los crudos estudiados podríamos definir un límite de estabilidad empírico. Tomando como referencia al crudo AZ-26 a  $80^{\circ}\text{C}$  se podría definir como límite para el CII el valor de 0,33 para las mezclas estudiadas.

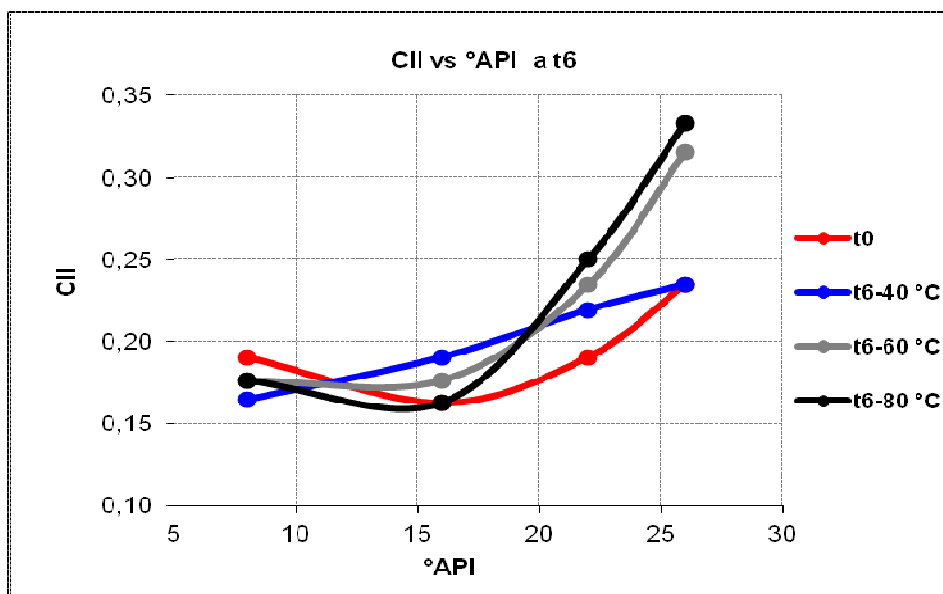


Figura 35. Índice de inestabilidad coloidal en función de la gravedad API para los crudos a  $t_6$

Ahora bien, si se correlacionan los resultados de valor P con los del índice de inestabilidad coloidal (CII) para los DCOM almacenados a  $60^{\circ}\text{C}$  evaluados a  $t_6$ , se puede ver que ambos parámetros tienden al límite de estabilidad (figura 36), es decir, que a medida que aumenta el CII tendiendo al límite de inestabilidad, el valor P disminuye, no obstante, la aproximación del límite para el CII (línea continua de la figura 36) está distante del límite establecido en comparación con el valor P para el caso del

DCOM AZ-26. Sin embargo la composición SARA, desde el punto de vista del índice coloidal, gobierna en gran parte la estabilidad de los asfaltenos. <sup>[56]</sup> En este caso, a medida que aumenta el contenido de saturados y se reduce el contenido en resinas (tabla 22), los crudos DCOM tienden a la inestabilidad, pero sin llegar a cruzar los límites definidos.

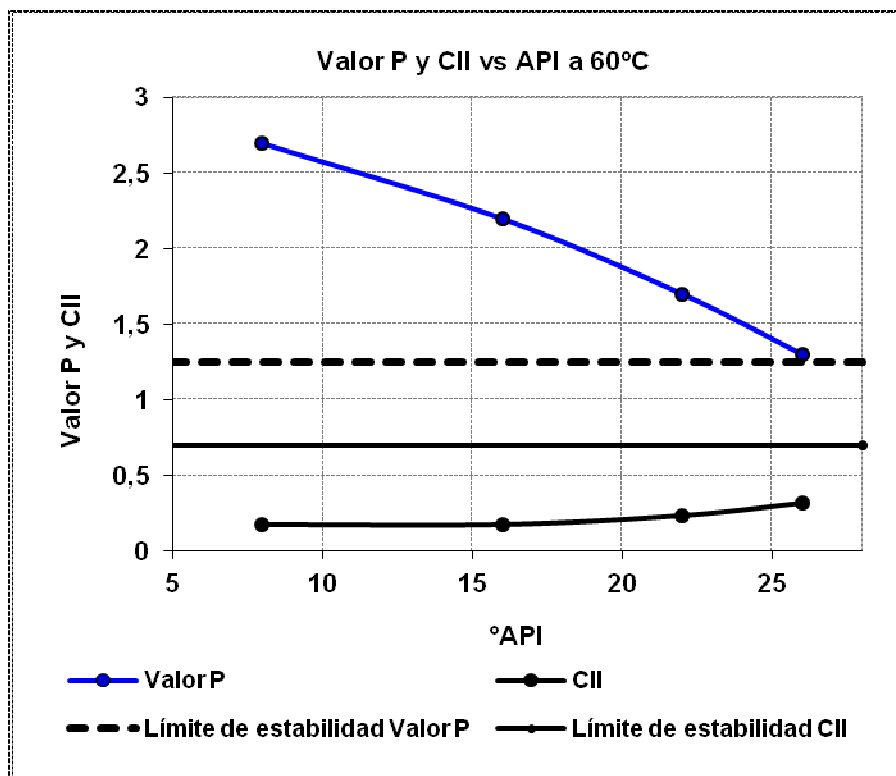


Figura 36. Comportamiento del índice coloidal y el valor P en función de la gravedad API a  $t_6$  para las muestras almacenadas a 60 °C

Es importante destacar que de acuerdo con la figura 34 los crudos DCOM aumentan la calidad sus fracciones, es decir, se reducen las fracciones de resinas y asfaltenos que son las que generan mayor residuo, y aumentan las fracciones de saturados y aromáticos, lo cual permite, a nivel de refinería, obtener cortes de mayor valor comercial, tomando en cuenta que este comportamiento va de la mano con el aumento de la gravedad API.

Por otra parte, las relaciones entre las fracciones  $A/(Ar+R)$  y  $S/(Ar+R)$  han sido ampliamente estudiadas, <sup>[57,58]</sup> sin embargo, en este caso, debido a que hay un efecto de dilución, es evidente que la relación  $A/(Ar+R)$  tiende a disminuir, y como se afectan todas las fracciones en las mezclas estudiadas, se observa una tendencia hacia la inestabilidad, como se ha discutido en el valor P y e índice P de Heithaus. Finalmente, en el caso de la relación  $S/(Ar+R)$ , ésta aumenta debido al incremento de la fracción saturada (grupo desestabilizador), como consecuencia, la mezcla tiende a la inestabilidad a medida que aumenta la gravedad API.

### **5.3.5 Peso molecular promedio**

Los resultados permiten obtener tres valores diferentes: la masa molecular promedio en número (Mn), la masa molecular promedio en peso (Mw) y la polidispersidad (D). A partir de estos valores se puede obtener una aproximación de la masa total de los asfaltenos y el crudo. Para poder analizar los resultados con mayor precisión nos centramos en el valor de la polidispersidad el cual relaciona a Mw y Mn, de tal forma que, mientras D sea más cercano a 1 mayor es la similitud en la estructura de las moléculas presentes. No obstante difícilmente estos valores coinciden puesto que el peso molecular en peso de las moléculas en el crudo es diferente al peso molecular en número debido a la diversidad de tipos de moléculas y pesos, razón por la cual la polidispersidad observada es diferente de la unidad.

Si se analizan los resultados de la tabla 24 y 25 en general los valores de D aumentan en la medida que se incrementa la gravedad API, debido a la mayor diversidad de moléculas en el medio. Por otra parte los valores de Mw y Mn se ubicaron entre 1500-1700 g/mol y 300-600 g/mol respectivamente. Como se puede ver estos disminuyen a medida que aumenta gravedad API lo cual puede deberse a que a mayor %API los crudos son más ricos en compuestos que tienen pesos moleculares relativamente pequeños en comparación con el crudo extrapesado.

Tabla 25 Peso Molecular promedio para los crudos y las mezclas DCOM a  $t_0$

<b>Muestras</b>	<b>A <math>t_0</math></b>			
	<b>AZ-8</b>	<b>AZ-16</b>	<b>AZ-22</b>	<b>AZ-26</b>
Mn (g.mol <sup>-1</sup> )	605	492	406	372
Mw(g.mol <sup>-1</sup> )	1760	1775	1907	1552
D(g.mol <sup>-1</sup> )	2,96	3,6	4,69	4,07

Para el caso del peso molecular promedio medido a  $t_6$  (tabla 25) éste disminuye ligeramente a medida que incrementa la temperatura y la gravedad API, lo que puede indicar una disminución en el peso molecular debido a la deposición de las fracciones más pesadas. Por ejemplo para AZ-26 el peso molecular en peso a  $t_0$  es de 372 g/mol mientras que a 80° medio a  $t_6$  se reduce a 249 g/mol atribuyéndose nuevamente esta variación a la sedimentación de las fracciones más pesadas, cuyo comportamiento resulta similar en los demás crudos.

Tabla 26. Peso Molecular promedio para los crudos y las mezclas DCOM a  $t_6$

Muestras	$t_6$			
	AZ-8	AZ-16	AZ-22	AZ-26
<b>40 °C</b>				
Mn (g.mol <sup>-1</sup> )	565	414	294	260
Mw(g.mol <sup>-1</sup> )	1371	1472	1081	771
D(g.mol <sup>-1</sup> )	2.48	3.65	3.60	2.96
<b>60 °C</b>				
Mn (g.mol <sup>-1</sup> )	548	396	323	253
Mw(g.mol <sup>-1</sup> )	1320	1160	1167	765
D(g.mol <sup>-1</sup> )	2.40	2.92	3.60	3.01
<b>80 °C</b>				
Mn (g.mol <sup>-1</sup> )	569	417	320	249
Mw(g.mol <sup>-1</sup> )	1373	1260	944	870
D(g.mol <sup>-1</sup> )	2.41	3.01	2.95	3.49

En la tabla 27 se muestran los resultados obtenidos mediante CET para los asfaltenos

Tabla 27 Peso Molecular promedio de los asfaltenos

Muestras	ASF-8	ASF-16	ASF-22
Mn (g.mol <sup>-1</sup> )	822	1338	1533
Mw(g.mol <sup>-1</sup> )	5165	5052	5306
D(g.mol <sup>-1</sup> )	6,2	3,78	3,46

Los resultados para los asfaltenos tabla 27 muestran que el peso molecular promedio está en el orden de los (800 a 1500 g/mol) en número y alrededor de los 5000 g/mol en peso, lo cual es similar a lo reportado en la literatura para este tipo de crudos <sup>[59, 60,61]</sup>.

La alta polidispersidad entre (3-6) puede estar asociada a un amplio rango de moléculas muy complejas.

Por otra parte se observa que el peso molecular en número de los asfaltenos incrementa a medida que los asfaltenos provienen de un DCOM de mayor gravedad lo cual puede ser debido al incremento de la agregación de los asfaltenos, resultado que no es esperado debido a que estos tienen el mismo origen (crudo virgen) y fueron analizados en las mismas condiciones. Este incremento en la agregación podría estar influenciado por la presencia de componentes polares que co-precipitan con los asfaltenos de los crudos DCOM y que participarían en los mecanismos de agregación de los asfaltenos.

Cabe destacar que diferentes estudios han concluido que resulta difícil determinar el peso molecular promedio de un asfalteno a consecuencia de la asociación entre moléculas individuales. Los asfaltenos se aglomeran en forma de partículas debido a los precipitantes usados e incluso en soluciones diluidas tienden a asociarse.

Es por ello que adicionalmente la determinación esta sujeta a la selección de estándares adecuados siendo el poliestireno el más utilizado a pesar de su diferencia estructural con los asfaltenos. Por otra parte la influencia o naturaleza del solvente que pudiera favorecer la aglomeración de los asfaltenos, la concentración de la muestra y su misma naturaleza compleja hacen pensar que los resultados obtenidos no son totalmente confiables, tomando en cuenta que el peso molecular de un aglomerado de asfaltenos debe ser diferente a una molécula de asfaltenos y pueden entre estos factores haber mecanismos de adsorción que afecten el valor obtenido

Debido a lo anteriormente descrito no se puede establecer una relación confiable entre los resultados obtenidos de peso molecular y la estabilidad tomando en cuenta la baja uniformidad de los resultados y la alta polidispersidad de los crudos. No obstante se infiere que la disminución en el peso molecular promedio esta ligada a la temperatura

de almacenamiento y el efecto de dilución por parte del crudo mejorado, rico en hidrocarburos saturados, cuya similitud con los precipitantes de los asfaltenos es el punto principal en el estudio de la estabilidad. En el anexo A2 se muestran los cromatogramas de distribución de peso molecular para los asfaltenos.

En función de los diferentes resultados no se propone una molécula de asfaltenos posible puesto que la determinación de la estructura molecular de los asfaltenos de acuerdo a las moléculas teóricas reportadas en la literatura se realiza mediante diversas técnicas analíticas, que entre las más importantes se tiene la difracción de rayos X, resonancia magnética nuclear, absorción óptica, espectroscopia molecular de fluorescencia, difracción de neutrones a pequeños ángulos, espectroscopia de masas, ultracentrifugación, microscopía de sonda de barrido, hidrogenación, oxidación, entre otras.<sup>[62]</sup>

## 6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

### 6.1 Conclusiones

- ✓ Se estudió la compatibilidad de los crudos DCOM de 16, 22 y 26 °API, generados a partir de un crudo extrapesado de 8 °API y un crudo mejorado de 32 °API, encontrándose que las mezclas son compatibles en todas las proporciones estudiadas.
  
- ✓ Del estudio de estabilidad realizado al crudo virgen y a las mezclas, se determinó que a medida que se incrementa la gravedad API, la estabilidad disminuye debido al incremento del contenido de fracciones livianas en los crudos, principalmente de hidrocarburos saturados.
  
- ✓ Se observó que la estabilidad de los crudos disminuye con el tiempo y está ligeramente influenciada por la temperatura de almacenamiento, posiblemente debido a la evaporación de las fracciones más livianas y la sedimentación de las fracciones más pesadas, encontrándose que la temperatura de 40 °C es la que tiene menor efecto sobre la estabilidad.
  
- ✓ Se adecuó la metodología para la determinación del índice P de Heithaus en el infrarrojo cercano mediante la cual se estudió la estabilidad de los diferentes crudos, mostrando que la misma disminuye con el tiempo y el incremento de la temperatura de almacenamiento, pero sin llegar a alcanzar el límite de estabilidad.
  
- ✓ Se determinó que no es posible relacionar el comportamiento de estabilidad de los crudos estudiados con la composición de metales y azufre y con las propiedades fisicoquímicas, principalmente, debido al efecto de dilución. Otra posible causa pudiera ser debida a que el error de las técnicas solapa las variaciones debidas a la evaporación de las fracciones livianas o, a la sedimentación de las fracciones más pesadas.

✓ Existe una relación directa entre la composición química de los crudos y la estabilidad de los mismos, principalmente con el incremento de la fracción de hidrocarburos saturados.

✓ El Valor P, el índice P de Heithaus y el índice de inestabilidad coloidal CII resultan adecuados para el estudio de la tendencia de la estabilidad de los crudos estudiados.

## **6.2. Recomendaciones**

✓ Continuar los estudios de compatibilidad y estabilidad con otros crudos provenientes de la Faja Petrolífera del Orinoco con el fin de incrementar el aprovechamiento de estos recursos.

✓ Determinar la relación de C/H aromático y alifático por Resonancia Magnética Nuclear para poder analizar con mayor claridad los resultados obtenidos por CET.

✓ Se propone hacer estudios más detallados para evaluar mejor el efecto de la temperatura, de forma independiente del tiempo de almacenamiento.

✓ Estudiar con mayor detalle la composición de metales de los asfaltenos aislados de los diferentes crudos DCOM, incluyendo además a los maltenos, para completar el balance de masas de los metales.

## 7. REFERENCIAS

[1] James, S (1998). The Chemistry and Technology of Petroleum. Consultant CDW. Inc Laramie, Wyomingh. Third Edition. V 76

[2] Hussein, A; Joao, F; Shawn, T. Importancia del Petróleo. Informe. Edmonton, Alberta, Canadá. p 38-58.

[3] Vasyli, S; Raphael, I. (2003) Crude Oil Chemistry. 1<sup>ra</sup> edición. New York. Marcel Dekker Inc Pag 32.

[4] American Society for Testing and Materials. Standard Test Methods for determination of Toluene Equivalence Point. STP-878.

[5] Nellensteys, F (1940), Relation of Micelle to the medium in Asfhalt. Ins Petrol Technology, Vol 14,pp 134-138.

[6] American Society for Testing and Materials Norma N° D 3279 –07 Standard Test Method for n-Heptane Insolubles.

[7] American Society for Testing and Materials Norma N° D4124-09 Standard Test Method for Separation of Asphalt into Four Fractions.

[8] Manoj, K; Arun, B; Aradhana, D. (2010) Pyrolysis of petroleum asphaltenes from different geological origins and use of methyl-naphthalenes and methylphenanthrenes as maturity indicators for asphaltenes, Bull. Mater. Sci., Vol. 33, No. 4, pp. 509–515.

[9] Murgich, J.; Rodriguez, J; Aray, Y (1996) Molecular Recognition and Molecular Mechanics of Micelles of Some Models Asphaltenes and Resins; Energy & Fuels;10, 68-76.

[10] Acevedo S; Castro, A; Negrín J; Fernandez A; Piscitelli. (2007). Relations between Asphaltene Structures and Their Physical and Chemical Properties: The Rosary-Type Structure. Energy and Fuels, v 21, n 4, p 2165-2175.

[11] Simon, I; Andersen, S; James, S James G. (2001) Petroleum Resins Separation Character and Role In Petroleum. Petroleum Science and Technology, 19:1-2, 1-34.

[12] Premizic, E; Lin, M. (1999) Induced biochemical conversions of heavy crude oils. Petroleum Science and Engineering, 22, 17.

[13] American Society for Testing and Materials. Standard Test Method for ASTM Color of Petroleum Products (ASTM Color Scale).

[14] American Society for Testing and Materials. Standard Test Method for Cleanliness and Compatibility of Residual Fuels by Spot Test. D 4740-04, 2009.

[15] UPO Method 269-90 Nitrogen bases in hydrocarbons by Potentiometric titration

[16] Informe Técnico INT 6603 (1999). Manual para la determinación de la estabilidad de crudos y residuales por el método del valor P (SMS-1600-83). PDVSA-Intevep.

[17] American Society for Testing and Materials. Standard Test Methods for Automated Heithaus Titrimetry. D6703-07.

[18] Informe Técnico. INT 9404 (2002). Estabilidad del crudo mexicano Maya y compatibilidad con el crudo Venezolano BCF-17. PDVSA-Intevep.

[19] Wiehe, I. (2001) Soluble solutions crude oil compatibility test procedures. soluble solution, New Jersey 07934, USA.

[20] Informe Técnico INT 01554. (1985) Estudio de la compatibilidad de mezclas de crudos pesados y extrapesados del área Hamaca con crudos diluentes, PDVSA-Intevep.

[21] Chaala, A.; Benallal, B.; Hachelef, S. (1994) Investigation on the flocculation of asphaltenes and the colloidal stability of the crude oil fraction ( $>210^{\circ}\text{C}$ ). Journal of Chemical Engineering, Vol. 72, 1036 -1041p.

[22] Wiehe, I; Kennedy, R.(2000). The Oil Compatibility Model and Crude Oil Incompatibility; Energy & Fuels; 14; 56-59.

[23] Rogel, E.; León, O.; Espideli, J.; González, J. (2001) Asphaltene Stability in Crude Oils. U Metropolitana. 84-88p.

[24] Asomaning, S. (2003). Test Methods for Determining Asphaltene Stability in Crude Oils"; Petroleum Science and Technology. Vol. 21, 581-590p.

[25] Joseph, L. Stark, J.; Asomaning, S. (2003). Crude Oil Blending Effects on Asphaltene Stability in Refinery Fouling"; Petroleum Science and Technology. Vol. 21, 569-579p.

[26] Schemer, W.; Melein, P.; Berg, F. (2004) Simple Techniques for Evaluation of Crude Oil Compatibility" Petroleum Science and technology. Vol. 22, 1045-1054p.

[27] Castro M y Macías A. (2010). Estudio del comportamiento de las propiedades fisicoquímicas y reológicas de mezclas de crudos y su relación con la compatibilidad. Trabajo especial de grado para obtener el título de Ingeniero Químico en la Universidad Industrial de Santander Bucaramanga, Colombia.

[28] Moura, L; Santos, M; Zilio, E Rolemberg, M; Ramos, A. (2010). Evaluation of indices and of model applied to the prediction of the stability of crude oils. Journal Of Petroleum Science and Engineering. Vol 74, 77-87p

[29] Erazo, D. (2011). Estudio de la estabilidad y compatibilidad de mezclas de crudos que pueden servir de alimentación a procesos de mejoramiento. Trabajo especial de grado para obtener el título de Licenciada en Química en la Universidad de Los Andes Mérida, Venezuela.

[30] Ramos, A; Rolember, M; Moura, L: (2013) Determinación de los parámetros de solubilidad y predicción de la compatibilidad de crudos. Journal Of Petroleum Science and Engineering. 102 p 36-40.

[31] Petróleos de Venezuela, S.A.07/02/13

<http://www.google.co.ve/imgres?imgurl=http://www.ciudadccs.info/wpk>.

[32] Acevedo, S; Méndez, B; Rojas, A; Rivas, H; Layrisse, I. Asphaltenes and resins from the Orinoco basin. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Caracas-Venezuela. 1984.

[33] Montilva Y. (2012) Trabajo Especial de Grado Influencia de la composición química y propiedades fisicoquímicas en la estabilidad de crudos extrapesados y diluidos. Universidad de los Andes.

[34] American Society for Testing and Materials. Standard Test Method for Automated Heithaus Titrimetry D 6703-7

[35] ASTM D 1298 Standard Test Method for Density, Relative Density (Specific Gravity), or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method.

[36] ASTM D 1250 Standard Guide for Petroleum Measurement Tables API Standard.

[37] American Society for Testing and Materials. Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration. D664-11a.

[38] American Society for Testing and Materials. Standard Test Method for Boiling Point Distribution of Samples with Residues Such as Crude Oils and Atmospheric and Vacuum Residues by High Temperature Gas Chromatography. D7169-11

[39] Norma Venezolana Petróleo crudo y combustibles residuales (2000). Determinación de Níquel, Vanadio y Hierro por espectroscopia de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente. CONVENIN 3609:

[40] American Society for Testing and Materials. Standard Test Method for Sulfur in Petroleum Products by Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry. D 2622. 2010.

[41] American Society for Testing and Materials. Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Petroleum Products and Lubricants. D 5291-09.

[42] Informe Técnico INT-13556. Optimización del método Norma AE 0207, 2001.(2011) Separación y Cuantificación de Hidrocarburos Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos por Cromatografía en Capa Fina Acoplada a un Detector de Ionización a la Llama (TLC-FID). PDVSA-Intevep.

[43] Instrucción de trabajo IT-STQA-159. Determinación de peso molecular promedio en crudos y asfaltenos. PDVSA-Intevep.

[44] Acevedo, S; Méndez, B; Rojas, A; Rivas, H; Layrisse, I. (1987). Asphaltenes and resins from the Orinoco basin. Fuel. v 64, n 12, p 1741-47.

[45] Estado del arte. INT 6525. (1999), Medición y predicción de la compatibilidad de crudos. PDVSA-Intevep

[46] Figueroa, D; Ramírez M. (2006). Aplicación del concepto de compatibilidad para mejorar los esquemas de almacenamiento de crudo. Trabajo de grado para optar al título de Ingeniero Químico. Universidad Industrial de Santander.

[47] Adam, T; Pauli.(2002). Asphalt compatibility testing using the automated Heithaus titration test. Western Research Institute 365 North 9th Street, Laramie, WY 82070-3380.

[48] Botello, J; Bouchot, G; Hernández, A.(2005) Golfo de México: contaminación e impacto ambiental: diagnóstico y tendencias. Universidad Autónoma de Campeche. 2<sup>da</sup> Edición. Pag 265.

[49] Troncoso, E. (2009) Procesamiento de crudos de elevada acidez nafténica en Refinería Luján de Cuyo. Petrotecnia YPF

[50] Khuhawar, M; Aslam, M; Mirza; Jahangir, T Determination of Metal Ions in Crude Oils .Institute of Advanced Research Studies in Chemical Sciences,University of Sindh, Jamshoro,2Mirpur University of Science & Technology (MUST), Mirpur, AJ&K,Pakistan

[51] López, L; Mónaco S. (2010). Geoquímica de crudos de la faja petrolífera del Orinoco, Cuenca Oriental de Venezuela. Revista Fac. Ing. UCV v.25 n.2.

[52] Duyck, C.; Miekeley, N.; Porto da Silveira, C.; Aucelio, R. Q.; Campos, R. C.; Grinberg, P.; Brabdao, G. (2007). The determination of trace elements in crude oil and its heavy fractions by atomic spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B* 62 ,939–951.

[53] Navarro, L; Alvarez, M; Grosso, J; Navarro, U. (2004) Separación y caracterización de resinas y asfaltenos provenientes del crudo castilla. Evaluación de su interacción molecular. Ecopetrol S.A.

[54] Nota Técnica N° 39 Versión 2. Los asfaltenos. Estudios y Servicios Petroleros S.R.L.

[55] Evdokimov I. N. (2010). The Importance of Asphaltene Content in Petroleum III—New Criteria for Prediction of Incompatibility in Crude Oil Blends. *Petroleum Science and Technology*, 28:1351–1357.

[56] Delgado, J. (2006). Asfaltenos composición, agregación, precipitación. Cuaderno FIRP S369-A. Modulo de la enseñanza en fenómenos interfaciales. Universidad de los Andes Facultad de Ingeniería.

[57] Garreto, M. (2005). Determinação do início de precipitação dos asfaltenos em petróleos brasileiros e implicações na estabilidade de misturas de petróleos. Dissertação (Mestrado em Química), Informe Universidade Federal do Maranhão.

[58] Hammami, A; Phelps, H; Monger, T; Little T. (2000). Asphaltene Precipitation from Live Oils: An Experimental Investigation of Onset Conditions and Reversibility. *Energy & Fuels*, 14, 14-18.

[59] Carolina, L; Berrueco, C; Millán, M; Ancheyta, J. (2013). Chemical characterization of asphaltenes from various crude oils. Instituto Mexicano del Petróleo. *Fuel Processing Technology* 106 (2013) 734–738

[60] Acevedo, S; Escobar, G; Ranaudo, M; Rizzo, A. (1998) Molecular weight properties of asphaltenes calculated from GPC data for octylated asphaltenes. Fuel Vol: 77, 8, 853-58p.

[61] Guzman, A; Bueno, A; Carbognani, L. (2009) Molecular weight determination of asphaltenes from colombian crudes by size exclusion chromatography (SEC) and vapor pressure osmometry (VPO). ECOPETROL S.A.

[62] Artok, I; Su, Y; Hirose, Y; Hosokawa, M; Murata, S and Nomura, M. (1999) Structure and Reactivity of Petroleum Derivated Asphaltene. Energy & Fuels. 13:287-296.

## 8 ANEXOS

### A1. Valores experimentales parámetros de Heithaus

Tabla 28. Datos experimentales parámetros de Heithaus  $t = t_0$

Crudo	Peso (g)	Vt	Frmax	Cmin (g/mL)	FR	C (g/mL)
AZ-8	0,9997	25,1075	0,30	0,47	0,30	0,03
	1,5761	25,9700			0,28	0,04
	2,0556	27,4200			0,27	0,05
AZ16	1,0010	23,6510	0,31	0,51	0,30	0,03
	1,5981	24,6275			0,29	0,05
	2,0200	25,4125			0,28	0,06
AZ-22	1,0010	22,5125	0,32	1,06	0,31	0,03
	1,6025	23,1400			0,30	0,05
	2,0035	23,4511			0,30	0,06
AZ-26	1,0061	22,0000	0,32	1,23	0,31	0,03
	1,6162	22,5325			0,31	0,05
	2,0318	22,8300			0,30	0,06

Tabla 29. Datos experimentales parámetros de Heithaus  $t = t_6$

Temperatura °C	Crudo	Peso (g)	Vt	F <sub>rmax</sub>	C <sub>min</sub> (g/mL)	FR	C (g/mL)
40	AZ-8	1,0704	26,3900	0,30	0,44	0,27	0,03
		1,6278	27,5525			0,27	0,04
		2,1615	28,9000			0,26	0,06
	AZ16	1,0151	23,3500	0,34	0,50	0,30	0,03
		1,6141	24,2625			0,29	0,05
		2,0198	25,4075			0,28	0,06
	AZ-22	1,0501	19,4000	0,35	1,15	0,34	0,04
		1,6143	19,9000			0,33	0,05
		2,0032	20,2300			0,33	0,07
	AZ-26	1,0637	15,2000	0,43	2,93	0,40	0,04
		1,6021	15,3725			0,39	0,06
		2,0574	15,5400			0,39	0,08
60	AZ-8	1,0544	25,38	0,30	0,45	0,28	0,03
		1,6124	26,5525			0,27	0,04
		2,0825	27,6925			0,27	0,06
	AZ16	1,0328	19,3625	0,34	0,60	0,34	0,04
		1,6064	20,2225			0,33	0,05
		2,0742	21,11			0,32	0,07
	AZ-22	1,1107	15	0,32	1,02	0,40	0,04
		1,6322	15,3525			0,39	0,06
		2,0002	15,9225			0,39	0,08
	AZ-26	1,0256	12,765	0,32	1,42	0,44	0,05
		1,6001	13,3425			0,43	0,07
		2,0007	13,5			0,43	0,09
80	AZ-8	1,057	23,09	0,30	0,49	0,30	0,03
		1,6164	24,2			0,29	0,05
		2,1972	25,4025			0,28	0,06
	AZ16	1,021	19,95	0,35	0,95	0,33	0,03
		1,6084	20,54			0,33	0,05
		2,0132	21			0,32	0,06
	AZ-22	1,0713	12,4775	0,35	0,60	0,44	0,05
		1,5940	13,34			0,43	0,07
		2,0432	14,1			0,41	0,08
	AZ-26	1,044	10,7625	0,43	3,65	0,48	0,05
		1,6094	10,912			0,48	0,08
		2,0603	11,04			0,48	0,10

## A2. Comparación de los cromatogramas de los asfaltenos ASF-8, ASF-16 y ASF-22

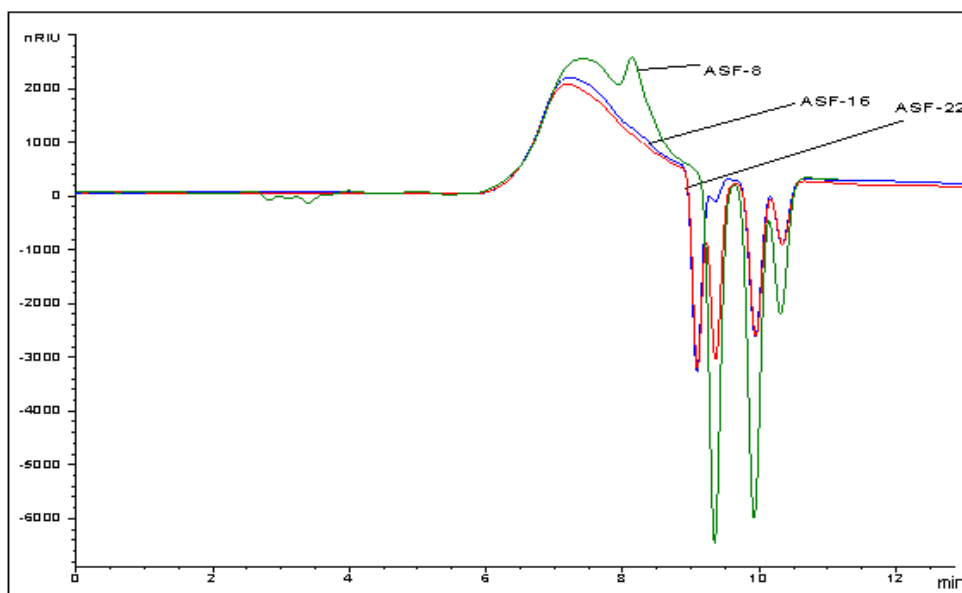


Figura. 37 Comparación de los cromatogramas de los asfaltenos ASF-16, ASF-22 y ASF-26

## A.3 Valores de temperatura destilación simulada para la destilación a $t_0$ y $t_6$ a 80 °C de los crudos y las mezclas DCOM

Tabla 30. Destilación simulada

Muestras	AZ a $t_0$				AZ a 80°C $t_6$				AZ32
	AZ-8	AZ-16	AZ-22	AZ-26	AZ-8	AZ-16	AZ-22	AZ-26	
<b>% Destilado</b>	<b>Temperatura °C</b>								
IBP	227,2	149,7	127,6	121	220,3	172,2	161,8	148,4	38,6
1	254,4	176,9	157,8	146,1	240,4	186,3	175,4	160	82,6
2	268,9	190,4	174,6	162,6	262,2	206	190,6	176,2	100,1
3	282,8	207,2	181,2	175,1	277,8	219,1	201,1	186,4	116,6
4	292,9	219,3	189,1	180,4	290,4	229,7	210,1	196,7	127
5	301,1	226,6	198,5	186,4	300	239,5	217,5	203,6	137,7
6	309,7	234,4	208,5	193,4	308,7	248	223,7	210,4	145,7
7	317,8	242,6	216,7	201,3	316,8	255,1	229,7	216,4	155,3
8	325,4	250,3	221,1	210	324,8	261,8	235,6	221,2	163,3
9	333	256,9	225,4	216,6	332,7	268,3	241	226,3	170,1
10	340,3	262,6	230	220,2	340,4	274,7	246,2	231,4	176,3
11	347,3	268,2	235	223,7	347,8	281	251,2	236	182,7

Continuación tabla 30

Muestras	AZ a t0				AZ a 80°C t6				AZ32
	AZ-8	AZ-16	AZ-22	AZ-26	AZ-8	AZ-16	AZ-22	AZ-26	
% Destilado	Temperatura °C								
12	353,9	274,1	240,3	227,6	355	286,9	255,3	240,5	188,7
13	360,3	279,8	245,4	231,2	362,1	292,2	259,6	244,8	194,6
14	366,6	285,3	250,3	235,6	369	297,2	263,8	249	198,6
15	373	290,2	254,8	240,1	375,8	301,9	268	252,7	203
16	379,3	294,7	258,7	244,3	382,5	306,7	272	256,3	207,6
17	385,7	299,1	262,5	248,7	389,4	311,4	276,3	260	211,5
18	391,8	303,5	266,4	252,4	396,1	315,9	280,5	263,5	215,3
19	396,7	307,8	270,1	256	402,8	320,6	284,8	267,1	218,5
20	401,5	312,2	274,2	259,3	409,1	325,3	288,5	270,3	221,5
21	408,9	316,3	278,2	262,5	415,2	330	292,1	274,1	224,7
22	414,7	320,7	282,2	265,8	420,8	334,9	295,6	277,7	227,8
23	419,1	325,2	286	268,9	426,1	339,7	299,2	281,5	230,5
24	424	329,6	289,5	272,5	431,6	344,4	302,4	285,1	233,3
25	429,6	334,1	292,7	275,8	436,8	349,2	305,9	288,3	236
26	434,6	338,6	296,1	279,2	442,4	354	309,2	291,5	238,4
27	439,3	343,1	299,3	282,8	448,2	358,8	312,7	294,4	241,1
28	445,5	347,5	302,4	285,9	454	363,7	315,9	297,6	243,9
29	451,4	351,9	305,7	289,1	459,9	368,4	319,4	300,6	246,7
30	456	356,3	308,9	291,8	466	373,3	322,9	303,4	249,1
31	462,2	360,7	312,2	294,7	471,9	378,2	326,6	306,5	251,5
32	468,5	365,1	315,3	297,6	477,9	383,3	330	309,5	253,8
33	474	369,6	318,6	300,2	484,1	388,4	333,8	312,7	255,8
34	479,6	374,2	321,9	303,1	490,4	393,7	337,4	315,5	258
35	485,3	378,8	325,4	305,9	496,7	399	341,2	318,5	260,2
36	491,2	383,6	328,7	308,8	502,4	404,4	344,8	321,7	262,5
37	496,9	388,4	332,2	311,7	508,2	409,7	348,6	324,9	264,6
38	502,2	393,4	335,7	314,4	514,3	414,8	352,4	328,1	266,6
39	507,5	398,4	339,3	317,2	520,6	419,8	356,1	331,2	268,6
40	513	403,4	342,8	320,2	526,9	424,7	360	334,6	270,7
41	518,7	408,4	346,3	323,2	533,5	429,6	363,9	337,9	272,7
42	524,5	413,2	349,8	326,2	539,9	434,5	367,7	341,4	274,7
43	530,4	417,9	353,2	329,1	546,4	439,8	371,7	344,6	276,8
44	536,3	422,5	356,7	332,3	553,1	445,2	375,7	348,1	278,9
45	542,1	427,1	360,3	335,4	559,8	451	379,8	351,5	281
46	548,1	431,8	363,9	338,6	566,2	456,8	384	354,9	282,9
47	554,3	436,7	367,5	341,7	572,3	462,9	388,4	358,4	284,9
48	560,3	441,7	371,3	344,9	578,4	469,2	392,8	362	287
49	566,2	447,2	375,1	348	584,5	475,5	397,4	365,6	288,9
50	571,8	452,7	379	351,2	590,6	482	402	369,2	290,8
51	577,5	458,4	383,1	354,2	596,5	489,1	406,6	372,8	292,8
52	583,4	464,4	387,2	357,5	602,6	496,2	411,3	376,6	294,9
53	589,2	470,5	391,4	360,8	608,7	502,7	415,9	380,4	296,7
54	594,8	476,8	395,8	364	614,7	509,6	420,4	384,4	298,5

Continuación tabla 30

Muestras	AZ a t0				AZ a 80°C t6				AZ32
	AZ-8	AZ-16	AZ-22	AZ-26	AZ-8	AZ-16	AZ-22	AZ-26	
% Destilado	Temperatura °C								
55	600,2	483,3	400,1	367,3	620,8	517,2	424,9	388,5	300,2
56	605,8	490,1	404,6	370,7	626,7	524,9	429,6	392,7	302,1
57	611,3	497,1	409,1	374,2	632,2	533	434,3	397,1	303,9
58	616,9	503,6	413,5	377,7	637,6	541,2	439,4	401,4	305,5
59	622,6	510,4	417,8	381,4	642,9	549,8	444,6	406	307,3
60	628,1	517,8	422,1	385,2	648,2	558,5	450,4	410,5	309,2
61	633,3	525,5	426,6	389	653	567	456,2	415	311,1
62	638,4	533,6	431,1	393	657,2	575,1	462,3	419,5	312,9
63	643,7	541,8	435,8	397,1	662,2	583,4	468,8	424	314,7
64	648,9	550,4	440,7	401,3	667,2	591,6	475,4	428,7	316,6
65	653,5	559,2	446,1	405,5	671,8	599,7	482,2	433,5	318,4
66	657,8	567,9	451,7	409,7	676	608	489,8	438,7	320,4
67	662,9	576,3	457,5	413,9	680,9	616,2	497,6	444,2	322,4
68	667,9	585,1	463,6	418,1	684,9	624,3	505,1	450,4	324,3
69	672,3	593,9	470	422,3	688,9	631,7	513,5	456,7	326,3
70	676,5	602,9	476,7	426,6	692,7	638,8	522,7	463,6	328,3
71	681,2	612,3	483,8	431,1	696,7	645,8	532,7	470,7	330,4
72	685	621,9	491,5	435,8	701,2	652,2	543,2	478,4	332,4
73	688,7	631,3	499,2	440,8	705,3	657,8	554,8	486,9	334,5
74	692	640,5	507	446,2	709,8	664,3	566,6	496,3	336,8
75	694,9	649,9	515,6	451,9	714,7	670,6	578,2	505,7	339,2
76	698,4	658	525,1	457,7	719,5	676	590	516,9	341,5
77	701,6	667,5	535,5	464,1		682,3	601,9	530,2	343,8
78	704,5	675,5	546,4	470,7		687,6	614,1	545,8	346
79	707,6	683,6	558,5	477,7		692,8	626,3	564,4	348,4
80	711,3	690,5	570,5	485,4		698,4	637,7	584,7	351
81	714,8	695,8	582,8	493,8		704,1	648,9	606,6	353,6
82	718,4	701,9	595,5	502,2		710,1	658,8	630,3	356,2
83		707,1	608,8	511,5		716,5	669,7	652,9	358,8
84		713,6	622,5	522,1			679,7	674,5	361,6
85			635,7	534,3			689,1	695,5	364,6
86			649,2	547,8			698,8		367,7
87			661,8	563,3			709,7		370,8
88			674,9	579,3					374,1
89			687,6	596,5					377,6
90			697,6	614,9					381,3
91			706,7	633,8					385,2
92			716,9	652,9					389,6
93				672,4					394,4
95				691,2					399,9
95				705,9					405,9
96									405,9
97									413,2
98									422,2
99									435,2