

**INFLUENCIA DE LA ESTRUCTURA DE LOS ASFALTENOS EN LA PRECIPITACIÓN  
DE PARAFINAS EN LOS DEPÓSITOS DEL CAMPO COLORADO**

**Qca. NATALIA ALEXANDRA BOHÓRQUEZ TOLEDO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA  
Bucaramanga  
2015**

**INFLUENCIA DE LA ESTRUCTURA DE LOS ASFALTENOS EN LA PRECIPITACIÓN  
DE PARAFINAS EN LOS DEPÓSITOS DEL CAMPO COLORADO**

**Qca. NATALIA ALEXANDRA BOHÓRQUEZ TOLEDO**

**Trabajo de grado para optar al título de  
Maestría en Química**

**Director**

**Daniel Ricardo Molina Velasco, M.Sc, Ph.D.**

**Químico**

**Co-director**

**Emiliano Ariza León, M.Sc.**

**Ingeniero de Petróleos**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**ESCUELA DE QUÍMICA**

**Bucaramanga**

**2015**

## DEDICATORIA

*A mi esposo Enrique, apoyo incondicional en mi vida y quien camina a mi lado diariamente para lograr nuestras metas y propósitos como familia*

*A mi mama Georgina y mi Hermana Melisa quienes siempre me ha apoyado.*

*"Todo lo que se hace por amor, se hace más allá del bien y del mal"*

*Friedrich Nietzsche*

## **AGRADECIMIENTOS**

A Dios quien llena mi vida de bendiciones cada día.

Al Campo escuela Colorado por brindarme la oportunidad de participar en este proyecto y por su financiación para realizarlo.

Al Dr. Daniel R. Molina Velasco director del laboratorio de RMN-UIS por brindarme la oportunidad de realizar la maestría, guiarme, aportar sus conocimientos y darme su apoyo siempre.

Al Ingeniero Emiliano Ariza León por su colaboración y aporte de conocimientos.

A mi evaluadora la Ingeniera Olga P. Ortiz Cancino por destinar de su tiempo para leer el trabajo y dar sus aportes.

A mi evaluador y Profesor el Dr. Juan Carlos Poveda quien destino de su tiempo para orientarme y colaborar con su conocimiento en el desarrollo del proyecto.

A Mary Helena Torres, Química del laboratorio de RMN-UIS por el tiempo destinado para el análisis de las muestras y su apoyo como profesional, sus buenas energías transmitidas siempre, muchas gracias.

Al PTG por brindarme el espacio para el análisis de las muestras.

A Viviana Melendez por su paciencia y apoyo en el análisis de las muestras, vivi muchas gracias!!!!!!.

Al laboratorio LQBIO-UIS, Luz karime luna, Carlos Puerto y Diego Mehan por su colaboración.

A migran amiga Karen Ibarra, gracias por darme siempre ánimos y sentirte orgullosa de mi.

A mi esposo por siempre apoyarme en cada uno de los proyectos que he decidido iniciar.

A mi mama y mi hermana que siempre están a mi lado y me dan ánimo y apoyo en todo lo que decido realizar.

A mi familia por todo su apoyo.

## TABLA DE CONTENIDO

	<b>Pág.</b>
INTRODUCCIÓN.....	20
1. ESTADO DEL ARTE.....	22
1.1 DEFINICIÓN DE CRUDO .....	22
1.2 DEPÓSITO DE ASFALTENOS Y PARAFINAS.....	23
1.3 PARAFINAS.....	24
1.3.1 Precipitación de Parafinas .....	25
1.3.1.1 Factores que controlan la precipitación de parafinas .....	25
1.3.2 Fenómeno de cristalización .....	28
1.3.3 Propiedades de las parafinas.....	30
1.3.4 Punto de fluidez .....	30
1.4 ASFALTENOS .....	31
1.4.1 Problemas causados por depositación de asfaltenos.....	34
1.4.2 Factores que producen la precipitación de asfaltenos.....	37
1.4.3 Estudios sobre la estructura química de los asfaltenos .....	41
1.4.4 GENERALIDADES DEL CAMPO COLORADO. ....	43
2. METODOLOGÍA .....	47
2.1 OBTENCIÓN DE LAS MUESTRAS .....	47
2.2 EXTRACCIÓN DE LOS ASFALTENOS DE LA MUESTRA DE CRUDO.....	47
2.3 FRACCIONAMIENTO DE LOS ASFALTENOS .....	48
2.4 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LOS ASFALTENOS Y SUS FRACCIONES .....	49
2.4.1 RMN $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}$ .....	50

2.4.2 DRX.....	50
2.4.3 IR.....	51
2.4.4 Espectrometría de masas MALDI-TOF .....	51
2.4.5 Parámetros Moleculares Promedio-AMP's.....	52
2.4.6. Análisis Elemental.....	53
<b>2.5 DETERMINACIÓN DE LA INFLUENCIA DE LOS ASFALTENOS EN LA PRECIPITACIÓN DE PARAFINAS .....</b>	<b>53</b>
2.5.1 Contaminación de los Maltenos .....	53
2.5.2 Punto de Fluides.....	54
<b>3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS .....</b>	<b>55</b>
3.1 EXTRACCIÓN DE LOS ASFALTENOS DE LA MUESTRA DE CRUDO.....	55
3.1.1 Pozo COL-40 .....	55
3.1.2 Pozo Col-76 .....	55
3.2 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LOS ASFALTENOS OBTENIDOS DE LOS CRUDOS Y LOS DEPÓSITOS DEL POZO COLORADO 40 Y 76. ....	57
3.2.1. Determinación de peso molecular promedio utilizando espectrometría de masas MALDI-TOF Col-76.....	57
3.2.2 RMN <sup>1</sup> H y <sup>13</sup> C.....	58
3.2.2.1 Pozo Col-40: Crudo y Depósitos .....	58
3.2.2.2 Pozo Col-76: Crudo y Depósito.....	63
3.2.2.3 Comparación por RMN - <sup>13</sup> C con la literatura. ....	67
3.2.3 DRX.....	68
3.2.3.1 Pozo Col-40: Crudo y Depósitos .....	68
3.2.3.2 Pozo Col-76: Crudo y Depósito.....	70
3.2.3.3 Comparación por Difracción de rayos X con la literatura.....	71
3.2.4 IR.....	72

3.2.4.1 Pozo Col-40: Crudo y Depósitos .....	73
3.2.4.2 Pozo Col-76: Crudo y Depósito.....	75
3.3 PARÁMETROS MOLECULARES PROMEDIO (AMP'S) .....	76
3.4 FRACCIONAMIENTO DEL ASFALTENO DEPÓSITO COL-76 .....	78
3.5 DETERMINACIÓN DE LA INFLUENCIA DE LOS ASFALTENOS EN LA PRECIPITACIÓN DE PARAFINAS .....	79
3.5.1 Punto de fluidez .....	79
3.5.2 Caracterización estructural de las fracciones de asfaltenos por RMN <sup>1</sup> H y <sup>13</sup> C .....	80
4. CONCLUSIONES .....	83
CITAS BIBLIOGRAFIA .....	86
BIBLIOGRAFIA.....	94
ANEXOS .....	102

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
<b>Figura 1.</b> Parafinas depositada en tuberías de producción Campo Colorado.....	24
<b>Figura 2.</b> Solubilidad de la parafina.....	27
<b>Figura 3.</b> Fenómeno de cristalización realizado en el Instituto Colombiano del Petróleo-ICP, para diferentes crudos. ....	31
<b>Figura 4.</b> Modelo continental de la estructura molecular de los asfaltenos.....	32
<b>Figura 5.</b> Modelo archipiélago de la estructura molecular de los asfaltenos.....	32
<b>Figura 6.</b> Modelo asfalteno en estado coloidal. ....	33
<b>Figura 7.</b> Cambio de humectabilidad por deposición por asfaltenos.....	35
<b>Figura 8.</b> Taponamiento de gargantas de poros de asfaltenos.....	35
<b>Figura 9.</b> Ubicación Geográfica de Campo Colorado .....	44
<b>Figura 10.</b> Columna estratigráfica generalizada de la cuenca del VMM. ....	45
<b>Figura 11.</b> Proceso de extracción de los asfaltenos. ....	48
<b>Figura 12.</b> Obtención de las fracciones de los asfaltenos.....	49
<b>Figura 13.</b> Espectros de masas MALDI-TOF de los asfaltenos (a) crudo colorado 76 (b) depósito colorado 76. ....	58
<b>Figura 14.</b> Espectros $^1\text{H}$ Asfaltenos Col-40 .....	59
<b>Figura 15.</b> Espectros $^{13}\text{C}$ Asfaltenos Col-40 .....	61
<b>Figura 16.</b> Espectros $^1\text{H}$ Asfaltenos Col-76 .....	64
<b>Figura 17.</b> Espectros $^{13}\text{C}$ Asfaltenos Col-76 .....	66
<b>Figura 18.</b> Difractograma muestra de asfalteno del Crudo Colorado pozo 40. ....	68
<b>Figura 19.</b> Difractograma muestra de asfalteno del Depósito de 0-90 ft Col-40.....	69
<b>Figura 20.</b> Difractograma muestra ASF Crudo Col-76.....	70

<b>Figura 21.</b> Parámetros de aromaticidad y cristalinidad promedio calculados por DRX a las muestras de asfaltenos.....	71
<b>Figura 22.</b> Espectro infrarrojo de asfaltenos del pozo Col-40 (a) crudo (b) Depósito 0-90 ft (c) Depósito 800-1000 ft (d) Depósito Tubería de Producción.....	73
<b>Figura 23.</b> Deconvolución de los asfaltenos del Col-40 (a)Depósito de 0-90 ft (b)Depósito de 800-1000 ft (c)Depósito Tubería de Producción (d) Crudo; para el cálculo de la relación $nCH_2/mCH_3$ .....	74
<b>Figura 24.</b> Espectro infrarrojo de asfaltenos del pozo Col-76 (a) Crudo (b) depósito .....	75
<b>Figura 25.</b> Deconvolución de los asfaltenos del pozo Col-76 (a) Crudo (b) Deposito; para el cálculo de la relación $nCH_2/mCH_3$ . .....	76
<b>Figura 26.</b> Espectros de RMN- $^1H$ de las fracciones del asfalteno.....	80
<b>Figura 27.</b> Espectros de RMN- $^{13}C$ de las fracciones DCL1 Y DCL2 del asfalteno. ....	81

## LISTA DE TABLAS

	<b>Pág.</b>
<b>Tabla 1.</b> Regiones RMN- <sup>1</sup> H y RMN- <sup>13</sup> C. ....	42
<b>Tabla 2.</b> Datos básicos de Campo Colorado. ....	46
<b>Tabla 3.</b> Resultados de obtención de asfaltenos en las muestras del pozo colorado 40..	55
<b>Tabla 4.</b> Resultados De obtención de asfaltenos en las muestras del pozo colorado 76.	56
<b>Tabla 5.</b> °API y contenido de asfaltenos en crudos de varios países. ....	56
<b>Tabla 6.</b> Masa molecular promedio de los asfaltenos en las muestras del pozo Col-76...	57
<b>Tabla 7.</b> Porcentaje total de hidrógenos de los asfaltenos del crudo y depósitos Col-40.	60
<b>Tabla 8.</b> Porcentaje total de hidrógenos de la fracción alifática y aromática del crudo Col-40, del depósito tubería de producción y depósito de 0-90 ft. ....	61
<b>Tabla 9.</b> Porcentaje de diferencia en las áreas de integración analizadas del crudo Col-40 y del depósito tubería de producción Col-40. ....	62
<b>Tabla 10.</b> Porcentajes de Carbono de los asfaltenos del pozo Col-40. ....	63
<b>Tabla 11.</b> Porcentaje total de hidrógenos del crudo Col-76 .....	65
<b>Tabla 12.</b> Porcentajes de Carbono de los asfaltenos del Crudo pozo Col-76. ....	67
<b>Tabla 13.</b> Comparación por RMN- <sup>13</sup> C de asfaltenos en estudio con los asfaltenos reportados en la literatura. ....	67
<b>Tabla 14.</b> Parámetros calculados por DRX Crudo Colorado pozo 40. ....	69
<b>Tabla 15.</b> Parámetros calculados por DRX Depósito 0-90 ft Col-40.....	69
<b>Tabla 16.</b> Parámetros calculados por DRX para los asfaltenos del crudo Col-76 .....	70
<b>Tabla 17.</b> Comparación de los parámetros de aromaticidad y cristalinidad de asfaltenos en estudio junto con los reportados en la literatura por Yen.....	71
<b>Tabla 18.</b> Asignaciones IR.....	72
<b>Tabla 19.</b> Resultados Relación nCH <sub>2</sub> /mCH <sub>3</sub> Para los asfaltenos del Pozo Col-40. ....	74
<b>Tabla 20.</b> Resultados Relación nCH <sub>2</sub> /mCH <sub>3</sub> para los asfaltenos del Pozo Col-76.....	76

<b>Tabla 21.</b> Análisis elemental, relación atómica, peso molecular promedio, relación H/C y número de insaturaciones de los asfaltenos de Col-76.....	77
<b>Tabla 22.</b> AMP's de los asfaltenos del pozo Col-76.....	77
<b>Tabla 23.</b> Cantidad obtenida de cada una de las fracciones.....	78
<b>Tabla 24.</b> Puntos de fluidez de cada una de las muestras de maltenos contaminadas con las diferentes fracciones de asfaltenos pozo Col-76. ....	81

## LISTA DE GRAFICAS

	<b>Pág.</b>
<b>Gráfica 1.</b> % Hidrógeno (por RMN- <sup>1</sup> H) de los ASF del pozo Col-40. ....	59
<b>Gráfica 2.</b> % Carbono (por RMN- <sup>13</sup> C) de los ASF del pozo Col-40. ....	62
<b>Gráfica 3.</b> % Hidrógeno (por RMN- <sup>1</sup> H) de los ASF del crudo Col-76. ....	65
<b>Gráfica 4.</b> % Carbono (por RMN- <sup>13</sup> C) del asfalteno del crudo Col-76. ....	66
<b>Gráfica 5.</b> Puntos de fluidez de maltenos crudo Col-76 contaminados con 4 fracciones de asfaltenos. ....	82

## ANEXOS

**Pág.**

<b>Anexo 1.</b> Espectro DRX (a) depósitos de 800-1000 ft Col-40 (b) tubería de producción Col-40.....	102
<b>Anexo 2.</b> Espectro DRX depósito Col-76 .....	103

## ACRÓNIMOS Y ABREVIATURAS

➤ °API	Gravedad API
➤ HAPs	Hidrocarburos aromáticos policíclicos
➤ ASTM	American Standard Testing Materials
➤ °C	Grados centígrados
➤ CDCl <sub>3</sub> -d	Cloroformo deuterado
➤ Cr(acac) <sub>3</sub>	Acetil acetonato de cromo (III)
➤ IR	Infrarrojo
➤ MS	Mass Spectrometry
➤ DRX	Difracción de Rayos X
➤ ppm	Partes por millón
➤ RMN	Resonancia Magnética Nuclear
➤ RMN- <sup>13</sup> C	Resonancia Magnética Nuclear de Carbono 13
➤ RMN- <sup>1</sup> H	Resonancia Magnética Nuclear de Protones
➤ CCl <sub>4</sub>	Tetracloruro de Carbono
➤ I <sub>D</sub>	Intensidad banda D
➤ I <sub>G</sub>	Intensidad banda G
➤ L <sub>a</sub>	Diámetro de la hoja aromática
➤ Hz	Hertz
➤ BOPD	Barrels of Oil per Day
➤ MMBls	Millones de Barriles
➤ Bls/Día	Barriles por día
➤ PMMA	Polimetilmetacrilato
➤ Å	Ångström (0,1 nm)
➤ nm	Nanómetro
➤ L <sub>C</sub>	Altura promedio de la pila de la lámina aromática
➤ M	Número de hojas aromáticas en un "Clúster"
➤ dm	Distancia entre las láminas aromáticas
➤ d <sub>γ</sub>	Distancia entre las posiciones saturadas
➤ FID	Free Induction Decay

- Z Deficiencia de Hidrógeno
- UN Número de insaturación
- $n$  Longitud de la cadena alquílica
- H<sub>al</sub> Hidrógenos alifáticos
- C<sub>al</sub> Carbonos alifáticos
- C<sub>ar</sub> Carbonos aromáticos
- H<sub>ar</sub> Hidrógenos aromáticos
- ft Unidad de longitud –pies
- WAT Wax Appearance Temperature o temperatura de cristalización.

## RESUMEN

**TÍTULO:** INFLUENCIA DE LA ESTRUCTURA DE LOS ASFALTENOS EN LA PRECIPITACIÓN DE PARAFINAS EN LOS DEPÓSITOS DEL CAMPO COLORADO.\*

**AUTORES:** Bohorquez Toledo Natalia Alexandra\*\*

**PALABRAS CLAVES:** Asfaltenos, Parafinas, IR, DRX, RMN, Masas, caracterización estructural.

### DESCRIPCIÓN:

En las operaciones de la industria del petróleo, durante la producción, tratamiento y transporte hasta la refineras o centros de despacho internacional, es de gran impacto económico el problema asociado a la depositación de sólidos (principalmente parafinas y asfaltenos) porque se acumulan y conllevan a que los crudos pierdan sus características de fluidez y ocasionen obstrucción en las tuberías de producción y oleoductos.

En Campo Colorado existe el problema de la depositación de solidos de parafinas en tuberías y se ha evidenciado en estos depósitos la presencia de la fracción de asfaltenos. El desconocimiento de la estructura de las moléculas de los asfaltenos hace difícil implementar tratamientos efectivos para evitar su co-precipitación en los depósitos formados.

En esta investigación se propuso determinar qué parte de la estructura química de los asfaltenos del crudo del pozo 40 y pozo 76 del campo Colorado influye en la precipitación de sólidos. Los asfaltenos de los depósitos fueron fraccionados; y tanto asfaltenos como sus fracciones caracterizadas estructuralmente utilizando RMN, DRX, y FT-IR. Por último los maltenos del crudo se contaminaron con diferentes concentraciones de estas fracciones de asfaltenos y se determinó su punto de fluidez con el fin de evaluar cuales influyen en la precipitación de las parafinas.

\*Trabajo de grado.

\*\* Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director: Daniel Ricardo Molina Velasco. Codirector: Emiliano Ariza León

## ABSTRACT

### TITLE:

ASPHALTENE STRUCTURE INFLUENCE ON THE PARAFFINS PRECIPITATION IN CAMPO COLORADO'S DEPOSITS.\*

### AUTHORS:

Bohorquez Toledo Natalia Alexandra\*\*

### KEY WORDS:

Asphaltenes, paraffins, IR, XRD, NMR, Mass, structural characterization.

### DESCRIPTION:

The petroleum industry process require to carry out the crude oil production, treatment and transport to the refinery or international delivery centers. The economical troubles associated to the solids deposits (especially paraffins and asphaltenes) through of the process have a great interest in the oil industry. These solids are accumulated and the crude oil increase its viscosity generating obstruction inside of the pipeline production.

In Campo Colorado the problem is solids deposits of paraffin in pipes and has demonstrated the presence of asphaltene fraction. Ignorance of the structure of molecules asphaltene makes difficult to implement effective treatments to prevent co - precipitation in formed deposits.

It was proposed we wanted to identify which crude oil asphaltene structural motif from the Campo Colorado oil reservoirs 40 and 76 affect the solid precipitation In our research. Therefore, the asphaltenes from these reservoirs were fractionated as well as all fractions were structurally characterized by NMR, XRD and FT-IR. Finally, the crude oil malthenes were contaminated with different asphaltene fraction concentrations and the fluidity point was determined to evaluate the mixture fraction influence on the paraffins precipitation.

\* Work Degree, Chemistry Thesis.

\*\* . Faculty of Sciences. Department of Chemistry. Directed by: Daniel Ricardo Molina Velasco. Codirector by: Emiliano Ariza León.

## INTRODUCCIÓN

La formación de depósitos de asfaltenos y parafinas en la producción de crudos constituye un problema, en términos de control, de productividad y de costos operacionales. Debido a la disminución en la temperatura y presión, la precipitación de las fracciones pesadas del crudo se puede presentar desde el yacimiento o dentro de la tubería de producción en su recorrido hasta las instalaciones de superficie ocasionando reducciones de flujo. La magnitud de la tendencia a la precipitación de estos sólidos está fuertemente relacionada con las características del crudo. En el caso de los asfaltenos, la principal causa de su precipitación es el cambio de presión, mientras que en el caso de las parafinas, está relacionada con la disminución de la temperatura. [1]

El desconocimiento de la estructura de las moléculas de los asfaltenos hace difícil implementar tratamientos efectivos para evitar su precipitación. Los asfaltenos se pueden precipitar por la presencia de iones férricos combinados con condiciones ácidas, y esto provoca la formación de sólidos conocidos como “lodo asfáltico” obstruyendo el libre flujo del crudo. [2]

La acumulación de depósitos de parafina es uno de los mayores inconvenientes en la producción, transporte y almacenamiento de crudo. Si el depósito ocurre dentro del yacimiento reduce la permeabilidad de la roca y obstruye el paso del crudo en la cara de la formación; en el pozo causa daños al equipo de subsuelo y reduce el diámetro efectivo de las tuberías disminuyendo la producción; en las líneas de transporte obstruye el flujo, en los separadores impide una correcta separación aceite-agua y en los tanques de almacenamiento se deposita en el fondo. [3]

Campo Colorado presenta el problema de precipitación de parafinas y también se ha evidenciado en los depósitos la presencia de asfaltenos. Este fenómeno disminuye la productividad del campo generando incremento en los costos de producción debido a los tratamientos requeridos para prevenir la precipitación y remover los depósitos.

Para efectuar el tratamiento más apropiado contra la precipitación de asfaltenos y parafinas en el Campo Colorado, se debe comenzar por hacer un diagnóstico preciso del problema que permita identificar las causas e implementar las acciones apropiadas para mitigar las pérdidas económicas ocasionadas por la disminución en la productividad (incluyendo cierre y limpieza de pozos).

Con el objetivo de realizar un acercamiento al conocimiento de la estructura de los asfaltenos pueden estar contribuyendo a la precipitación de las parafinas, en el presente trabajo se separaron los asfaltenos del crudo y de los depósitos, posteriormente se fraccionaron por solubilidad en tolueno y en diclorometano (precipitando con n-heptano) y se determinó cual fracción (aromática o polar) influye más en la precipitación de las parafinas del crudo y en la formación de los depósitos de los pozos Col- 40 y 76, evaluando el punto de fluidez.

Estas fracciones de asfaltenos fueron caracterizadas estructuralmente empleando RMN, DRX, IR, con el fin de conocer la estructura de los asfaltenos, su efecto sobre la precipitación de parafinas e interacción con las moléculas de parafinas que se incorporan en la red cristalina contribuyendo con su precipitación.

## 1. ESTADO DEL ARTE

### 1.1 Definición de crudo

El petróleo es un fluido complejo con algunos agregados moleculares de diferentes tamaños y composiciones. Ha sido clasificado como una dispersión coloidal de un sólido (asfaltenos) en un solvente no acuoso. Los agregados en el aceite están formados por moléculas de asfaltenos las cuales están peptizadas por una fracción llamada resinas. Al igual que en todos los líquidos moleculares complejos, las interacciones no covalentes, son responsables del reconocimiento molecular entre los componentes de petróleo crudo, determinan la estructura y el curso de la vida de estos agregados. [4, [5]

Para facilitar el estudio los crudos se han definido en cuatro grupos o fracciones orgánicas: (1) saturados, (2) aromáticos, (3) resinas y (4) asfaltenos, conocido como SARA. [4]

La fracción de asfaltenos se separa de los otros componentes hidrocarburos mediante el agregado de un solvente n-alcano, tal como n-heptano. Los componentes remanentes, denominados maltenos, son luego fraccionados pasando la mezcla a través de una columna. Cada componente es removido de la columna mediante lavado con diversos solventes. Los hidrocarburos saturados, son removidos mediante lavado con n-alcano.

Este procedimiento consiste en una separación por precipitación con n-heptano y posterior fraccionamiento de los maltenos a través de una columna con solventes de polaridad creciente: [6]

**i) Saturados.** Compuestos químicos que en percolación con n-heptano no son adsorbidos por la fase estacionaria.

**ii) Aromáticos.** Compuestos químicos que son adsorbidos por la fase estacionaria en presencia de n-heptano y eluidos con tolueno,

**iii) Resinas.** Compuestos químicos eluidos de la fase estacionaria, luego que los saturados y los aromáticos se han removido usando tolueno y tricloroetileno.

**iv) Asfaltenos.** Compuestos químicos insolubles en n-heptano que pueden ser separados mediante la digestión del asfalto.

La fracción de saturados se denomina de esta forma debido a que las moléculas presentes en ella contienen el número máximo de átomos de hidrógeno posibles, dentro de la cual están las parafinas.

Los aromáticos son hidrocarburos que contienen una o más estructuras en forma de anillos similares al benceno, no causan problemas de precipitación, al contrario contribuyen a la solubilidad del crudo para mantener a las demás fracciones en solución o suspensión. [7]

Las resinas poseen una solubilidad característica, y se asemejan un tanto a los asfaltenos, constituyen el componente polar no volátil del petróleo crudo que es soluble en n-alcanos e insoluble en propano líquido.[8]

## **1.2 Depósito de asfaltenos y parafinas**

La cantidad y tipos de depósitos formados dependen de la composición del crudo y las condiciones termodinámicas presentes. Los depósitos de parafinas y asfaltenos causan daños principalmente en los pozos productores como resultado en los cambios de temperatura y presión (Figura 1). Aunque las parafinas y asfaltenos pueden co-precipitar, el mecanismo de depositación, las técnicas de remoción y las estrategias de prevención son diferentes. [9]

Durante el proceso de producción del crudo los hidrocarburos experimentan una serie de fenómenos fisicoquímicos y termodinámicos complejos debido a los cambios en las condiciones de operación. Estos generan cambio de fase con la correspondiente segregación y depositación de componentes (parafinas y asfaltenos) causando obstrucción del flujo con las consiguientes pérdidas de producción. [7]

### 1.3 Parafinas

Las parafinas son mezclas de hidrocarburos de cadena larga (con algunas ramificaciones), constituidas únicamente por átomos de hidrogeno y carbono; las parafinas que pueden precipitar bajo ciertas condiciones termodinámicas están comprendidas por cadenas entre  $C_{18}$  hasta  $C_{60}$ , son moléculas apolares cuya interacción entre ellas se debe a las fuerzas de Vander Waals [9]. Tienen temperaturas de fusión en el rango de 26 a 93 °C, precipitan del crudo y tienden a aglomerarse a temperaturas iguales o inferiores al punto de cristalización, la apariencia del depósito de parafina puede variar desde blanca y cristalina hasta una sustancia casi totalmente asfáltica, resinosa y amorfa. [1]



**Figura 1.** Parafinas depositada en tuberías de producción Campo Colorado. [10]

Si la temperatura de la formación está por debajo del punto de cristalización, la parafina precipitará y es probable que se deposite en los poros de la formación, bloqueando los canales y causando restricción al flujo. [7]

La depositación de parafinas está caracterizada por varias temperaturas una de ellas es el punto de fluidez, que es la temperatura más baja a la cual el crudo no fluirá bajo condiciones normales debido al aumento de la viscosidad de la parafina precipitada a medida que se enfría. [1]

La pérdida de la solubilidad de la parafina, sin embargo, necesariamente no causa la depositación ya que sus cristales normalmente tienen forma de agujas y si permanecen separadas tienden a dispersarse en el crudo en vez de depositarse en la superficie. Un material nucleante presente en el crudo puede reunir los cristales individuales de parafina creando redes de cristales de mayor tamaño y densidad. Estos aglomerados pueden

entonces separarse del crudo y formar depósitos. Los asfaltenos son frecuentemente el material nucleante que causa que los cristales de parafina se aglomeren. [11]

### **1.3.1 Precipitación de Parafinas [7]**

El comportamiento ideal en la producción de un crudo con contenido de parafinas debería ser aquel en que el fluido de pozo llegara a las facilidades de superficie a una temperatura superior al punto de cristalización; sin embargo, muchos factores impiden que esto suceda, por lo cual se requiere hacer el estudio para caracterizar el fluido con el fin de determinar e implementar los métodos de prevención y control de depositación de parafinas para asegurar el flujo hasta superficie.

#### **1.3.1.1 Factores que controlan la precipitación de parafinas [7]**

Son diversos factores los que controlan la precipitación de parafinas [12], entre ellos se encuentran:

**- Efecto de la Temperatura:** Los hidrocarburos a condiciones de yacimiento se encuentran a una cierta temperatura que depende de la profundidad. A medida que los fluidos durante la producción viajan a superficie se van enfriando.

La temperatura tiene gran influencia sobre la solubilidad de la parafina (solute) dentro del solvente (crudo sin parafina), por tanto cuando se incrementa la temperatura la solubilidad de la parafina se aumenta y viceversa.

La depositación de parafinas está caracterizada por cuatro temperaturas: Punto de cristalización, punto de gel, punto de fluidez y temperatura de fusión (temperatura de congelamiento). El punto de cristalización (o punto de nube) es la temperatura a la cual se evidencian los primeros cristales parafina; el punto de fluidez es la temperatura a la cual la solución (crudo) deja de fluir; el punto de fusión es la temperatura a la que la sustancia pasa de sólido a líquido y la temperatura de gel es aquella a la cual se inicia la formación de una red cristalina, cuando el fluido está en reposo y se enfría el crudo por debajo del punto de cristalización.

Para una sustancia pura el punto de cristalización y de fusión son iguales, pero para una mezcla son ligeramente diferentes, por lo tanto en el caso de las parafinas se debe utilizar el punto de cristalización. El punto de fluidez está usualmente cerca o lejos por debajo del punto de cristalización, dependiendo de la cantidad y tipo de cera.

El punto de cristalización es una propiedad termodinámica que depende de la presión, temperatura y composición del crudo; el punto de fluidez y el de gel son propiedades reológicas del crudo que son afectadas por la estructura del cristal de cera, por el tamaño y número de cristales.

La presencia de cristales de cera en el crudo imparte un comportamiento reológico especial, incluyendo esfuerzo de tensión, esfuerzo de corte y dependencia del tiempo bajo estado de flujo y la formación de un fuerte gel termo-reversible, un comportamiento que dependerá del corte y de la historia térmica de la muestra.

Los cambios de temperatura se pueden dar por:

- Liberación de gas en el yacimiento, es decir disminución de la solubilidad.
- Radiación de calor del yacimiento a las formaciones vecinas.
- Liberación del gas y los compuestos livianos del crudo en su viaje de yacimiento a superficie.
- Cambio en la temperatura por intrusión de agua u otro líquido o por temperaturas externas bajas (en cabeza de pozo).

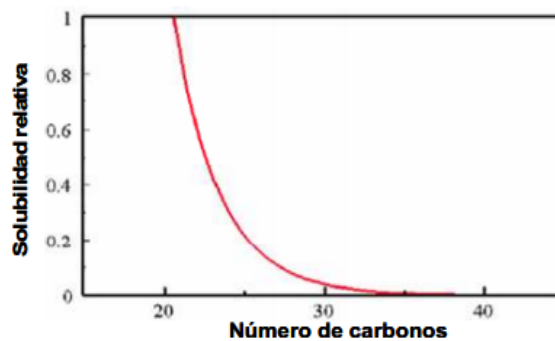
- **Efecto del peso molecular y del punto de fusión de la parafina:** cuando el peso molecular de la parafina se incrementa, el punto de fusión se aumenta, disminuyendo la solubilidad en los solventes. Esto quiere decir, que la concentración de parafina en el crudo tiene gran influencia sobre la temperatura del punto de fusión y por tanto sobre la temperatura del punto de cristalización.

Por otra parte cuando el peso molecular aparente de la solución disminuye, la temperatura del punto de cristalización disminuye, lo cual retarda la precipitación de las parafinas. Por tanto la precipitación de parafinas depende de la composición del crudo parafínico.

- **Efecto de la proporción relativa de solvente - soluto:** Cuando la concentración de soluto en la solución se incrementa, el punto de cristalización aumenta. Como soluto se denomina a las parafinas que cristalizan, precipitan y forman una fase sólida y como solvente actuarán los demás componentes del crudo que no cristalizan.

La presencia de gas (alta relación gas/aceite - GOR) actúa como un solvente y en el crudo disminuye el punto de cristalización, debido a que las burbujas de gas distribuidas en el aceite tienen una energía de presión adicional que ayuda al flujo; también el gas libre reduce el esfuerzo de gel del crudo muerto, porque crea una barrera que ayuda a evitar la atracción entre las moléculas durante la etapa de endurecimiento de la parafina. Igualmente, las moléculas de gas en solución ocupan un espacio entre las moléculas de parafina evitando su unión, cuando disminuye la presión o el flujo es restaurado. [13]

Los tres parámetros que afectan la solubilidad de la parafina en el crudo son la temperatura, la presión y la composición del crudo. Sin embargo, se ha analizado que principalmente es función del número de carbonos y de la temperatura del sistema. En la Figura 2 se presenta la solubilidad relativa de la parafina en función del número de carbonos.



**Figura 2.** Solubilidad de la parafina. [7]

- **Efecto de la Presión:** La precipitación de parafinas es a menudo estudiada para crudos muertos y el efecto de la presión y de la composición del crudo no es muy clara. La solubilidad de la parafina disminuye con el incremento de presión en la solución (parafina-crudo muerto) debido a que las fuerzas intermoleculares entre moléculas del mismo tipo son mayores que entre moléculas no similares, causando

incremento en el punto de cristalización. Benavides y colaboradores [14] concluyeron de un estudio usando el software PVTsim que para crudos con bajo contenido de gas en solución (menor al 50% en mol) sometidos a bajas presiones, generalmente se logra una disminución en el punto de cristalización pero al aumentar la presión por encima del punto de burbuja esta temperatura se incrementa. Sin embargo aclaran que el comportamiento del punto de cristalización con la presión es específico para cada fluido, por lo cual se debe hacer una evaluación individual.

- **Efecto de la naturaleza de la solución:** Cuando se habla de la naturaleza de la solución se hace referencia a la composición física y química de la misma, en este caso del crudo. La composición física indica la presencia y cantidad de materiales como: agua, resinas, metales, productos de corrosión, material asfáltico coloidal, arena y arcilla entre otros que actúan como centros de nucleación de las parafinas. Los experimentos revelan que si la composición físico-química de la solución tiende a ser más liviana (disminución del peso molecular), disminuye el punto de cristalización, lo cual es favorable para asegurar el flujo de los hidrocarburos. Se cree que la presencia de asfaltenos que son sólidos de naturaleza amorfa ayudan a remediar la deposición de parafinas, es decir actúan como inhibidores.

Existen otros factores que influyen en la deposición de parafina, tales como el esfuerzo de corte y la tasa de flujo. Generalmente los crudos que contienen ceras parafínicas tienen un comportamiento newtoniano por encima del punto de cristalización; a temperaturas entre el punto de cristalización y el punto de fluidez presentan un comportamiento pseudo plástico y por debajo del punto de fluidez el comportamiento es pseudo plástico pero con esfuerzo inicial.

### **1.3.2 Fenómeno de cristalización [10][15]**

Si se tiene en cuenta que entre las condiciones de operación de mayor influencia sobre la precipitación de la parafina está la temperatura, cuando ésta alcanza o queda por debajo de su límite de solubilidad se presenta la separación de la cera del crudo, lo cual hace referencia a la cristalización de la cera.

Cuando la parafina precipita forma cristales que son de naturaleza termoplástica. Se han distinguido dos tipos de cristales: cera macro cristalina o ceras intermedias compuestas principalmente por n-alcanos, con longitud de cadena dentro del rango  $C_{20}$ - $C_{60}$ , que dan lugar a cristales grandes, bien formados y quebradizos, y ceras micro cristalinas o amorfas que presentan una alta proporción de iso parafinas y ciclo parafinas en el rango de  $C_{30}$ - $C_{60}$ , que dan lugar a cristales pequeños e irregulares que a su vez hacen que este tipo de cera tenga un punto de fusión más alto que el de las macro cristalinas.

Durante la cristalización las estructuras sólidas ordenadas son producidas a partir de una fase desordenada o solución diluida mediante tres procesos conocidos como nucleación, crecimiento y aglomeración.

Cuando la temperatura de la solución líquida disminuye hasta el punto de nube (o punto de cristalización), la energía de movimiento molecular genera aproximaciones entre los cristales que han iniciado su formación y consecuente agregación de cadenas adyacentes alineadas. Las moléculas de parafina continúan adhiriéndose hasta formar cristales ordenados. Estos cristales alcanzan un tamaño crítico y llegan a ser estables dando inicio a la fase de nucleación. [16][17]

Una vez los núcleos son formados y la temperatura es mantenida cercana y por debajo del punto de nube, las moléculas adicionales precipitan sucesivamente sobre los sitios nucleados y llegan a ser parte de las estructuras laminares crecientes. Este mecanismo es llamado proceso de crecimiento. En la figura 3 se puede observar un ejemplo de este fenómeno de cristalización para diferentes crudos Colombianos.[18]

Los cristales formados requieren de materiales nucleantes como los asfaltenos, los finos de formación o productos de corrosión que los agrupen para formar una estructura cristalina ordenada. Los cristales de parafina normalmente tienen forma de agujas, y si permanecen como cristales individuales, tienden a dispersarse en el crudo en vez de depositarse en la superficie. Un material nucleante reúne los cristales de parafina hacia el interior de una partícula densa que es mucho más grande que los cristales individuales. Estos aglomerados pueden entonces separarse del crudo y formar depósitos en el sistema de producción. [19]

### **1.3.3 Propiedades de las parafinas**

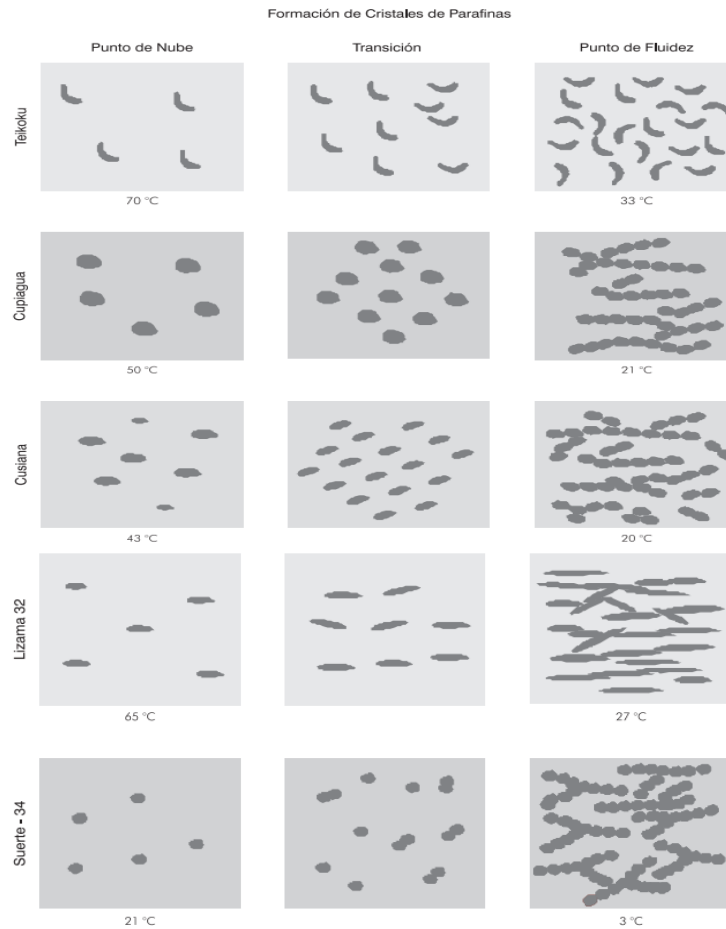
Las propiedades más importantes que se deben tener en cuenta en el momento de escoger algún tipo de tratamiento para la inhibición o precipitación de parafinas son el punto de nube o cristalización y el punto de fluidez. Estos dos puntos dependen de la temperatura de saturación de sus componentes y de la tasa de enfriamiento a la que se somete la mezcla de hidrocarburo.

### **1.3.4 Punto de fluidez [7]**

Es la temperatura más baja a la cual el petróleo fluirá bajo condiciones normales debido al aumento de la viscosidad producto de la parafina precipitada a medida que se enfría.

El carácter de la cristalización de las parafinas al enfriarse, depende de la velocidad de la formación de los núcleos de cristalización y del crecimiento de los mismos. Cuanto más baja sea la temperatura, mayor será la velocidad de formación de los núcleos de los cristales pero menor la velocidad de crecimiento de los mismos. Por eso algunas veces a temperaturas relativamente altas se forma un pequeño número de cristales grandes y a baja temperatura gran cantidad de cristales pequeños.[18]

Esta prueba consiste en enfriar la muestra a una temperatura específica y examinar las características de flujo a intervalos de 3°C; la temperatura más baja a la cual se observa movimiento de la muestra, se registra como el punto de fluidez [19]. Mediante esta prueba se puede evaluar el efecto que tiene uno de los componentes del crudo sobre la precipitación de parafinas, o la efectividad de un tratamiento como solución a este problema.



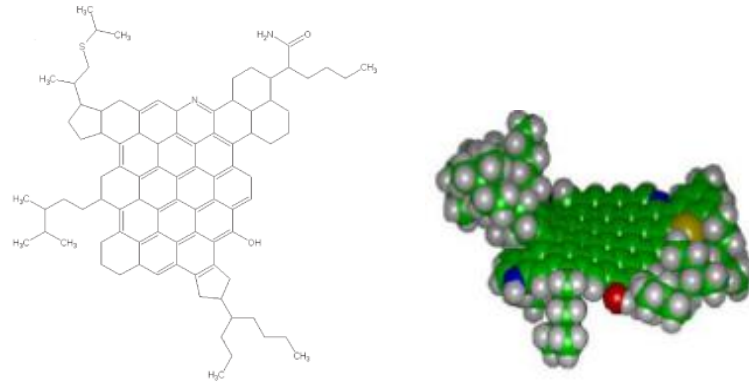
**Figura 3.** Fenómeno de cristalización realizado en el Instituto Colombiano del Petróleo-ICP, para diferentes crudos. [18]

#### 1.4 Asfaltenos

Por definición los asfaltenos son la fracción del crudo que precipita con n-heptano y es soluble en tolueno [4]. Los asfaltenos contienen C, H, N, O, S, Ni y V, que forman una serie de moléculas relativamente grandes que contienen regiones aromáticas y diversos anillos nafténicos y heteroaromáticos a los cuales se les unen cadenas parafínicas ramificadas relativamente pequeñas. [21]

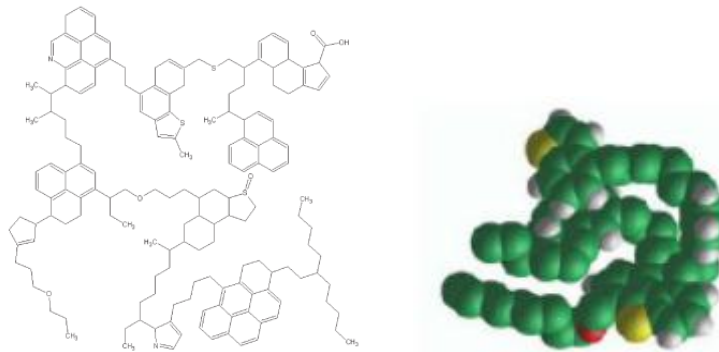
Diferentes autores [4, [5][22],[23],[24][25] han propuesto dos modelos estructurales para definir los asfaltenos:

**Modelo Continental:** que consiste en una estructura de anillos aromáticos policondensados y cadenas alquílicas como sustituyentes. (Figura 4)



**Figura 4.** Modelo continental de la estructura molecular de los asfaltenos. [25]

**Modelo Archipiélago:** que consiste en una estructura de varios sistemas de anillos aromáticos unidos entre ellos por cadenas alquílicas. (Figura 5)



**Figura 5.** Modelo archipiélago de la estructura molecular de los asfaltenos. [25]

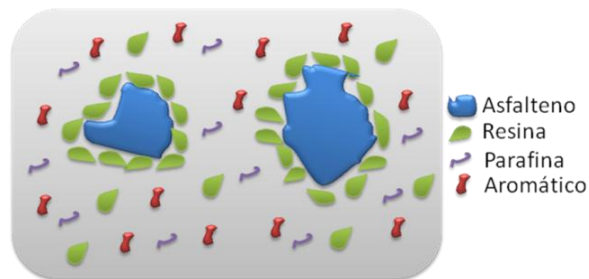
Los asfaltenos pueden ser fraccionados por diferentes mezclas de solventes. Al hacerlo, con base en la aromaticidad y la polaridad, se ha encontrado que la fracción más aromática contiene mayor cantidad de nitrógeno sugiriendo su localización en los sistemas aromáticos. El uso de mezclas de solventes polar:apolar introduce fuerzas polares y enlazamientos con hidrógeno lo mismo que fuerzas de dispersión que determinan cuales componentes de los asfaltenos son solubles en dichas mezclas. [21]

Mientras que la precipitación de parafinas depende principalmente de la temperatura (por enfriamiento), la precipitación de asfaltenos se debe a otras propiedades difíciles de simular. Los asfaltenos son considerados la fracción más pesada de los crudos, y se

encuentran en suspensión coloidal, según el modelo propuesto por Pfeiffer y Saal en 1940 [26]. El mecanismo preciso de la asociación entre asfaltenos y resinas no ha sido establecido todavía pero los enlaces entre protones y la transferencia de carga se han citado como responsables de la misma. [27][29]

Las fuerzas de atracción entre dos moléculas se pueden dividir en: (a) las fuerzas electrostáticas existentes entre sus cargas netas, dipolos permanentes, cuadrupolos, etc, (b) las fuerzas de polarización que surgen de los momentos dipolares inducidos por los campos eléctricos de cargas moleculares vecinos y dipolos permanentes, y (c) las fuerzas que están en el origen de la mecánica cuántica, como la dispersión, el intercambio y la interacción de transferencia de carga. Existe evidencia experimental y teórica de que las fuerzas de interacción de van der Waals y las interacciones electrostáticas, más el proceso de eliminación de disolvente son los principales factores en el reconocimiento molecular en soluciones de la mayoría de los compuestos orgánicos. [27]

De acuerdo con el modelo propuesto por Venkatesan et. al. el cual consiste en la asociación entre asfaltenos y resinas, los asfaltenos se agrupan para formar sólidos microscópicos que son dispersados por resinas anfifílicas. Las resinas son atraídas por el extremo de su superficie molecular de asfaltenos, los cuales se dispersan en una fase continua como lo es el crudo, así, los asfaltenos se encuentra totalmente peptizados por resinas (Figura 6). Las resinas son las responsables de mantener separados a los asfaltenos manteniendo la estabilidad del sistema. [28]



**Figura 6.**Modelo asfalteno en estado coloidal. [28]

Sin embargo, la estabilidad de los asfaltenos en el crudo se rompe cuando las resinas abandonan el agregado, provocando la interacción entre los asfaltenos; formando cúmulos asfaltenicos que se conocen con el término de agregados. Condiciones externas,

tales como la gravedad, la adsorción, etc., ocasionan que las partículas y agregados asfálticos tiendan a precipitarse, fenómeno que se le conoce como deposición orgánica. [28]

Las resinas que rodean a las moléculas de asfaltenos permiten la transición de asfaltenos altamente polares al crudo con características no polares. Tales asfaltenos se dispersan en el crudo siguiendo un movimiento aleatorio conocido como movimiento browniano y se mantienen separados debido a la fuerza de repulsión electrostática que es mayor que la fuerza de atracción de Van der Waals. [28]

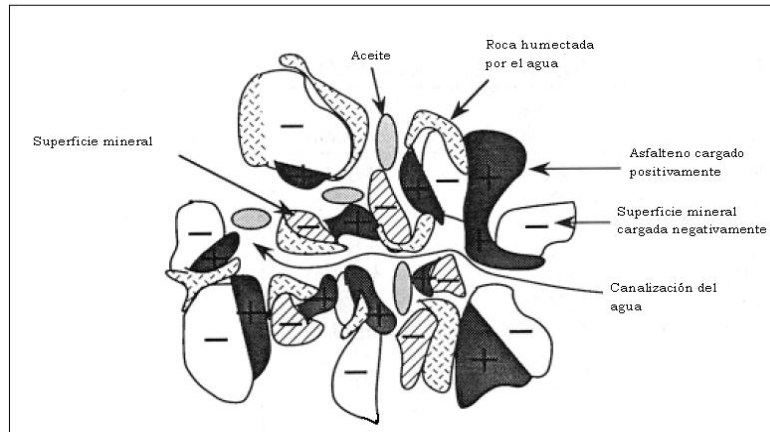
Con base en información experimental se ha propuesto que el proceso de precipitación de los asfaltenos (procesos en el que las partículas individuales o grupos de partículas se adhieren a otras partículas de asfaltenos haciendo que los agregados crezcan) puede ser descrito como un proceso de varias etapas. [1]

#### **1.4.1 Problemas causados por depositación de asfaltenos**

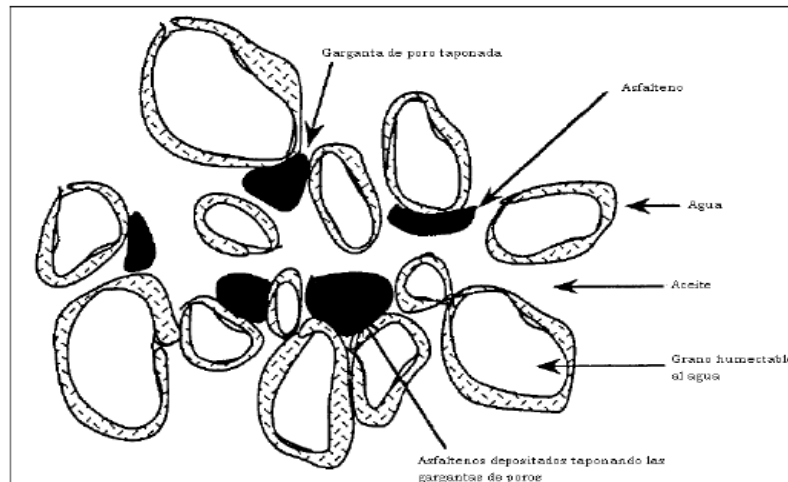
Se han identificado tres mecanismos de daño a la formación cuando los asfaltenos reducen la movilidad efectiva del petróleo, el primero por el incremento de la viscosidad del fluido de yacimiento por la formación de emulsiones de agua en petróleo siempre y cuando el pozo produzca estos fluidos en forma simultánea. El segundo mecanismo constituye el cambio de la humectabilidad de la formación pasando de humectable al agua a humectable al aceite, debido a la adsorción de asfaltenos sobre la superficie mineral de alta energía como se observa en la

**Figura 7** El tercero constituye el más probable mecanismo de daño, que consiste en la disminución de la permeabilidad de la formación por taponamiento de las gargantas de poros por las partículas de asfaltenos como se observa en la Figura 8. [30]

Durante la recuperación y el transporte del petróleo los asfaltenos y las parafinas pueden precipitar conjuntamente cuando la estabilidad termodinámica de la solución resulta alterada por presión, temperatura y composición del crudo, ocasionando obstrucción en tuberías y disminución en el flujo del crudo.



**Figura 7.** Cambio de humectabilidad por deposición por asfaltos.[31]



**Figura 8.** Taponamiento de gargantas de poros de asfaltos. [31]

Chanda et. al. observaron que un crudo estudiado (DK) con un contenido de 3,5%p/p de asfaltos y 11,7%p/p de parafinas, presentó mayor viscosidad que aquellos sin asfaltos, ello es posible debido a las asociaciones mutuas. Observaron también que la velocidad de crecimiento de las parafinas es más lenta que en cristales de n-parafinas sin asfaltos. Encontraron que los asfaltos incrementaron severamente la viscosidad y el punto de fluidez del crudo y el punto de cristalización de parafinas. [32]

Misra et. al. mencionan que aunque la solubilidad de las parafinas en el petróleo disminuye con el aumento en los asfaltenos, la depositación se reduce. Por su estado coloidal, los asfaltenos previenen la cristalización intensiva (crecimiento debil o interlocking) generando depósitos pobres. En los crudos con alto contenido de parafinas y/o asfaltenos no precipitan las parafinas. Este comportamiento se ha observado en crudos de la cuenca Cuyana. [9]

Van Engelen et. al. describieron el mecanismo de cristalización de las parafinas como aquel según el cual la parafina cristalizada forma una red tridimensional en el crudo causando solidificación del petróleo, los aditivos depresores del punto de fluidez previenen la formación de la red (se cree que también así actúan los asfaltenos y resinas). Se sugirió que el modo de acción comprende un retardo del crecimiento de la red en el plano xy cristalográfico. [33]

Tinsley et. al. observaron que en presencia de grandes agregados de asfaltenos con naturaleza alifática se aumentaba la temperatura de precipitación de ceras y a bajas concentraciones de agregados de asfaltenos se suprimía la precipitación de ceras. [34]

Kyeongseok et. al. observaron en su estudio con aceites parafínicos sintéticos que la adición de asfaltenos reduce el punto de fluidez de hasta 4°C con la adición de asfaltenos en 0.1% en peso. Los asfaltenos también jugaron un papel importante en la reducción de la temperatura de gel y el límite de elasticidad. [35]

Kriz et. al. demostraron que los asfaltenos floculados proporcionan sitios de cristalización para las ceras. Este hecho es confirmado a concentraciones superiores de asfaltenos del 0.05% en peso en donde se incrementa el punto de cristalización (WAT-wax appearance temperature o temperatura de cristalización). Sin embargo, a una concentración muy baja del 0.01%, la WAT se incrementa considerablemente, debido a que el asfalteno disperso hace parte del cristal de parafina. Determinaron también que los asfaltenos dispersos influyen en la cristalización más significativamente que los asfaltenos floculados. [36]

García demostró que los asfaltenos floculados tienden a proporcionar sitios de cristalización de cera, cuya presencia aumenta el punto de nube del crudo y también

interfiere con el mecanismo de inhibición de los cristales [37] al probar productos para esta aplicación. En otro trabajo García et. al. observaron que la mezcla de asfaltenos y parafinas generaron agregados sólidos cuyos mecanismos de formación siguen siendo desconocidos; parece depender en gran medida de las propiedades de los asfaltenos y menos de la composición de cera. Se observó una menor formación de sólidos con la presencia de asfaltenos altamente aromáticos que con asfaltenos alifáticos [38].

Yang et. al. concluyeron que no hay ninguna evidencia de interacción intermolecular entre las ceras y los asfaltenos que sugieran sinergia en la precipitación, mostrando que los asfaltenos en depósitos de cera eran probablemente un componente del aceite ocluido en el depósito. [39]

Alcazar et. al. mostraron en sus resultados que los asfaltenos con mayor carácter alifático interaccionan con la cera incorporándose fácilmente en la red cristalina lo que acaba en la formación de cristales, por otro lado los asfaltenos con mayor carácter aromático inhiben y perturban la formación de cristales de cera y son promotores de una estructura de gel menos estable. [40]

#### **1.4.2 Factores que producen la precipitación de asfaltenos**

Existen evidencias que la desestabilización de la fracción de asfaltenos que causan la floculación y precipitación de ellos, se debe a alteraciones en el balance que mantiene las resinas y asfaltenos en solución. Las alteraciones se pueden dividir en:

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

- **Efecto de la Presión:** La presión se considera uno de los factores más importantes que influyen en la precipitación de asfaltenos. Durante los procesos operacionales la caída de presión del crudo hasta su punto de burbuja provoca que los componentes más

livianos como las cadenas de n-alcanos (incompatibles con los asfaltenos) se expandan más que los componentes pesados. El incremento del volumen molar de los compuestos livianos continúa mientras que la presión del crudo desciende. A través de la despresurización por debajo del punto de burbuja las cadenas livianas abandonan el fluido en forma de gas y se provoca una disminución en el volumen molar de los compuestos livianos y el consecuente descenso en la concentración de los alcanos en el crudo. [41]

La disminución de la presión y del volumen molar de los compuestos livianos en el crudo se traduce en un descenso de la densidad del fluido y una correspondiente disminución de la solubilidad de los asfaltenos. La separación entre moléculas de la fase líquida del crudo y los agregados de resina-asfalteno resulta mayor a bajas densidades cuando las interacciones resultan menos atractivas. Por tal motivo al disminuir la presión y por consiguiente la densidad, algunas resinas-asfaltenos se agregan y forman grandes flóculos que pueden llegar a precipitarse.[42]

El problema de los depósitos de asfaltenos por cambios de presión se genera cuando la presión natural del pozo se agota o cuando existe alguna modificación en las condiciones operacionales, estos depósitos se pueden formar en el yacimiento, en el pozo y facilidades de superficie. La cara de la formación constituye la zona más afectada por la despresurización, la cual mostrará un daño de formación asociado a los depósitos orgánicos. Los depósitos de asfaltenos en las líneas de superficie se presentan en los *chokes*, y en la tubería en forma de grumos o de esferas. Los grumos se componen de pequeñas y delgadas escamas sin una alineación estructural particular.[42]

**- Efecto de la Temperatura:** En general la precipitación de asfaltenos se considera independiente de la temperatura sin embargo la temperatura puede afectar la solubilidad de los maltenos y las resinas o puede causar la precipitación de parafinas.[41]

Cuando la temperatura de la formación aumenta, la solubilidad de las resinas en los n-alcanos también aumenta, provocando que los asfaltenos sean menos solubles en el crudo. Si el poder de solubilización de los componentes del petróleo disminuye sin incluir a los asfaltenos, los agregados resina-asfalteno se desestabilizan y se agregan

entre ellas en forma de flóculos. Cuando ocurre una disminución en la temperatura, se desencadena la precipitación de parafinas las cuales atrapan a los asfaltenos durante su solidificación.[43]

➤ **Factores Químicos:** Existen diferentes formas a través de las cuales se puede provocar cambios en la composición del crudo y posterior floculación de los asfaltenos por alteración del equilibrio termodinámico del petróleo. Los distintos factores que producen la precipitación del asfaltenos se encuentran asociados a los casos de contacto del petróleo con fluidos no involucrados en el proceso natural de producción, como en métodos de recobro mejorado, estimulación del pozo, inyección química y en otras operaciones como *Workover* y control de arenas.[42].

Los factores más influyentes en la estabilidad de los asfaltenos se describen a continuación:[43]

- **Inyección de dióxido de carbono:** El dióxido de carbono es utilizado en procesos de recobro mejorado por su efecto positivo en la miscibilidad y en el hinchamiento del crudo. Sin embargo el CO<sub>2</sub> representa una de las causas más comunes de floculación de asfaltenos en pozos productores. El CO<sub>2</sub> produce una desestabilización en el equilibrio de la solución por disminución del pH, cambios de composición y formación de turbulencias.

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

- **Alteración del pH:** Los cambios en el pH se producen por la presencia de CO<sub>2</sub>, ácido mineral o ácido orgánico ocasionado por bacterias. La alteración del equilibrio de la solución desencadenará los depósitos de asfaltenos.

- **Procesos de estimulación:** El contacto del crudo con aditivos de estimulación incompatibles como el alcohol isopropílico, alcohol metílico, acetona e incluso glicol o

solventes duales a base de surfactantes que no poseen componentes aromáticos pueden causar la floculación de los asfaltenos. En procesos de acidificación con ácidos minerales fuertes se generan cambios bruscos en el equilibrio químico local por pH y por liberación de dióxido de carbono, como también se eleva la concentración de iones.

➤ **Factores Eléctricos:** El estudio de los depósitos orgánicos en el yacimiento ha mostrado que una de las principales causas de desestabilización de los asfaltenos constituye la presencia de un campo eléctrico que se genera por el flujo de partículas cargadas dentro del medio poroso y de la tubería. Los asfaltenos por su característica polar poseen una carga eléctrica intrínseca que se considera responsable en cierta forma de la estabilidad de asfaltenos-resinas. Los agregados se mantienen estabilizados debido a las fuerzas de repulsión electrostáticas de los núcleos con igual carga.. La generación de un potencial eléctrico debido al flujo de partículas cargadas o la aplicación de un potencial externo grande, puede llegar a neutralizar las cargas eléctricas, perturbar el balance de fuerzas entre asfaltenos-resinas y causar la floculación de asfaltenos.[42]

➤ **Factores Mecánicos:** Los factores mecánicos incluyen los esfuerzos de cizalla por equipos de bombeo de subsuelo como bombas de varilla y bombas electrosumergible además de fuerzas de fricción y fuerzas de impacto entre partículas. Los esfuerzos se asocian a caídas de presión en el fondo del pozo y con el equipo de superficie.[42]

➤ **Otros Factores:** Algunos sólidos suspendidos en el crudo como finos de arcillas o minerales, limaduras de metales, sedimentos y grava favorecen los procesos de precipitación de los asfaltenos. Las pequeñas partículas suspendidas en el crudo pueden servir de núcleos que promueven la adhesión de los asfaltenos. Se forman así grandes cadenas de moléculas que tienden a precipitarse más rápido de la solución. Este efecto ocurre a nivel de las perforaciones y a nivel de las tuberías donde las rugosidades internas también representan “sitios de nucleación” para los depósitos orgánicos.[42]

### 1.4.3 Estudios sobre la estructura química de los asfaltenos

Los estudios sistemáticos enfocados en conocer la composición de los asfaltenos han seguido en particular dos diferentes tendencias: una de ellas son los estudios instrumentales no destructivos entre los que se encuentran diversas técnicas analíticas (entre las más importantes se tiene Difracción de rayos X (DRX), Resonancia Magnética Nuclear (RMN), espectroscopia molecular de fluorescencia [44][45], mientras la otra tendencia muy usada actualmente incluye la degradación química de los asfaltenos a través de procesos oxidativos [46], reductivos o en muchos otros casos procesos térmicos. [47]

La técnica DRX permite obtener información estructural de los agregados de asfaltenos. Da información estructural interna, parámetros de cristal, con respecto a la configuración de las moléculas en los agregados. Con las mediciones proporcionadas por este método, se detectan y se prevén cambios en la estructura de los agregados de asfaltenos bajo las condiciones de transformación que se encuentran en una refinería [48]. Yen et. al. (1961) se basaron en análisis cuantitativos de datos de difracción de rayos x (DRX), para determinar la aromaticidad, el tamaño promedio de agregados de compuestos aromáticos, número promedio de láminas de agregados de aromáticos y la distancia interlaminar e intercadena de láminas de agregados aromáticas de asfaltenos extraídos de una muestra de asfalto. [49]

Numerosos estudios de espectroscopia Infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) se han realizado para analizar la composición de los asfaltenos, cómo es la relación de los carbonos parafínicos y nafténicos presentes en ellos [50],[51]. Las bandas típicas para hidrocarburos son las vibraciones de estiramiento simétrica y asimétrica de enlaces C-H aromáticos,  $\nu\text{CH}_{\text{Ar}}$  ( $3057\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ ), estiramiento simétrica y asimétrica de enlaces C-H alifáticos,  $\nu\text{CH}_3\text{-CH}_2$  ( $2922\text{-}2852\text{ cm}^{-1}$ ), bandas de deformación de los grupos metilo y metileno,  $\delta\text{CH}_3$  ( $1375\text{-}1365\text{ cm}^{-1}$ ),  $\delta\text{CH}_3\text{-CH}_2$  ( $1460\text{-}1440\text{ cm}^{-1}$ ), las deformaciones de sustitución de los anillos aromáticos,  $\gamma\text{CH}_{\text{Ar}1}$  ( $870\text{-}860\text{ cm}^{-1}$ ),  $\gamma\text{CH}_{\text{Ar}2,3}$  ( $800\text{-}810\text{ cm}^{-1}$ ),  $\gamma\text{CH}_{\text{Ar}4}$

(760-740  $\text{cm}^{-1}$ ) y la vibración de deformación de cuatro grupos metileno  $\gamma\text{CH}_{2,n}$  (722-727  $\text{cm}^{-1}$ ). [52]

La Espectrometría MALDI TOF/TOF (ionización/desorción mediante láser asistida por matriz acoplada a un analizador de tiempo de vuelo) es una alternativa para la obtención de espectros de masas que permiten el análisis de la masa molecular promedio de muestras con alto peso molecular. Esta técnica cuenta con un método de ionización suave haciendo uso de una matriz sólida que protege a la muestra de la fragmentación y facilita su vaporización e ionización cuando la muestra es irradiada con un láser pulsado. El uso de la sigla TOF/TOF se refiere a que este tipo de espectrómetros emplea un tubo con doble tiempo de vuelo para el análisis de las masas iónicas proporcionando con esto un mejor enfoque de los iones y por tanto, mayor resolución y precisión. [53]

La RMN de  $^{13}\text{C}$  y  $^1\text{H}$  es utilizada para caracterizar fracciones del petróleo porque permite obtener una relación estructural de los carbonos y la cantidad de hidrógenos de las moléculas, respectivamente. La RMN, permite obtener información directa sobre el esqueleto carbonado; las áreas integradas de las señales permiten obtener en forma cuantitativa la relación entre grupos estructurales. Debido a la complejidad de estas muestras se han propuesto metodologías que realizan la integración del espectro por áreas [21, [54]. (Ver Tabla 1)

**Tabla 1.** Regiones RMN- $^1\text{H}$  y RMN- $^{13}\text{C}$ . [54]

ppm		Grupo Químico	Tipo de Hidrógeno y Carbono	
$^1\text{H}$ -RMN	9.0-12.0	H1	$H_{Ald} + H_{Car}$	Hidrogenos Aldehídico e hidrogeno carboxílico
	7.2-9.0	H2	$H_{Ar}^{pa}$	Hidrógenos aromáticos unidos a carbonos aromáticos en anillos di o poliaromáticos
	6.0-7.2	H3	$H_{Ar}^{ma}$	Hidrógenos aromáticos unidos a anillos monoaromáticos
	4.5-6.0	H4	$H_{Ole}$	Hidrógenos olefínicos
	2.0-4.5	H5	$H_{Par}^{\alpha-Ar} + H_{Nap}^{\alpha-Ar} + H_{OH} + H_{SH}$	Hidrógenos Parafínicos y nafténicos tipo CH, CH <sub>2</sub> y CH <sub>3</sub> , unidos a sistemas aromáticos en posición $\alpha$ , otros grupos que pueden aparecer en esta región son --OH y -SH
	1.5-2.0	H6	$H_{Nap-CH_2}^{\beta-Ar}$	Hidrógenos nafténicos, tipo CH <sub>2</sub> , $\beta$ a sistemas aromáticos

	1.0-1.5	H7	$H_{Par-CH_3}^{\beta-Ar}$	Hidrógenos parafínico, $\beta$ a sistemas aromáticos, terminación alquil.
	0.1-1.0	H8	$H_{Par-CH_3}^{\gamma-Ar}$	Hidrógenos parafínicos Tipo $CH_3$ $\gamma$ y más sistemas aromáticos.
<sup>13</sup> C-RMN	190-220	C1	$C_{Ald} + C_{Cet}$	Carbonos aldehídicos y cetónicos
	178-190	C2	$C_{Qui}$	Carbonos Quínoínicos
	160-178	C3	$C_{Car}$	Carbonos Carboxílicos
	137-160	C4	$C_{Ar-Sat}$	Carbonos aromáticos no protonados
	129.2-137	C5	$C_{Ar-Sat}^{\alpha-CH_3} + C_{Ar}^{AA}$	Carbonos aromáticos unidos a grupo metil y cabezas de puente entre anillos aromáticos
	85-129.2	C6	$C_{Ar-H} + C_{Ar}^{AAA} + C_{Ole}$	Carbonos aromáticos olefínicos protonados, carbonos en sistemas benzoafténicos y alquílicos y carbonos aromáticos puente entre tres anillos aromáticos.
	60-78	C7	$C_{Par}^{\alpha-OH}$	Carbonos nafténicos y parafínicos alfa a OH
	50-60	C8	$C_{Par-CH} + C_{Par}$	Carbonos parafínicos terciarios (CH) y cuaternarios (C)
	21.5-50	C9	$C_{Par-CH_2} + C_{Par-CH} + C_{Nap-CH_2} + C_{Nap-CH}$	Carbonos parafínicos y nafténicos tipo $CH_2$ y CH
	18.5-21.5	C10	$C_{Par-CH_3}^{\alpha-Ar}$	Carbonos metilo en posición alfa a anillos aromáticos
	3.0-18.5	C11	$C_{Par-CH_3}$	Carbonos tipo $CH_3$

#### 1.4.4 GENERALIDADES DEL CAMPO COLORADO. [55]

La Universidad Industrial de Santander – UIS y La Empresa Colombiana de Petróleos – ECOPEL S.A., firmaron el Convenio Inter-administrativo de Cooperación Empresarial con fines Científicos y Tecnológicos, por medio del cual la compañía estatal petrolera hizo entrega a la UIS del Campo Colorado.

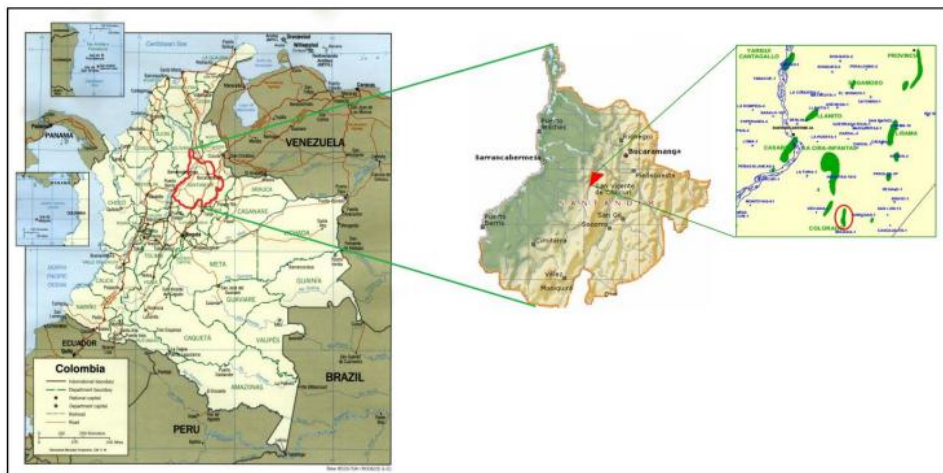
#### - UBICACIÓN GEOGRÁFICA.

El Campo Colorado está localizado geográficamente en la Vereda Los Colorados, Corregimiento de Yarima, en el Municipio de San Vicente de Chucurí,

Departamento de Santander. Ubicado al sudeste de la ciudad de Barrancabermeja y al sur del Campo La Cira-Infantas, en área de la antigua concesión de Mares como se muestra en la Figura 9.

### - DESCRIPCIÓN GEOLÓGICA. [57]

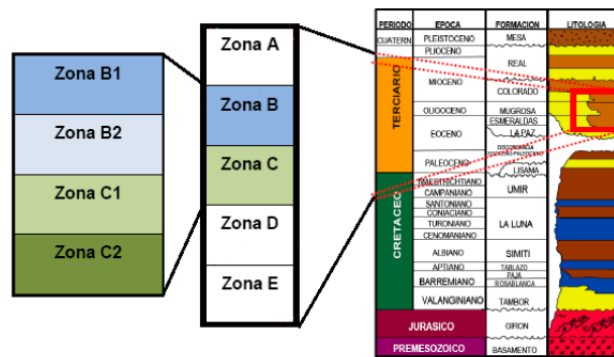
La cuenca del Magdalena Medio, a la que pertenece el campo Colorado presenta una estructura geológica como se muestra en la Figura 10 donde se observa que para el terciario la estratigrafía y las zonas productoras respectivamente de base a tope corresponde a las formaciones La Paz (Zona E), Esmeraldas (Zona D), Mugrosa (Zonas B y C), Colorado (Zona A), además del Grupo Real y el Grupo la Mesa. Las formaciones Colorado, Mugrosa y Esmeraldas constituyen las principales unidades almacenadoras de hidrocarburos en el Valle medio del Magdalena (VMM), las cuales han sido probadas en diferentes campos a través de la cuenca. La estructura corresponde a un anticlinal asimétrico. La formación Mugrosa tiene un espesor que varía desde 1.900 a 2.400 pies y está compuesta por intercalaciones de areniscas de grano fino lodolitas varicoloreadas, acumuladas dentro de un ambiente de sistemas de ríos meandricos. El petróleo de Campo Colorado se extrae principalmente de la formación Mugrosa.



**Figura 9.** Ubicación Geográfica de Campo Colorado

Las areniscas de la Formación Mugrosa se dividen en cuatro unidades operacionales en el Campo Colorado con una porosidad promedio de 12.9% para la Zona B1, 13.5% para la Zona B2, 15.7% para la Zona C1 y 19.6% para la Zona C2; con un

espesor promedio de arena neta petrolífera de 21.8, 23.2, 24.9 y 42.2 pies, respectivamente. El Campo Colorado produce aceite liviano y gas con gravedad entre los 30° API y 42° API. El aceite original estimado es 121 MMBO y las reservas primarias producidas son de 8.57 MMBO con un factor de recobro actual de 7.074%. El yacimiento presenta poca continuidad lateral en los cuerpos arenosos, que unida a la baja energía del yacimiento y sus arenas delgadas (por debajo de los 20 pies de espesor), hacen que la producción acumulada de los pozos esté muy por debajo de los 300 MBO.



**Figura 10.** Columna estratigráfica generalizada de la cuenca del VMM.

### - RESEÑA HISTÓRICA DEL CAMPO COLORADO. [55]

La primera fase de exploración del campo Colorado se realizó entre 1923 y 1932 perforando 7 pozos, de los cuales sólo quedó activo el N°7 y los demás fueron abandonados por problemas mecánicos. En 1945 se reinició la exploración con la perforación del pozo C-9 con buenos resultados, lo que motivó a la Tropical Oil Company (Troco) a perforar 8 nuevos pozos entre 1945-1946. ECOPEPETROL desarrolló completamente el campo entre 1953 y 1964, mediante la perforación de 60 pozos para un total de 75 pozos perforados a lo largo de toda la estructura.

El Campo Colorado inició producción en el año de 1945 con una tasa de 300 BOPD. En 1961 alcanzó su máxima producción, con un caudal de 1771 BOPD, declinando rápidamente, hasta llegar a un valor de 467 BOPD en 1966, caracterizándose este periodo por la pérdida de pozos productores por diferentes problemas mecánicos principalmente por el taponamiento de las líneas por deposición de parafinas. A

partir de 1966 y hasta el año 1976 se mantuvo una producción promedio de 670 BOPD. Desde 1976 se inició un marcado aumento en la declinación del campo, pasando de 692 BOPD en Junio de 1976 a 47 BOPD en junio de 1989.

Las acumulaciones son de aceite liviano y gas con gravedad entre 34 y 42 °API. La información conocida a cerca de las presiones del campo es demasiado pobre; se tiene reportada una presión inicial de 810 psi en la Zona B y 3000 psi en la Zona C.

### - CAMPO COLORADO AÑO 2013.

Actualmente el campo Colorado se encuentra inactivo, por tanto la información que se reporta cuando se tomaron las muestras y se inició el presente estudio corresponde al año 2013. En este año el campo contaba con 19 pozos activos, con una producción promedio de 270 BOPD; 3 pozos que producían de manera intermitente a partir de los pozos Col-11, Col-76, y Col-31. Además se realizaron campañas de reacondicionamiento de los pozos con el fin de incrementar la producción del campo. El sistema de producción hasta el año 2013 del campo colorado era de levantamiento artificial por bombeo mecánico, por lo cual se cuenta con una infraestructura de tuberías, varillas de producción, bombas de sub-suelo y unidades de bombeo para la extracción del crudo (Tabla 2).

**Tabla 2. Datos básicos de Campo Colorado. [55]**

Parámetros	Unidad
Espaciamiento/pozo	20-30 Acres
Pozos Perforados	75
Pozos Activos	22
Pozos produciendo	19
Pozos Intermitentes	3
Pozos para Reacondicionamiento	14
Producción Reportada /Enero 2013	270 BOPD
Producción de Agua	23 BWPD

## **-CARACTERÍSTICAS GENERALES DEL YACIMIENTO.**

El campo Colorado tiene una muy baja producción de agua en su comportamiento histórico, siendo esto típico de un campo con una influencia mínima o nula de algún tipo de acuífero. La producción inicial de los pozos oscila entre 70 a 100 BOPD declinando rápidamente a un promedio de 10 BOPD en un espacio de tiempo de tres a seis años. [7] Existen dos arenas productoras más representativas en el Campo, denominadas “Arenas B” y “Arenas C” siendo los pozos completados en forma independiente o algunas en conjunto. También se tiene como horizontes productores las “Arenas D” y las “Arenas E” pero con muy baja producción.

El petróleo del Campo Colorado se extrae principalmente de la formación Mugrosa de edad Eoceno – Oligoceno (Zonas B y C), esmeraldas (Zona D) de edad Oligoceno – Mioceno inferior depositada en un sistema fluvial meándrico. [7]

## **2. METODOLOGÍA**

### **2.1 Obtención de las muestras**

Las muestras de crudos y de depósitos de Campo Colorado pozo 40 y el pozo 76 fueron suministradas por personal del área de academia e investigación del campo escuela. Las muestras fueron tomadas de estos pozos pertenecientes a la arena C, los cuales durante la historia de producción del campo han tenido severos inconvenientes con la precipitación de orgánicos. En el pozo Col-40 fue posible obtener muestras durante un trabajo de varilleo a diferentes profundidades: 0-90 ft , 800-1000 ft y una rotulada como tubería de producción.

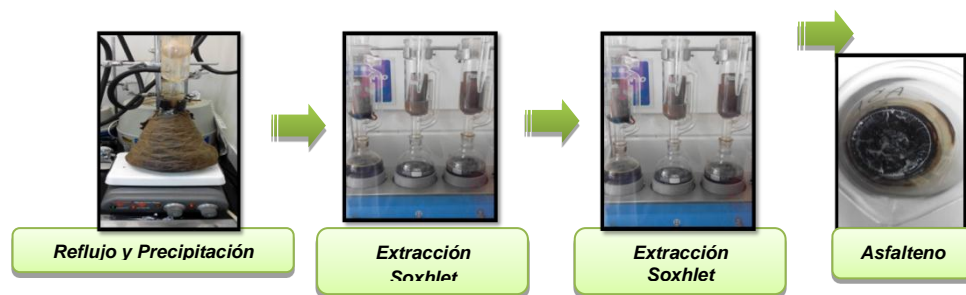
### **2.2 Extracción de los asfaltenos de la muestra de crudo**

La obtención de los asfaltenos de los crudo y de los depósitos del campo colorado pozo 40 y pozo 76 se realizó según la metodología propuesta por la norma ASTM D6560-12 (*Determination of Asphaltenes (Heptane Insolubles) in Crude Petroleum and Petroleum Products*).[58]

Las muestras de crudo y depósitos del campo colorado pozo 40 y pozo 76 se mezclaron con n-heptano en una relación 1:20 (25 mL de crudo/depósito por cada 500 mL de n-Heptano). Esta mezcla se colocó a reflujó aproximadamente por  $60 \pm 5$  min. Al final de este periodo el balón con la mezcla se dejó en reposo 24 horas.

La mezcla del balón se filtró a través de un dedal el cual va dentro del condensador del montaje de extracción soxhlet y se hizo un lavado de los asfaltenos contenidos en el dedal con n-heptano para eliminar cualquier contaminante adherido como material inorgánico y resinas. El dedal con los asfaltenos se puso en un montaje de extracción soxhlet nuevamente y se adicionaron aprox. 150 mL de tolueno para disolver los asfaltenos. El tolueno se removió por rotaevaporación para obtener finalmente los asfaltenos. En la Figura 11 se puede observar el proceso de extracción de los asfaltenos.

**Figura 11.** Proceso de extracción de los asfaltenos.



### 2.3 fraccionamiento de los asfaltenos

Los asfaltenos de los depósitos obtenidos en el literal 2.2 fueron fraccionados en dos partes: la aromática (disolviendo en tolueno y precipitando con n-heptano: tolueno/n-

heptano) y la polar (disolviendo con diclorometano y precipitado con n-heptano: diclorometano/n-heptano). (Figura 12)



**Figura 12.** Obtención de las fracciones de los asfaltenos.

El procedimiento consistió en preparar soluciones de asfaltenos con solventes en relación 50/50 de tolueno-heptano para fraccionarlos por aromaticidad y de diclorometano-heptano para fraccionarlos por polaridad. Las soluciones se prepararon al 1.4 % p/p (porcentaje de asfaltenos en el depósito Col-76) utilizando 1g de asfaltenos.

La mezcla se agitó durante 1 hora  $\pm$  5 min y se dejó en reposo durante 24 horas. Una vez pasado este tiempo se realizó una filtración al vacío de cada una de las soluciones preparadas utilizando papel filtro de 0.45  $\mu$ . La fracción de asfaltenos precipitados TOL1 o DCL1 y los asfaltenos disueltos en la mezcla remanente de solventes (tolueno:n-heptano o diclorometano:n-heptano) fueron recuperados retirándolos en un rotaevaporador; estas fracciones de asfaltenos fueron denominadas TOL2 o DCL2.

#### **2.4 Caracterización estructural de los asfaltenos y sus fracciones**

Los asfaltenos y sus fracciones se caracterizaron utilizando métodos espectroscópicos: RMN, DRX e IR.

### 2.4.1 RMN $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}$

El análisis espectroscópico RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  de los asfaltenos tanto del crudo como de los depósitos de los pozos 40 y 76 del Campo Colorado y sus fracciones se realizaron en el laboratorio de RMN de la Universidad Industrial de Santander.

Para la obtención de los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  de los asfaltenos se prepararon soluciones de  $\text{CDCl}_3$  del 4% w y se utilizó TMS como referencia para asignación de la escala (el  $\text{CDCl}_3$ , D: 99% utilizado para la obtención del espectro de  $^{13}\text{C}$  contenía  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  utilizado como relajante a una concentración de 0,05M). Los espectros se obtuvieron en un espectrómetro Bruker Avance III, de 400MHz Ultrashield. En los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  se utilizaron pulsos de  $30^\circ$  (Bruker, zg30 pulse sequence, 9.6 $\mu\text{s}$ ), un ancho espectral de 49000 Hz y tiempo entre pulsos de 2 segundos, y para las muestras de  $^{13}\text{C}$  RMN el ancho espectral fue de 224000 Hz, con un tiempo entre pulsos de 20 segundos. Finalmente, se realizaron los procesamientos de la FID (Free Induction Decay) utilizando el programa MestreNova; la fase y la línea base de los espectros fueron ajustados manualmente.

### 2.4.2 DRX

Las muestras de asfaltenos se maceraron en un mortero de ágata y se adicionaron en un portamuestras de polimetilmetracrilato (PMMA) mediante la técnica de llenado frontal.

Los difractogramas de las muestras de asfaltenos fueron tomados en un difractómetro marca BRUKER, modelo D8 ADVANCE, con geometría Da Vinci y un detector Lineal (LynxEye); rendija de Divergencia de 0.6mm, rendijas Soller Primario y secundario de  $2.5^\circ$ , muestreo de  $0.01526^\circ$  2-theta, el rango de Medición de  $5-90^\circ$  2-theta, radiación  $\text{CuK}\alpha 1$  a 40 (kV), 30 (mA) filtro de Níquel de 0.02 mm, con un tipo de barrido a pasos y un tiempo de muestreo de 0.5 segundos. Utilizando el software Microcal Origin 9.0 se realizó

el análisis de datos, la corrección de la línea base y la deconvolución de las bandas. Con los datos obtenidos y utilizando las ecuaciones reportadas por Shirokoff et. al. [62] y Yen et. al. [49] se calcularon los parámetros promedios para cada una de las muestras.

### **2.4.3 IR**

Los espectros de los asfaltenos y sus fracciones fueron tomados BRUKER TENSOR-270 FT-IR, rango espectral desde 370 hasta 7500  $\text{cm}^{-1}$ . Para el análisis se usó una celda de muestra Bruker ATR A225 equipada con un cristal de diamante y de área cuadrada de 2x2 mm y un rango espectral de cristal de 10000 a 10  $\text{cm}^{-1}$  que comprende el rango espectral del infrarrojo cercano al infrarrojo lejano. Este equipo se encuentra en la sede tecnológica UIS -Guatiguará. Finalmente, los espectros se analizaron con el programa GRAMS 32, con un rango espectral desde 500 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  para corrección de línea base y deconvolución de las bandas, obteniendo las diferentes flexiones y estiramientos de los grupos carboxílicos y alifáticos. El análisis de datos, corrección de la línea base y la deconvolución de las bandas de interés se llevaron a cabo en el software Microcal Origin 8.

### **2.4.4 Espectrometría de masas MALDI-TOF**

Se empleó el equipo UltrafleXtreme de Bruker que se encuentra en la sede tecnológica de Guatiguará en el Edificio de Investigaciones. Este equipo presenta características que permite llevar a cabo el proceso de análisis, entre ellas están una combinación de una velocidad real de 2 kHz en el modo TOF y de 1 kHz en el modo TOF/TOF , con un software de bioinformática Bruker que se adapta perfectamente a analizar y visualizar los picos de los espectros del crudo. Se determinó la masa promedio de cada una de las muestras de asfaltenos gracias a las intensidades y masas proporcionadas por cada uno de los espectros, para llevar a cabo el análisis se empleó energía laser al 50%, en modo reflectron y con un doble tiempo de vuelo.

Se determinó el peso molecular promedio de los asfaltenos del crudo y del depósito del pozo colorado 76. La masa molecular promedio fue calculada realizando corrección de la línea base, smoothing, selección de picos y deconvolución con el software Mmass 5.5. A

continuación, se integraron los datos de masa e intensidad proporcionados por el programa y se calculó la masa promedio y número de átomos promedio según las ecuaciones 1 y 2. [61]

**Masa promedio:**  $M_w = \sum I_i M_i^2 / \sum I_i \cdot M_i$       **Ecuación 1**

**Número de átomos promedio:**  $M_n = \sum I_i \cdot M_i / I_i$       **Ecuación 2**

Donde  $I_i$  y  $M_i$  son la intensidad y la masa respectivamente.

#### **2.4.5 Parámetros Moleculares Promedio-AMP's**

Por otro lado con los resultados de RMN y análisis elemental se logró determinar los respectivos Parámetros Moleculares Promedio -AMP's de los asfaltenos de las muestras de crudo y depósito del pozo Col-76. Los crudos del campo Colorado se clasificaron basados en la gravedad en livianos (31,1°API – 39,0°API ), debido a que el pozo Col-40 tiene 38,2 ° y el pozo Col-76 39° API.

Se describió la deficiencia de Hidrógeno Z como  $C_n H_{2n+Z} X$  donde X es cualquiera de los heteroátomos que acompaña la molécula a analizar, por otro lado la relación H/C se definió como la medida de la no parafinidad que existe en los asfaltenos y el número de insaturación o UN como el número de enlaces múltiples junto con anillos presentes que suministran cierta información sobre el compuesto, Un doble enlace tiene UN=1, un triple enlace UN=2.

En la literatura, se hace alusión a un Z=2 para las parafinas (decrece en dos unidades por cada doble enlace y cada anillo); además, que los dobles enlaces poseen un UN=1 y los enlaces triples un UN=2. Las ecuaciones propuestas para determinar estos términos se muestran a continuación:

- **Deficiencia de Hidrógeno**

$$z = H - 2n \quad \text{Ecuación 3}$$

- **Relación H/C**

$$H/C = \frac{\# \text{Hidrógenos promedio}}{\# \text{Carbonos promedio}} \quad \text{Ecuación 4}$$

- **Número de insaturación –UN**

$$UN = \frac{[(2a+2)-(b-d+e)]}{2} \quad \text{Ecuación 5}$$

Para el compuesto  $C_aH_bO_cN_dX_e$  donde (X = F, Cl, Br, I)

- **Número de insaturaciones (no aromáticas). Ej : C=C**

$$IP = \frac{C_{al(1)} - C_{al}}{2} \quad \text{Ecuación 6}$$

#### 2.4.6. Análisis Elemental

El análisis elemental de las muestras de asfaltenos fueron realizadas en la Universidad Nacional de Colombia-Bogota utilizando un equipo THERMO SCIENTIFIC Flash 2000series CHNS/O Analyser. El análisis consiste en realizar la oxidación completa de los componentes de la muestra a gases simple ( $CO_2$ ,  $H_2O$  y  $N_2$ ). La cuantificación se efectúa por cromatografía en el mismo equipo. Las temperaturas de oxidación y reducción son 950 y 640 °C respectivamente

### 2.5 DETERMINACIÓN DE LA INFLUENCIA DE LOS ASFALTENOS EN LA PRECIPITACIÓN DE PARAFINAS

#### 2.5.1 Contaminación de los Maltenos

A cuatro muestras de 20 g de maltenos del crudo (obtenidos después de la extracción de los asfaltenos) fueron agregadas por separado 10 concentraciones de cada una de las fracciones del asfalteno (TOL1, TOL2, DCL1, DCL2). A cada muestra de maltenos contaminada las fracciones de asfaltenos se le midió su punto de fluidez.

El criterio escogido para saber cuántos gramos adicionar a los 20 g de maltenos fue el de preparar una solución que al finalizar la contaminación tuviese el mismo porcentaje de los asfaltenos en el crudo (0.085% p/p). Según los cálculos realizados la cantidad de cada una de las fracciones que se agregó a los 20 g de maltenos fue de 17 mg.

Estos 17 mg fueron adicionados a los maltenos, desde 10% al 100% hasta completar el porcentaje de asfaltenos en el crudo. Los maltenos contaminados fueron puestos en agitación durante un periodo de 18 horas  $\pm$  30 minutos a 60°C y dejados en reposo durante 24 horas, una vez finalizado este tiempo se midió el punto de fluidez.

### **2.5.2 Punto de Fluidez**

El procedimiento para determinar el punto de fluidez se llevó a cabo según la norma ASTM D97-11. [59]

La muestra se añadió a un recipiente de vidrio transparente, el cual se sometió a un enfriamiento gradual cada 3°C, seguido de una inclinación lo suficiente para determinar si no había un movimiento en la muestra, de lo contrario se debía continuar con el enfriamiento otros 3°C. La prueba final se logró cuando la muestra no presentó movimiento con una inclinación de 90° en un lapso de tiempo de cinco segundos, pero según la norma, se registró la temperatura medida en la prueba anterior, es decir se debió descontar 3°C. Con los resultados se construyó en una gráfica de temperatura de punto de fluidez en función de la concentración de asfaltenos, las cuatro curvas de las fracciones de asfaltenos.

### 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

#### 3.1 Extracción de los asfaltenos de la muestra de crudo

##### 3.1.1 Pozo COL-40

Los resultados de obtención de asfaltenos del crudo y de los depósitos de este pozo se presentan en la Tabla 3. Debido al bajo contenido de asfaltenos encontrados tanto en el crudo como es los depósitos, solo se realizó la caracterización por espectroscopia RMN (Protones y Carbono 13), DRX e IR.

**Tabla 3.** Resultados de obtención de asfaltenos en las muestras del pozo colorado 40.

MUESTRAS	% ASF
CRUDO COL 40	0.075
DEPÓSITO TUBERÍA DE PRODUCCIÓN	1.96
DEPOSITO 0-90 ft	0.25
DEPOSITO DE 800-1000 ft	0.263

El crudo en estudio es liviano y presenta un bajo contenido de asfaltenos, esto coincide con lo reportado en la literatura, donde los crudos livianos contienen proporciones mucho más bajas de asfaltenos que los crudos pesados, los cuales pueden tener un contenido de asfaltenos del 20%. [60]

##### 3.1.2 Pozo Col-76

Los resultados de obtención de asfaltenos del crudo y del depósito de este pozo son los registrados en la Tabla 4.

**Tabla 4.** Resultados De obtención de asfaltenos en las muestras del pozo colorado 76.

MUESTRAS	% ASF
CRUDO COL 76	0.085
DEPÓSITO COL-76	1.08

Debido a que de este pozo se obtuvo una cantidad de muestra considerable se logró determinar además de los espectros realizar el fraccionamiento de los asfaltenos y determinar su efecto en el punto de fluidez de cada una de las muestra partiendo de los maltenos hasta reconstruir el crudo al agregar diferentes concentraciones de cada una de las fracciones.

### 3.1.3. Comparación del contenido de asfaltenos en campo colorado con la literatura.

Algunos datos de gravedad API y contenido de asfaltenos reportados por la literatura de diferentes crudos en el mundo se reportan Tabla 5, donde se observa que los crudos con gravedades similares a los del crudo de los pozos Colorado, presentan bajo contenido de asfaltenos. [65]

**Tabla 5.** °API y contenido de asfaltenos en crudos de varios países.

CRUDO	°API	Asfaltenos % en peso
Col-40	39	0.075
Col-76	38.2	0.085
<b>VENEZUELA</b>		
-Hamaca	9	23.1
-Cerro negro	8.9	10.1
-Boscan	10.1	15.5
-Bachaquero	12.4	8.8
<b>CANADA</b>		
-Athabasca	5.9	11.4
-Cold lake	10	10.8

<b>IRAK</b> -Qayarah	15.3	13.5
<b>MEXICO</b> -Maya	22	11.32
-Istmo	33	3.06
-Olmeca	39	1.31

### 3.2 Caracterización estructural de los asfaltenos obtenidos de los crudos y los depósitos del pozo colorado 40 y 76.

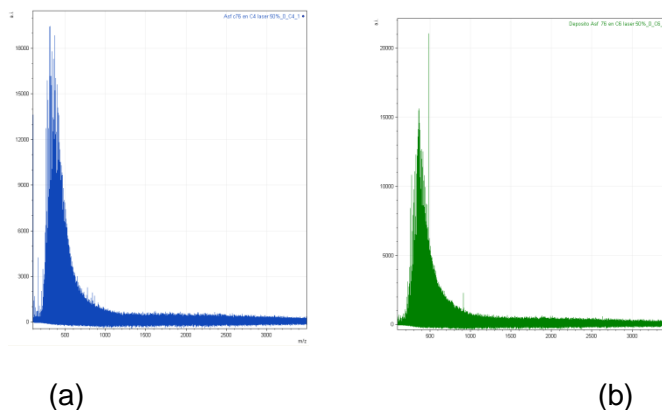
Para los asfaltenos y sus fracciones se utilizaron técnicas de espectroscopia no destructivas como MALDI, IR, DRX y RMN, técnicas que son las más utilizadas para los estudios sobre la estructura química de los asfaltenos.

#### 3.2.1. Determinación de peso molecular promedio utilizando espectrometría de masas MALDI-TOF Col-76.

Las masas promedio de los asfaltenos tanto del depósito como del crudo Col-76 se calcularon por medio de la fórmula  $M_w$  (Ecuación 1) ya que era difícil seguir los cambios de distribución de peso molecular debido a la formación de clústeres que dificultaban el análisis, y el número de átomos promedio se calculó gracias a  $M_n$  (Ecuación 2). Finalmente, gracias a la lista de los picos que comprendía cada espectro se obtuvo una masa molecular promedio para el crudo y el depósito. La Figura 13 muestra los espectros de masas del crudo y del depósito del pozo colorado 76. Los resultados obtenidos se reportan en la Tabla 6.

**Tabla 6.** Masa molecular promedio de los asfaltenos en las muestras del pozo Col-76.

MUESTRAS	$M_w$ (g/mol)
CRUDO COL 76	674
DEPOSITO COL-76	586



**Figura 13.** Espectros de masas MALDI-TOF de los asfaltenos (a) crudo colorado 76 (b) depósito colorado 76.

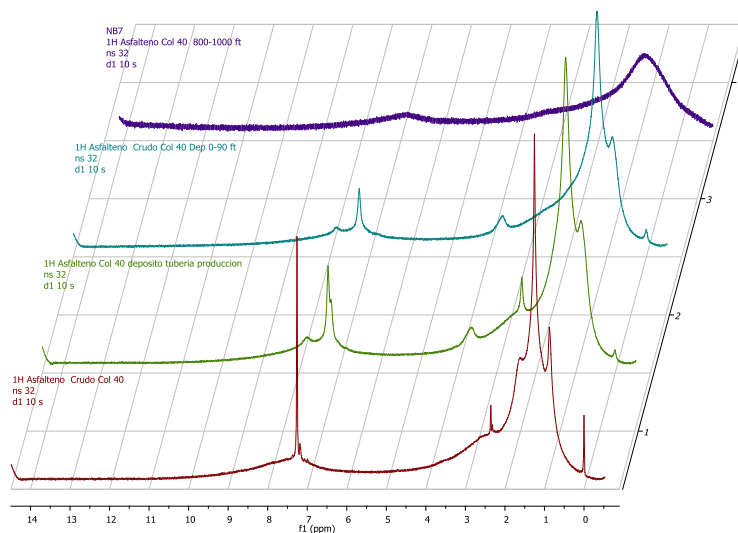
La diferencia del peso molecular promedio entre el crudo y el depósito puede significar que el tamaño de la estructura que poseen los asfaltenos del crudo es más grande y que contiene mayor cantidad de carbonos e hidrógenos y heteroátomos.

### 3.2.2 RMN $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}$

Para mayor precisión los espectros fueron normalizados e integrados cinco veces, obteniendo un promedio y una desviación estándar que solo se consideraba favorable cuando se obtenía un porcentaje menor del 0,1% y del 1% para  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  respectivamente.

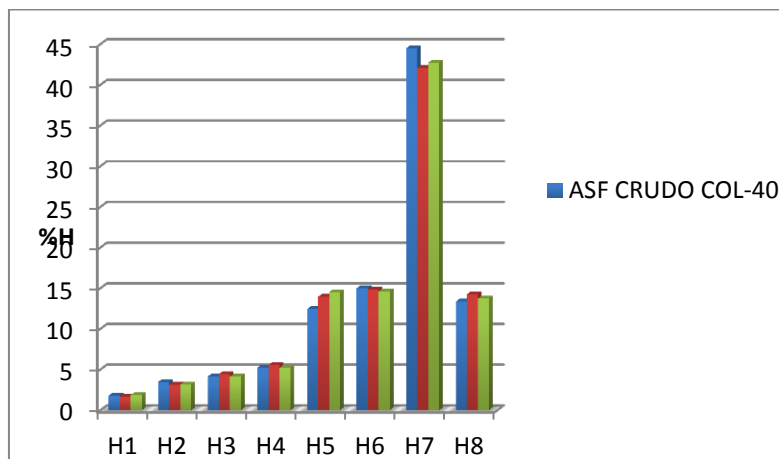
#### 3.2.2.1 Pozo Col-40: Crudo y Depósitos

Se utilizó la asignación de la Tabla 1 para estudiar estructuralmente los asfaltenos por RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ . En la Figura 14 se muestran los espectros de  $^1\text{H}$  de los asfaltenos del crudo Col-40 y los depósitos de 0-90 ft , 800-1000 ft y de tubería de producción. De los asfaltenos del depósito de 800-1000 ft no fue posible realizar el análisis de  $^1\text{H}$  debido a un ensanchamiento de las bandas que representan un rápido relajamiento de los protones por la presencia de átomos paramagnéticos. Esto se presenta debido a su relajación transversal o espín-espín en donde existe un decaimiento por parte de la componente transversal de la magnetización ( $M_{xy}$ ) relacionada con el “desfase de los espines en el plano xy”. Este tipo de relajación presenta un tiempo característico  $T_2$  muy pequeño y se encuentra ampliamente relacionada con el ancho de línea de la señal de RMN.



**Figura 14.** Espectros  $^1\text{H}$  Asfaltenos Col-40

En la Gráfica 1 se muestran el % Hidrógeno de los asfaltenos analizados del crudo y los depósitos del pozo Col-40.



**Gráfica 1.** % Hidrógeno (por RMN- $^1\text{H}$ ) de los ASF del pozo Col-40.

Comparando las áreas de integración en las muestras de asfaltenos (ver Tabla 7), la mayor diferencia entre las áreas de integración H1 hasta H8 de los asfaltenos del crudo y de los depósitos a diferentes profundidades del pozo colorado 40 analizados se encuentran en el área H7 que presenta un porcentaje de 2.44% entre el asfalteno extraído del crudo y el depósito de tubería de producción y de 1.76% entre el asfalteno del crudo y el asfaltenos del depósito de 0-90 ft.

**Tabla 7.** Porcentaje total de hidrógenos de los asfaltenos del crudo y depósitos Col-40.

Tipo de H	ppm	Termino	ASF CRUDO COL-40	ASFCOL40-Dep Tubería de Producción	ASF COL40 Dep 0-90 ft	%Dif:Crudo y Dep Tubería de Producción	%Dif:crudo y Dep 0-90 ft
H <sub>ar</sub>	9.0-12.0	H1	1.79	1.70	1.86	0.09	0.06
	9.0-8.0	H2	3.49	3.15	3.15	0.34	0.33
	8.0-7.35	H3	4.15	4.45	4.13	0.30	0.02
	7.2-6.0	H4	5.26	5.54	5.23	0.28	0.31
H <sub>al</sub>	6.0-3.0	H5	12.43	13.95	14.53	1.52	2.10
	3.0-2.0	H6	15.01	14.88	14.64	0.13	0.37
	2.0-1.0	H7	44.51	42.07	42.74	2.44	1.76
	1.0-0.5	H8	13.36	14.26	13.72	0.90	0.36

El resultado obtenido de %H del área H7 indica que el asfalteno del crudo Col-40 comparado con los asfaltenos de los dos depósitos presenta en su estructura mayor cantidad de hidrógenos parafínicos en posición  $\beta$  a sistemas aromáticos lo que podría representar una mayor longitud de las cadenas alifáticas. Comparando los resultados de esta área H7 en los tres asfaltenos el orden sería:

H parafínicos en posición  $\beta$ : Asf Crudo > Asf deposito 0-90 ft > Asf tubería de producción.

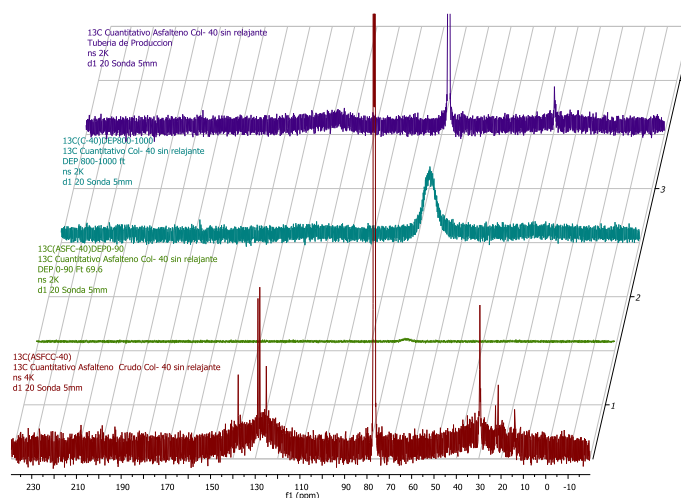
Comparando las áreas de integración de los asfaltenos del crudo vs. asfaltenos del depósito de tubería de producción y los asfaltenos del crudo vs. asfaltenos del depósito tubería de producción en el área H5 también se aprecia una diferencia de 1.50% y 2.10% respectivamente. Esta cantidad de %H presentes en esta área H5 para los tres asfaltenos analizados indican que en el depósito de 0-90 ft es donde más se presentan hidrógenos parafínicos y nafténicos tipo CH, CH<sub>2</sub> y CH<sub>3</sub>, unidos a sistemas aromáticos en posición  $\alpha$ , y otros grupos que pueden aparecer en esta región como -OH y -SH

**Tabla 8.** Porcentaje total de hidrógenos de la fracción alifática y aromática del crudo Col-40, del depósito tubería de producción y depósito de 0-90 ft.

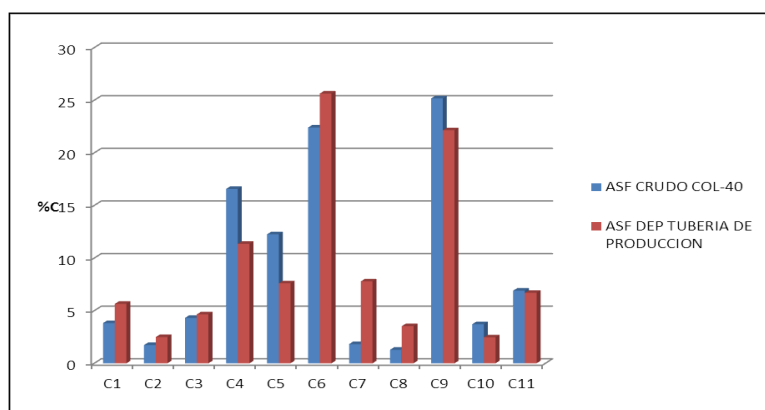
% Total	Crudo (%p/p)	Depósito Tubería producción (%p/p)	Depósito 0-90 ft (%p/p)
<b>Hidrógenos Aromáticos</b>	7.64	7.60	7.28
<b>Hidrógenos Alifáticos</b>	85.31	85.16	85.63
<b>Hidrógenos Vinílicos</b>	1.79	1.70	1.86
<b>Hidrógenos Carboxílicos y aldehídicos</b>	5.26	5.54	5.23

De la Tabla 8 se puede determinar que del 100% de los protones tanto en los asfaltenos del crudo como los de los depósitos, poseen mayor porcentaje de hidrógenos alifáticos que hidrógenos aromáticos, siendo el depósito de 0-90 ft el de mayor contenido. Además, se presentan porcentajes similares de hidrógenos vinílicos y un porcentaje mayor de hidrógenos carboxílicos y aldehídicos en el depósito de tubería de producción.

En la Figura 15 se pueden observar los espectros  $^{13}\text{C}$  de las muestras de asfaltenos del crudo y de los diferentes depósitos a las diferentes profundidades del pozo 40. Los asfaltenos del depósito de 0-90 ft y de 800-1000 ft presentaron un comportamiento similar a los resultados obtenidos en  $^1\text{H}$  ya que tampoco pudieron ser analizados debido a que presentaron una relajación transversal o espín-espín.



**Figura 15.** Espectros  $^{13}\text{C}$  Asfaltenos Col-40



**Gráfica 2.** % Carbono (por RMN-<sup>13</sup>C) de los ASF del pozo Col-40.

De las dos muestras que fueron posibles analizar correspondientes a los asfaltenos del crudo y los del depósito de tubería de producción Col-40 muestran una diferencia representativa mayor al 1% en varias de las áreas de integración (Gráfica 2). En la Tabla 9.

**Tabla 9** se presenta el porcentaje de diferencia en las áreas de integración analizadas.

**Tabla 9.** Porcentaje de diferencia en las áreas de integración analizadas del crudo Col-40 y del depósito tubería de producción Col-40.

ÁREA	Grupo Químico	TERMINO	% CRUDO	% DEPOSITO	%DIFERENCIA
190-220	$C_{Ald} + C_{Cet}$	C1	3.82	5.65	1.82
178-190	$C_{Qui}$	C2	1.73	2.49	0.76
160-178	$C_{Car}$	C3	4.32	4.65	0.33
137-160	$C_{Ar-Sat}$	C4	16.57	11.35	5.21
129,2-137	$C_{Ar-CH_3}^{\alpha} + C_{Ar}^{AA}$	C5	12.26	7.60	4.66
78-129,2	$C_{Ar-H} + C_{Ar}^{AAA} + C_{Ole}$	C6	22.41	25.63	3.23
60-76	$C_{Par}^{\alpha-OH}$	C7	1.83	7.78	5.96
50-60	$C_{Par-CH} + C_{Par}$	C8	1.29	3.53	2.24
21,5-50	$C_{Par-CH_2} + C_{Par-CH} + C_{Nap-CH_2} + C_{Nap-CH}$	C9	25.17	22.15	3.02

18,5-21,5	$C_{Par-CH_3}^{a-Ar}$	C10	3.71	2.47	1.24
3-18,5	$C_{Par-CH_3}$	C11	6.90	6.69	0.21

Las áreas de integración presentan una gran diferencia en C7 y C4 con un valor de 5.96% y 5.21% respectivamente. Con estos datos se puede concluir que con respecto al área C4 los asfaltenos del crudo son los que presentan mayor cantidad de carbonos aromáticos no protonados en su estructura y con respecto a los valores obtenidos para el área C7 el asfalteno del depósito de tubería de producción es el que presenta en su estructura mayor cantidad de carbonos nafténicos y parafínicos alfa a -OH.

A diferencia de los resultados obtenidos en  $^1H$  los porcentajes de los  $^{13}C$  no muestran una clara diferencia entre las áreas aromáticas y alifáticas. En la Tabla 10 se observa los porcentajes de carbonos de los asfaltenos del crudo y del depósito de tubería de producción que pudieron ser analizados del Pozo 40.

Los asfaltenos del crudo son los que presentan mayor contenido de  $\%C_{ar}$  y los del depósito de tubería de producción los que presentan mayor contenido de  $\%C_{par}$ .

**Tabla 10.** Porcentajes de Carbono de los asfaltenos del pozo Col-40.

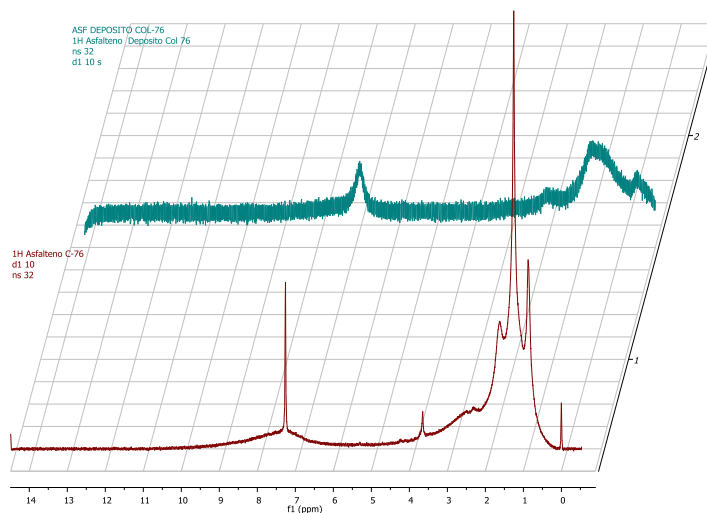
ASF	$\%C_{ar}$	$\%C_{al}$		$\%C_{car}$	$\%C_{ald+cet}$	$\%C_{qui}$
		$\%C_{par}$	$\%C_{naf}$			
Crudo	51.23	27	11.90	4.32	3.82	1.73
Dep. Tubería de Producción	44.59	29.93	12.69	4.65	5.65	2.49

ASF: Asfalteno,  $\%C_{ar}$ : Porcentaje de carbonos aromáticos,  $\%C_{naf}$ : porcentaje de carbonos nafténicos,  $\%C_{par}$ : porcentaje de carbonos parafínicos,  $\%C_{car}$ : porcentaje de carbonos carboxílicos,  $\%C_{ald+cet}$ : porcentaje de carbonos aldehídicos y cetónicos,  $\%C_{qui}$ : porcentaje de carbonos quinolínicos.

La relación  $CH_2/CH_3$  calculada por RMN- $^{13}C$  para el crudo y el depósito tubería de producción es de 2,66 y 3,65 respectivamente.

### 3.2.2.2 Pozo Col-76: Crudo y Depósito

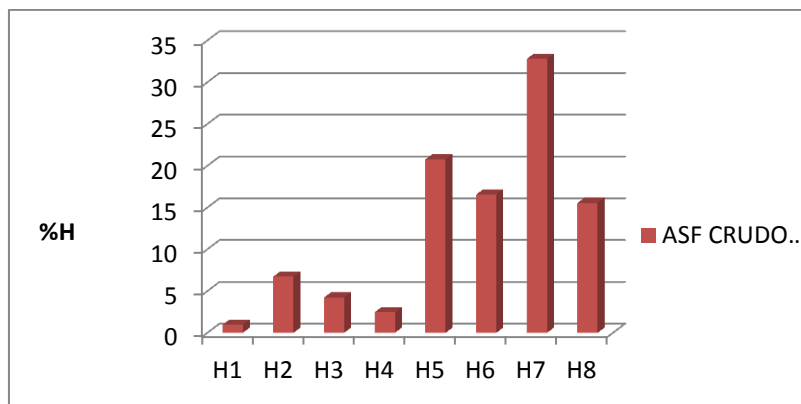
En la Figura 16 se muestran los espectros  $^1\text{H}$  de los asfaltenos del crudo y del depósito Col-76. Del espectro obtenido del asfalteno del depósito Col-76 no fue posible realizar el análisis de  $^1\text{H}$  debido a que nuevamente se presentó un ensanchamiento de las bandas que representan un rápido relajamiento de los protones por la presencia de átomos paramagnéticos.



**Figura 16.** Espectros  $^1\text{H}$  Asfaltenos Col-76

En la Gráfica 3 se muestran el % Hidrógeno de los asfaltenos analizados del crudo Col-76. Se puede observar que el área que presenta una mayor cantidad de %H es la de H7 la cual comprende los hidrógenos parafínicos  $\beta$  a sistemas aromáticos y con terminación alquilo. La siguiente área con mayor cantidad en porcentaje de protones es el área H5 donde se encuentran los hidrógenos parafínicos y nafténicos tipo  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_3$ , unidos a sistemas aromáticos en posición  $\alpha$ , otros grupos que pueden aparecer en esta región son  $-\text{OH}$  y  $-\text{SH}$ .

Las áreas H6 y H8 se encuentran en proporciones similares, estas áreas de integración son las que comprenden los hidrógenos nafténicos, tipo  $\text{CH}_2$ ,  $\beta$  a sistemas aromáticos y los Hidrógenos parafínicos tipo  $\text{CH}_3$ , y  $\gamma$  a los sistemas aromáticos respectivamente.



**Gráfica 3.** % Hidrógeno (por RMN-<sup>1</sup>H) de los ASF del crudo Col-76.

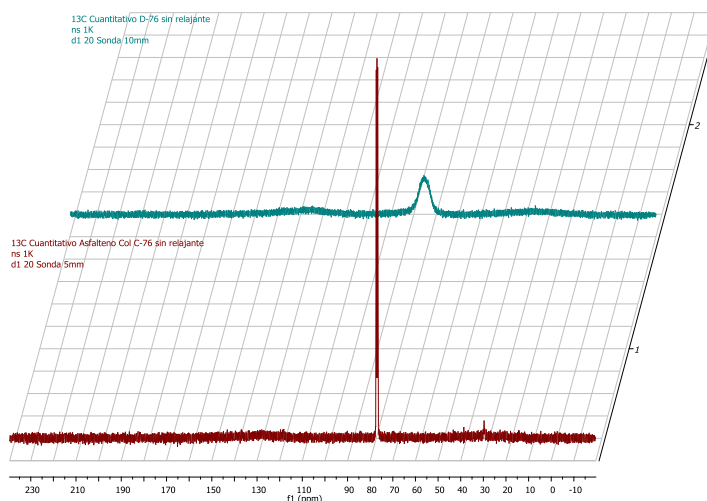
Se puede observar una gran diferencia entre las cantidades de %H entre las áreas de la parte parafínica y aromática (74,7%) determinando que se encuentra en mayor proporción protones alifáticos. (Tabla 11)

**Tabla 11.** Porcentaje total de hidrógenos del crudo Col-76

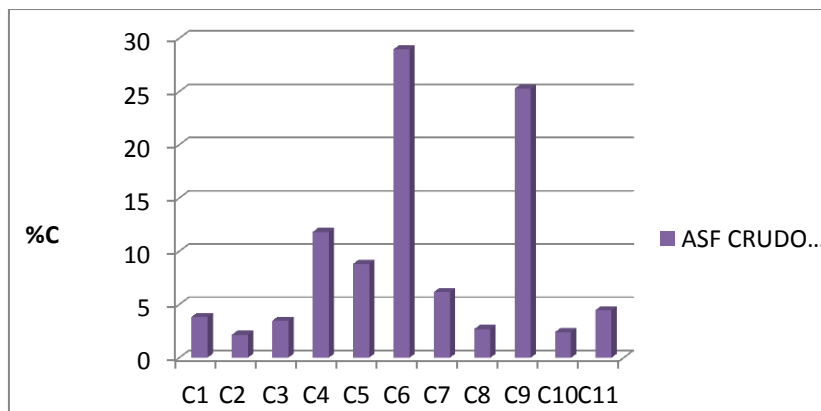
% Total	Crudo (%)
<b>Hidrógenos Aromáticos</b>	10.95
<b>Hidrógenos Alifáticos</b>	85.62
<b>Hidrógenos Vinílicos</b>	2.46
<b>Hidrógenos Carboxílicos y aldehídicos</b>	0.97

En la Figura 17 se puede observar los espectros <sup>13</sup>C de las muestras de asfaltenos del crudo y del depósito Col-76.

Los espectros obtenidos de <sup>13</sup>C de los asfaltenos del crudo y del depósito del pozo Col-76 siguieron la misma tendencia de los resultados de los espectros de <sup>1</sup>H ya que no fue posible realizar un análisis de los asfaltenos del depósito debido a que también presentó un ensanchamiento de las bandas que representan un rápido relajamiento de los carbonos por la presencia de núcleos paramagnéticos.



**Figura 17.** Espectros  $^{13}\text{C}$  Asfaltenos Col-76



**Gráfica 4.** % Carbono (por RMN- $^{13}\text{C}$ ) del asfalto del crudo Col-76.

El mayor %C (Gráfica 4) se presenta en el área de integración C6 donde se encuentran los carbonos aromáticos protonados y oleofínicos alquílicos y carbonos aromáticos con cabeza de puente de tres anillos aromáticos (carbonos aromáticos pericondensados), seguida por el área de integración C9 donde se encuentran los carbonos parafínicos y nafténicos de tipo  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_3$  y los carbonos metileno en posición alfa a dos anillos aromáticos. En la Tabla 12 se puede observar el porcentaje de carbonos del crudo Col-76.

**Tabla 12.** Porcentajes de Carbono de los asfaltenos del Crudo pozo Col-76.

ASF	n	%C <sub>ar</sub>	%C <sub>al</sub>		%C <sub>car</sub>	%C <sub>ald+cet</sub>	%C <sub>qui</sub>
			%C <sub>par</sub>	%C <sub>naf</sub>			
Crudo	2.04	49.57	31.42	9.55	3.47	3.83	2.15

ASF: Asfalteno, n: número y longitud de cadenas alquílicas, %C<sub>ar</sub>: Porcentaje de carbonos aromáticos, %C<sub>naf</sub>: porcentaje de carbonos nafténicos, %C<sub>par</sub>: porcentaje de carbonos parafínicos, %C<sub>car</sub>: porcentaje de carbonos carboxílicos, %C<sub>ald+cet</sub>: porcentaje de carbonos aldehídicos y cetónicos, %C<sub>qui</sub>: porcentaje de carbonos quinolínicos.

La relación CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub> para el asfalteno del crudo del pozo Col-76 es 4,97.

### 3.2.2.3 Comparación por RMN - <sup>13</sup>C con la literatura.

Durand et. al [25] reportan los porcentajes de carbonos alifáticos y aromáticos de asfaltenos para crudos de diferentes lugares del mundo, como Buzurgan crudo de Medio Oriente, Maya crudo de México y Athabasca crudo de Canadá, estos se compararon con los asfaltenos de los pozos en estudio como se observa en la Tabla 13.

**Tabla 13.** Comparación por RMN-<sup>13</sup>C de asfaltenos en estudio con los asfaltenos reportados en la literatura.

ASF	RMN- <sup>13</sup> C		C <sub>al</sub> /C <sub>ar</sub>
	% Carbonos Alifáticos	% Carbonos Aromáticos	
Crudo Col-40	38.9	61.1	0.64
Deposito Tubería de Producción Col-40	42.6	57.4	0.74
Crudo Col-76	41.0	59.0	0.69
*Buzurgan	46.8	53.2	0.88
*Maya	44.7	55.3	0.81
*Athabasca	49.8	50.2	0.99

El rango de carbonos aromáticos y alifáticos para cada uno de los asfaltenos no varía de forma muy notable, ya que todos se encuentran dentro del mismo rango, sin embargo los asfaltenos del crudo Col-40 presenta un porcentaje menor de 38,9% de carbonos

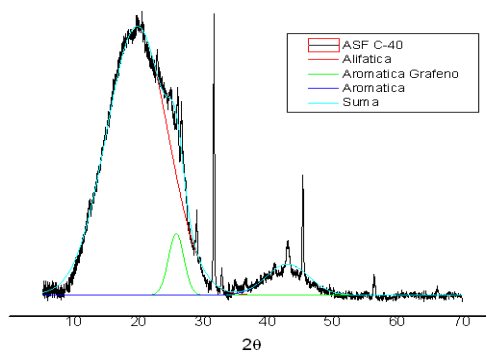
alifáticos y 51,2% de carbonos aromáticos, valores que distan un poco con los reportados en la literatura y con los valores obtenidos de las demás muestras de asfaltenos de campo colorado. La relación de  $C_{al}/C_{ar}$  es mayor en los asfaltenos el crudo de Athabasca esto puede deberse a que su diferencia de carbonos aromáticos y alifáticos es de tan solo 0,4.

Los asfaltenos precipitados por una disminución de la presión dentro del pozo son diferentes a aquellos aislados del crudo mediante solventes, [66] estudios han demostrado que los asfaltenos encontrados en depósitos sólidos son más aromáticos, de mayor peso molecular y de mayor polaridad que los asfaltenos provenientes del crudo en contacto con el depósito, resultados que se contradicen con lo encontrado en el pozo Col-76 donde se encontró que los asfaltenos del crudo tiene un mayor peso molecular que los asfaltenos del depósito. En este sentido los resultados de RMN- $^{13}C$  que proporcionan información cuantitativa de la distribución de carbonos no fue posible analizarlos debido al relajamiento del espectro de la muestra de asfalto del depósito del pozo Col-76.

### 3.2.3 DRX

#### 3.2.3.1 Pozo Col-40: Crudo y Depósitos

En la Figura 18 se observa el difractograma de la muestra de asfaltenos del crudo Col-40. Los resultados obtenidos mediante de los parámetros calculados por difracción de rayos X de esta muestra se muestran en la Tabla 14.

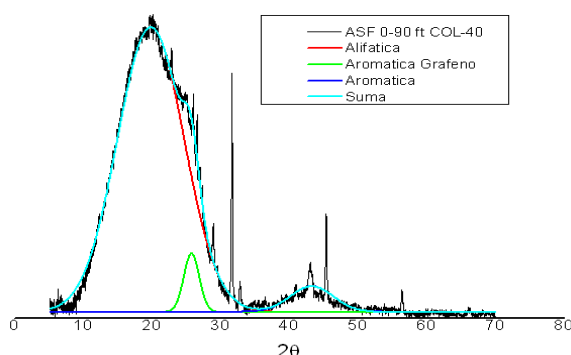


**Figura 18.** Difractograma muestra de asfalto del Crudo Colorado pozo 40.

**Tabla 14.** Parámetros calculados por DRX Crudo Colorado pozo 40.

Parámetros de aromaticidad y cristalinidad	Símbolo	Formula	Valor
Factor de aromaticidad	fa	$A_{\text{grafeno}}/(A_{\text{grafeno}}+A_{\text{v}})$	0.054
Distancia entra las láminas aromáticas (máximo del grafeno)	dm, Å	$\lambda/(2\sin\theta)$	3.45
Distancia entra las porciones saturadas	dy, Å	$5\lambda/(8\sin\theta)$	5.60
Diámetro promedio de las láminas aromáticas	La, Å	$0,92/B_{1/2}$	21.43
Altura promedio de la pila de láminas aromáticas	Lc, Å	$0,45/B_{1/2}$	28.39
Número de hojas aromáticas en un "cluster"	M	$(Lc/dm)+1$	9.2

En la Figura 19 se observa el difractograma de la muestra de asfaltenos del depósito de 0-90 ft Col-40. Los resultados obtenidos mediante el cálculo de los parámetros de mediciones de rayos X de esta muestra se resumen en la Tabla 15.



**Figura 19.** Difractograma muestra de asfalteno del Depósito de 0-90 ft Col-40.

**Tabla 15.** Parámetros calculados por DRX Depósito 0-90 ft Col-40.

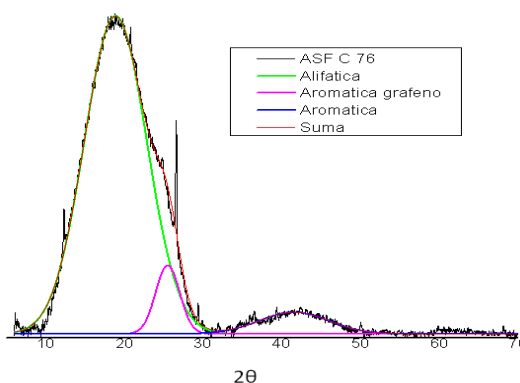
Parámetros de aromaticidad y cristalinidad	Símbolo	Formula	Valor
Factor de aromaticidad	fa	$A_{\text{grafeno}}/(A_{\text{grafeno}}+A_{\text{v}})$	0.045
Distancia entra las láminas aromáticas (máximo del grafeno)	dm, Å	$\lambda/(2\sin\theta)$	3.45
Distancia entra las porciones saturadas	dy, Å	$5\lambda/(8\sin\theta)$	5.58
Diámetro promedio de las láminas aromáticas	La, Å	$0,92/B_{1/2}$	22.16
Altura promedio de la pila de láminas aromáticas	Lc, Å	$0,45/B_{1/2}$	29.97
Número de hojas aromáticas en un "cluster"	M	$(Lc/dm)+1$	9,68

De los depósitos de 800-1000 ft y tubería de producción no fue posible realizar un análisis y una deconvolución de los datos para calcular los parámetros promedio debido a que las muestras no arrojaron buenos resultados por esta técnica (ver Anexo 1).

En el factor de aromaticidad es donde se puede apreciar una diferencia entre los dos asfaltenos analizados observándose que este valor es mayor para el asfalteno obtenido del crudo (0,054) que para el asfalteno obtenido del depósito 0-90 ft (0,045)

### 3.2.3.2 Pozo Col-76: Crudo y Depósito

En la Figura 20 se observa el difractograma de la muestra de asfaltenos del crudo Col-76. Los resultados obtenidos mediante de los parámetros calculados por difracción de rayos X de esta muestra se muestran en la Tabla 16.



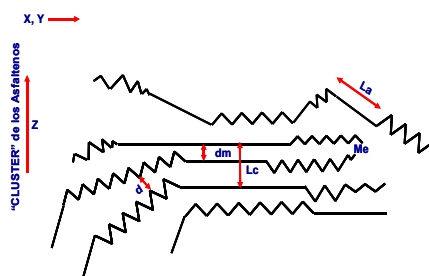
**Figura 20.** Difractograma muestra ASF Crudo Col-76

**Tabla 16.** Parámetros calculados por DRX para los asfaltenos del crudo Col-76

Parámetros de aromaticidad y cristalinidad	Símbolo	Formula	Valor
Factor de aromaticidad	fa	$A_{\text{grafeno}}/(A_{\text{grafeno}}+A_{\text{v}})$	0.08
Distancia entra las láminas aromáticas (máximo del grafeno)	dm, Å	$\lambda/(2\sin\theta)$	3.49
Distancia entra las porciones saturadas	dy, Å	$5\lambda/(8\sin\theta)$	5.87
Diámetro promedio de las láminas aromáticas	La, Å	$0,92/B_{1/2}$	15.48
Altura promedio de la pila de láminas aromáticas	Lc, Å	$0,45/B_{1/2}$	22.07
Número de hojas aromáticas en un "cluster"	M	$(Lc/dm)+1$	7.32

Del depósito Col-76 no fue posible realizar un análisis y una deconvolución de los datos para calcular los parámetros promedio debido a que las muestras no arrojaron buenos resultados por esta técnica (ver Anexo 2), por lo que no se pudo realizar una comparación entre el crudo y el depósito.

En la Figura 21 se puede observar los parámetros de aromaticidad y cristalinidad promedio que se calcularon por DRX a las muestras de asfaltenos del pozo 40 y 76.



**Figura 21.** Parámetros de aromaticidad y cristalinidad promedio calculados por DRX a las muestras de asfaltenos.

### 3.2.3.3 Comparación por Difracción de rayos X con la literatura

Yen [49] reportó algunos parámetros de aromaticidad y cristalinidad de asfaltenos de crudos de Medio Oriente; en la Tabla 17 se observa que los datos obtenidos por las muestras analizadas estuvieron en el rango reportados por los asfaltenos Arab.

**Tabla 17.** Comparación de los parámetros de aromaticidad y cristalinidad de asfaltenos en estudio junto con los reportados en la literatura por Yen.

ASF	Parámetros de Aromaticidad y Cristalinidad (Å)					
	Fa	dm	dy	La	Lc	M
Crudo Col-40	0.054	3.45	5.60	21.43	28.39	9.2
Depósito 0-90 ft Col-40	0.045	3.45	5.58	22.16	29.97	9.7
Crudo Col-76	0.08	3.49	5.87	15.5	22.07	7.3
*Arab Heavy	0.19	3.60	4.40	12.30	24.70	8.0
*Arab Medium	0.16	3.60	4.50	11.90	23.20	7.5
*Arab Light	0.19	3.60	4.40	13.0	24.00	7.7
*Arab Berri	0.2	3.60	4.50	13.0	22.70	7.4

El factor de aromaticidad de los asfaltenos en estudio fueron muy bajos en comparación con los reportados en la literatura ya que obtuvieron valores de 0,05 y 0,08 para los asfaltenos provenientes del pozo Col-40 y el asfalteno del pozo Col-76 respectivamente. Esta diferencia en el valor del factor de aromaticidad puede estar influenciado por el bajo peso molecular promedio obtenido de los asfaltenos del crudo y del depósito del Col-76.

Parámetros como el diámetro de la lámina aromática ( $L_a$ ), distancia de las porciones saturadas ( $d_y$ ), distancia entre las láminas aromáticas ( $d_m$ ) entre otras reportaron valores muy similares los unos de los otros.

### 3.2.4 IR

Las muestras de asfaltenos de los pozos Col-40 y Col-76 presentaron las señales características para estas muestras entre  $3400-3200\text{ cm}^{-1}$  representan el estiramiento de los grupos carboxílicos  $-OH$  y  $N-H$ , mientras que las señales a frecuencias entre  $1600-1500\text{ cm}^{-1}$  corresponden a la flexión  $N-H$  en grupos amida. Las señales de absorción a  $2917$  y  $2849\text{ cm}^{-1}$  corresponden al estiramiento de los grupos alifáticos metil y metileno, estos grupos también tienen bandas de absorción características aproximadamente a  $1375$  y  $1454\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. La presencia de algunas señales resueltas entre  $1000$  y  $500\text{ cm}^{-1}$ , corresponden a la flexión  $C-H$  fuera del plano en anillos aromáticos, es decir, anillos con sustituyentes alquilo. Las señales de absorción a  $1031$  y  $1161\text{ cm}^{-1}$  pueden corresponder al estiramiento  $C-O$  en la estructura oxiéster (ver Tabla 18).[63]

**Tabla 18.** Asignaciones IR

$\nu\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	Asignación
3400-3200	Estiramiento de los grupos carboxílicos – OH y N-H
1600-1500	Flexión N-H en grupos amida
2917 - 2849 1375 - 1454	Estiramiento de los grupos alifáticos metil y metileno
1000 y 500	Flexión C-H fuera del plano en anillos aromáticos
1031 y 1161	Estiramiento C-O

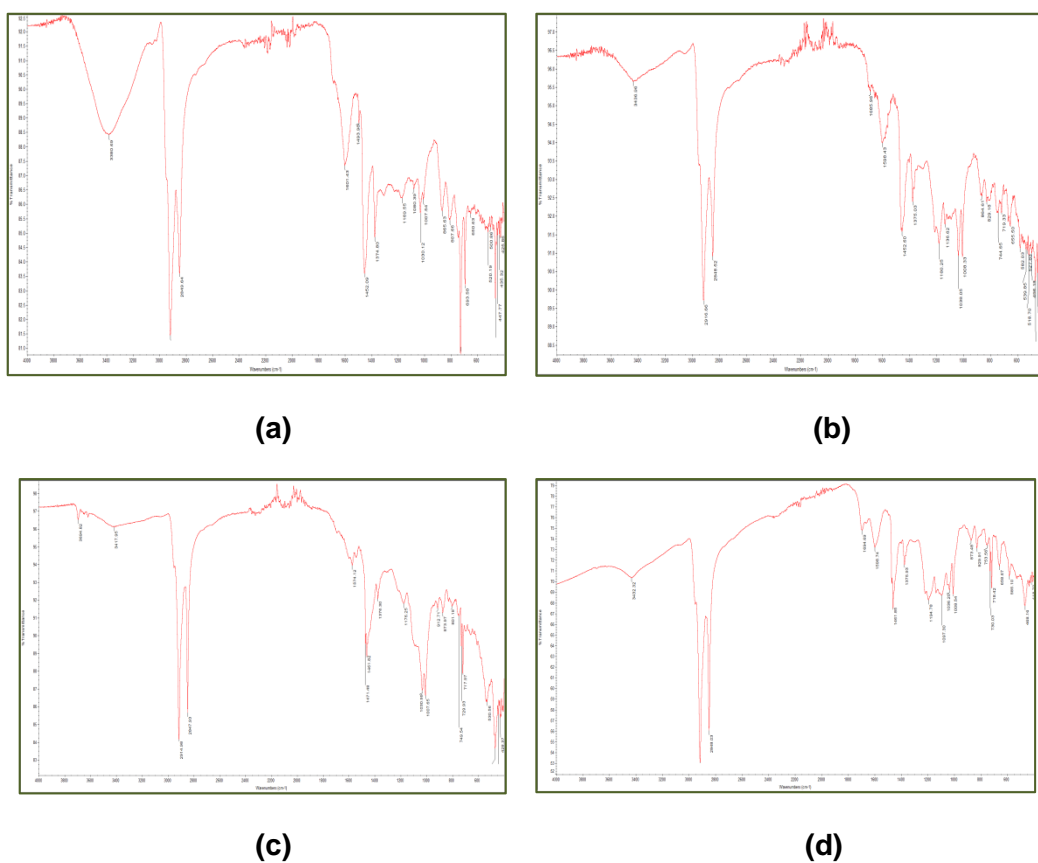
Además de conocer las señales de los grupos químicos, se calculó la relación lineal de las intensidades relativas de la vibración alcano ( $nCH_2/mCH_3$ ), metodología propuesta por Coelho [64] y la cual consiste en la deconvolución de los espectros en la región  $2924,5$

(Banda de estiramiento simétrico de CH<sub>2</sub>) y 2954,7 cm<sup>-1</sup> (Banda de estiramiento asimétrico de CH<sub>3</sub>) utilizando la Ecuación 7. Al realizar este proceso se obtuvo el área de cada una de ellas obteniendo la relación nCH<sub>2</sub>/mCH<sub>3</sub> para el crudo como para el depósito. La deconvolución se realizó con el software OriginPro 8, en el rango de 2500 a 3100cm<sup>-1</sup>.

$$nCH_2/mCH_3 = A_{(2924,5)}/A_{(2954,7)} \quad \text{Ecuación 7}$$

### 3.2.4.1 Pozo Col-40: Crudo y Depósitos

Los asfaltenos del crudo y de los depósitos del pozo Col-40 fueron caracterizados por espectroscopia infrarrojo (IR), en la Figura 22 se muestran los espectros IR con sus respectivos picos.

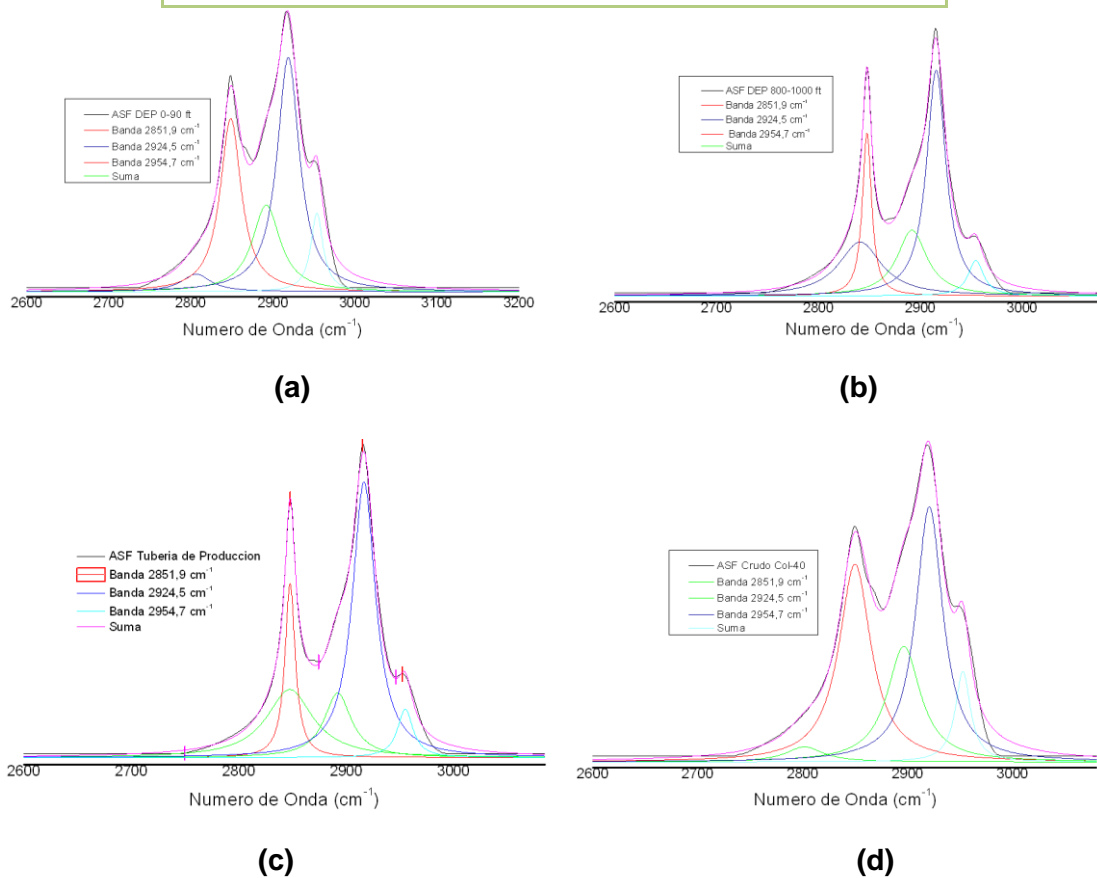


**Figura 22.** Espectro infrarrojo de asfaltenos del pozo Col-40 (a) crudo (b) Depósito 0-90 ft (c) Depósito 800-1000 ft (d) Depósito Tubería de Producción.

En la Tabla 19 se muestra los resultados de los cálculos utilizando la Ecuación 7 para las deconvoluciones realizadas a las muestras de asfaltenos del crudo y de los depósitos del pozo Col-40. La deconvolución del crudo y de los depósitos Col-40 se muestra en la Figura 23.

**Tabla 19.** Resultados Relación  $nCH_2/mCH_3$  Para los asfaltenos del Pozo Col-40.

Muestra	Relación $nCH_2/mCH_3$
Crudo	5.0
Depósito 0-90 ft	5.4
Depósito 800-1000 ft	7.9
Depósito Tubería de Producción	8.5

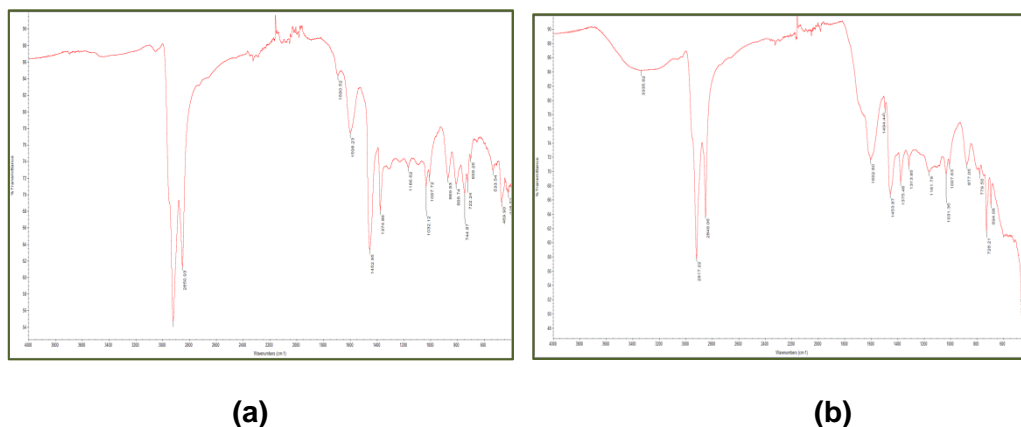


**Figura 23.** Deconvolución de los asfaltenos del pozo Col-40 (a) Depósito de 0-90 ft (b) Depósito de 800-1000 ft (c) Depósito Tubería de Producción (d) Crudo; para el cálculo de la relación  $nCH_2/mCH_3$ .

Se observa que la relación  $n\text{CH}_2/m\text{CH}_3$  es mayor para los depósitos que para el crudo del pozo Col-40; esto se puede a que en el depósito de tubería de producción se encuentran mayor cantidad de carbonos parafínicos y nafténicos de tipo  $\text{CH}_2$  que los que se encuentran en el crudo. Por otro lado, esta relación está estrechamente relacionada con la longitud de la cadena alquílica, por lo cual se concluye que la longitud de las cadenas es mayor en el depósito en comparación con el crudo.

### 3.2.4.2 Pozo Col-76: Crudo y Depósito

Los asfaltenos del depósito y del crudo del pozo Col-76 fueron caracterizados por espectroscopia infrarrojo (IR), la Figura 24 muestra los espectro IR con sus respectivos picos

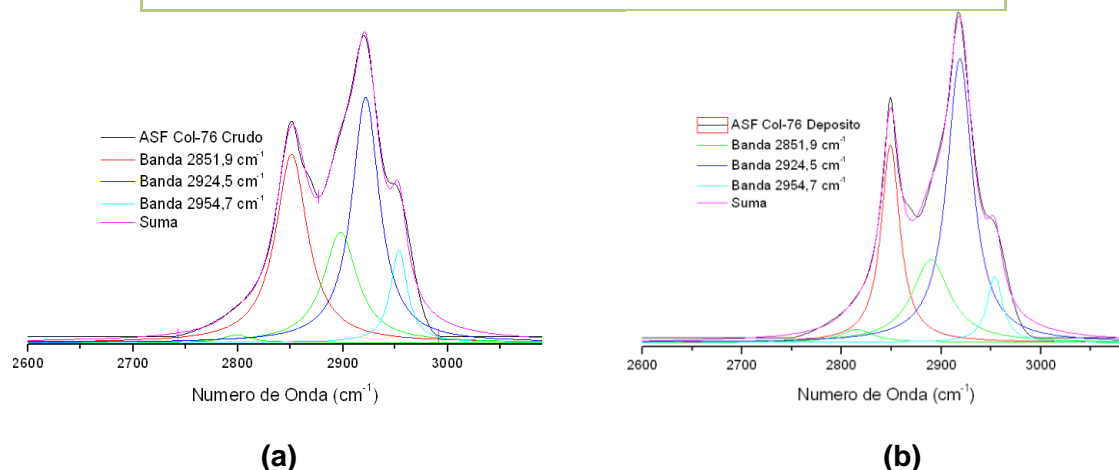


**Figura 24.** Espectro infrarrojo de asfaltenos del pozo Col-76(a) Crudo (b) depósito.

En la Tabla 20 se muestra los resultados de los cálculos utilizando la ecuación 7 para las deconvoluciones realizadas a las muestras de asfaltenos del crudo y de los depósitos del pozo Col-40. La deconvolución del crudo y de los depósitos Col-40 se muestra en la Figura 25.

**Tabla 20.** Resultados Relación  $n\text{CH}_2/m\text{CH}_3$  para los asfaltenos del Pozo Col-76

Muestra	Relación $n\text{CH}_2/m\text{CH}_3$
Crudo	4.4
Depósito	7.1



**Figura 25.** Deconvolución de los asfaltenos del pozo Col-76 (a) Crudo (b) Deposito; para el cálculo de la relación  $n\text{CH}_2/m\text{CH}_3$ .

Al igual que en las muestras de asfaltenos del pozo Col-40 se observa que la relación  $n\text{CH}_2/m\text{CH}_3$  en el pozo Col-76 es mayor para el depósito que para el crudo; esto nuevamente puede estar relacionado con una mayor contenido de carbonos parafínicos y nafténicos de tipo  $\text{CH}_2$  en el depósito comparado con el crudo.

### 3.3 Parámetros Moleculares Promedio (AMP's)

Para los asfaltenos del pozo Col-76, en la Tabla 21 se encuentran sus respectivos análisis elementales, la relación atómica, y el peso molecular promedio.

Por otro lado con los resultados de RMN y análisis elemental se logró determinar los respectivos AMP's de los asfaltenos de las muestras de crudo y depósito del Col-76. En la Tabla 22 se observan los resultados obtenidos de estos parámetros. Para los

asfaltenos del depósito algunos parámetros no fue posible su cálculo debido a que de esta muestra no se pudo obtener información de los espectros de RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ .

**Tabla 21.** Análisis elemental, relación atómica, peso molecular promedio, relación H/C y número de insaturaciones de los asfaltenos de Col-76.

ASF	% Peso					H/C	PM g/mol	# átomos/molécula promedio					UN
	C	H	N	O	S			C	H	N	O	S	
<b>Crudo</b>	84.16	8.28	1.01	1.96	1.4	1.18	549.48	38.54	45.5	0.40	0.67	0.24	34
<b>Dep</b>	68.47	7.22	0.90	11.04	1.42	1.26	491.37	28.04	35.5	0.32	3.39	0.22	22.9

**Tabla 22.** AMP's de los asfaltenos del pozo Col-76.

AMP's	Símbolo		
		CRUDO	DEPOSITO
Deficiencia de hidrógeno	Z	-31.6	-20.62
Número de insaturación	UN	34	22.94
Número de carbonos total	C	38.54	28.04
Número de hidrógenos total	H	45.48	35.46
Número de carbonos aromáticos	C <sub>ar</sub>	11.59	---
Número de hidrógenos aromáticos	H <sub>ar</sub>	6.54	---
Número de carbonos alifáticos	C <sub>al</sub>	26.95	---
Numero de hidrógenos alifáticos	H <sub>al</sub>	38.94	---
Numero de C=O	CO	0.40	---
Longitud de cadenas alquílicas	n	2.04	---
Factor de Aromaticidad	Fa	0.45	---

Teniendo en cuenta el resultado del factor de aromaticidad obtenido por la técnica de DRX y el calculado por los AMP's (0.076 y 0.45 respectivamente) se observa una gran diferencia en el valor; esto debido a que la técnica de difracción de rayos X solo mide la

parte cristalina, error que puede influir mucho en las moléculas de los asfaltenos, ya que estas no presentan una forma ordenada ni cristalinidad específica (son moléculas amorfas por definición) por lo que se podría decir que el resultado es más impreciso.

Los asfaltenos del depósito Col-76 tienen una mayor relación H/C (1,26) comparada con el crudo (1,18) lo que indica la presencia de cadenas parafínicas más largas en su estructura, estos datos son consistentes con los resultados obtenidos por Infrarrojo.

Con base en los resultados obtenidos sobre la caracterización de los asfaltenos obtenidos tanto de crudos como depósitos de los pozos Col-40 y Col-76, se podría plantear que la estructura de los asfaltenos que predomina en estas muestras es la tipo archipiélago ya que en general los resultados mostraron que las muestras presentan mayor contenido alifático que aromático en su estructura

### 3.4 Fraccionamiento del asfalto depósito Col-76

La fracción retenida en el papel filtro una vez realizadas las filtraciones de cada una de las mezclas tolueno-heptano y diclorometano-heptano fue la correspondiente a la TOL1 y DCL1 fracciones más aromática y más polar respectivamente, y la fracción contenida en el sobrenadante correspondió a TOL2 y DCL2 fracciones menos aromática y menos polar. En la Tabla 23 se puede observar las cantidades obtenidas de cada una de las fracciones partiendo de  $1\text{g} \pm 0.1$  de muestra de asfalto.

**Tabla 23.** Cantidad obtenida de cada una de las fracciones.

	FRACCIÓN AROMÁTICA		FRACCIÓN POLAR	
	TOL1	TOL2	DCL1	DCL2
<b>CANTIDAD (g)</b>	<b>0.5851</b>	<b>0.4849</b>	<b>0.3118</b>	<b>0.2147</b>

En la filtración al vacío de la fracción 50/50 diclorometano:n-heptano se presentó pérdida de muestra debido a que este solvente se evapora rápidamente por la acción de la filtración al vacío; en la filtración parte de la muestra se pasó a la manguera de vacío.

### **3.5 DETERMINACIÓN DE LA INFLUENCIA DE LOS ASFALTENOS EN LA PRECIPITACIÓN DE PARAFINAS**

Para evaluar este efecto se realizó la prueba de punto de fluidez para el crudo Col-76, partiendo de los maltenos hasta reconstruir el crudo adicionando asfaltenos de cada una de las fracciones obtenidas del asfalteno del depósito Col-76.

#### **3.5.1 Punto de fluidez**

Los datos de cada una de las mediciones del punto de fluidez con respecto a la cantidad de asfaltenos adicionados se reportan en la Tabla 24 y en la Gráfica 5.

En los resultados obtenidos se puede observar un aumento considerable en los puntos de fluidez de las cuatro muestras de maltenos contaminadas con las cuatro fracciones de asfaltenos obtenidos (aromática y polar), a medida que se aumenta la cantidad de fracción de asfalteno adicionada; esto indica que en el pozo Col-76 la precipitación de parafinas se ve afectada con una mínima cantidad de asfaltenos, estos influyen en la precipitación de parafinas lo que se evidencia en un incremento en el punto de fluidez desde  $-9\text{ }^{\circ}\text{C}$  para los maltenos hasta  $9\text{ }^{\circ}\text{C}$  para el crudo, es decir se presenta un incremento de  $18\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

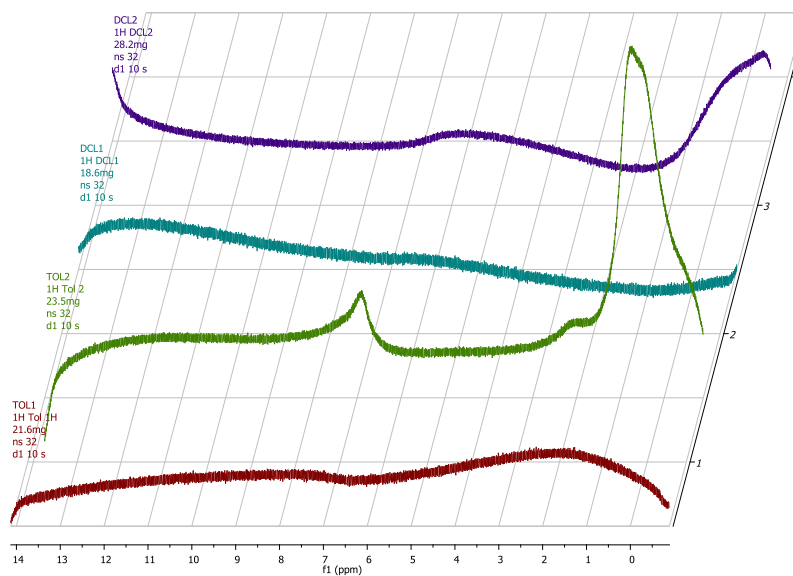
Al ir aumentando la cantidad de fracción de asfaltenos adicionados se observa:

- Para la fracción de TOL1 (más aromática) y DCL2 (menos polar) después de una adición de  $0.026\text{ mg}$  aproximadamente por cada  $20\text{ g}$  de maltenos hasta una adición de  $0.068\text{ mg}$  se incrementa el punto de fluidez hasta  $9^{\circ}\text{C}$ .
- Para la fracción de TOL2 (menos aromática) y DCL1 (más polar) que después de una adición de  $0.026\text{ mg}$  aproximadamente por cada  $20\text{ g}$  de maltenos hasta una adición de  $0.068\text{ mg}$  se incrementa el punto de fluidez entre  $3^{\circ}\text{C}$  y  $6^{\circ}\text{C}$
- En la adición de las cuatro fracciones a los maltenos se observa un incremento del punto de fluidez desde  $-9^{\circ}\text{C}$  hasta  $9^{\circ}\text{C}$  lo que indica que todas las fracciones promueven la precipitación de parafinas unas en mayor proporción que otras.

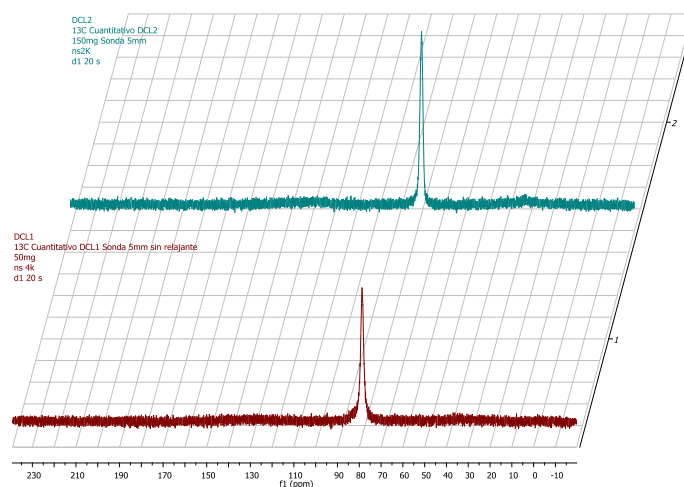
- La fracción más polar (DCL1) fue la que presento una menor influencia en el punto de fluidez esto se puede deber a que las parafinas no son polares luego existe poca afinidad.

### 3.5.2 Caracterización estructural de las fracciones de asfaltenos por RMN $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}$

En la metodología se había planteado caracterizar estructuralmente estas fracciones sin embargo en cuanto al análisis de RMN tanto de  $^1\text{H}$  como de  $^{13}\text{C}$ , este no pudo ser analizado ya que las fracciones presentaron el comportamiento de relajación transversal o espín-espín. (Figura 26, Figura 27)



**Figura 26.** Espectros de RMN- $^1\text{H}$  de las fracciones del asfalto.

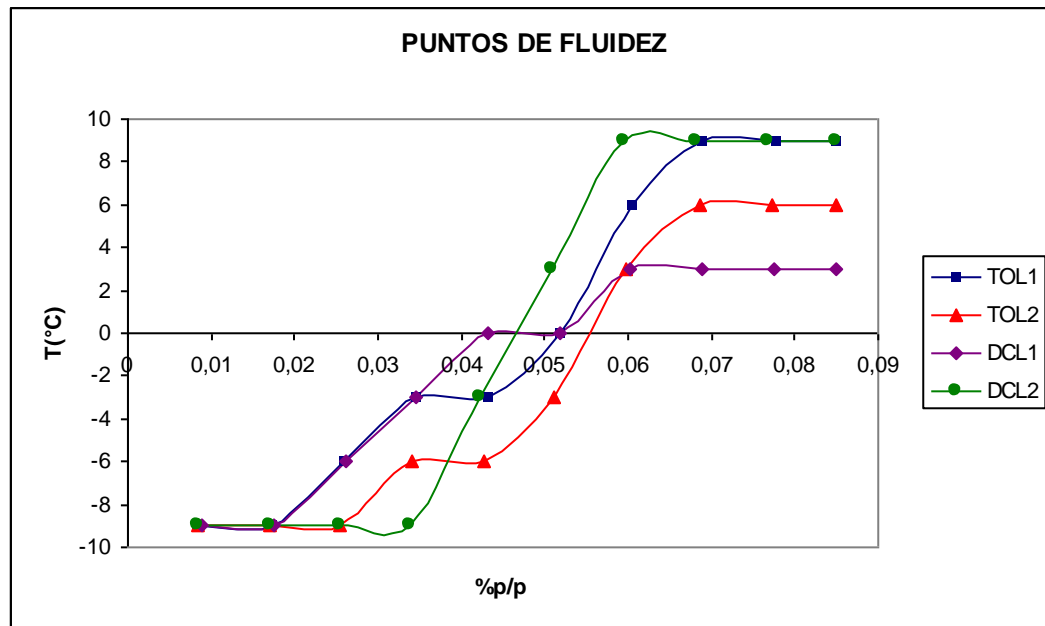


**Figura 27.** Espectros de RMN-<sup>13</sup>C de las fracciones DCL1 Y DCL2 del asfalto.

**Tabla 24.** Puntos de fluidez de cada una de las muestras de maltenos contaminadas con las diferentes fracciones de asfaltos pozo COL-76.

% p/p	Punto de Fluidez (°C) TOL1	% p/p	Punto de Fluidez (°C) TOL2	% p/p	Punto de Fluidez (°C) DCL1	% p/p	Punto de Fluidez (°C) DCL2
0.008	-9	0.008	-9	0.009	-9	0.009	-9
0.017	-9	0.017	-9	0.017	-9	0.017	-9
0.026	-6	0.026	-9	0.026	-6	0.025	-9
0.035	-3	0.034	-6	0.035	-3	0.034	-9
0.043	-3	0.043	-6	0.043	0	0.042	-3
0.052	0	0.051	-3	0.052	0	0.051	3
0.060	6	0.060	3	0.060	3	0.060	9
0.069	9	0.069	6	0.069	3	0.068	9
0.078	9	0.077	6	0.077	3	0.077	9
<b>0.085</b>	<b>9</b>	<b>0.085</b>	<b>6</b>	<b>0.085</b>	<b>3</b>	<b>0.085</b>	<b>9</b>

**Gráfica 5.** Puntos de fluidez de maltenos crudo Col-76 contaminados con 4 fracciones de asfaltenos.



Los resultados obtenidos concuerdan con los análisis presentados en la literatura por Garcia et. al. [37][38] y por Alcanzar-Vara et. al. [40] donde reportan que los asfaltenos que contiene mayor cantidad de fracciones alifáticas en su estructura como los asfaltenos del campo colorado pozo 40 y 76 según el análisis estructural realizado, promueven una mejor interacción asfaltenos-parafina que resulta de una incorporación más fácil de este tipo de asfaltenos en la red cristalina de la parafina.

#### 4. CONCLUSIONES

- El contenido de los asfaltenos tanto de los depósitos como de los crudos son muy bajos para estas muestras (Col-40 entre 0.08% y 2%; Col-76 entre 0.05% y 1% p/p) lo que concuerda con lo reportado en la literatura en resultados obtenidos para crudos livianos similares a los crudos del Campo Colorado.
- Los pesos moleculares promedio obtenidos del pozo Col-76 (crudo: 549.48 g/mol , depósito:491.37 g/mol) por la técnica MALDI-TOF son bajos comparados con los pesos moleculares reportados en la literatura para muestras de asfaltenos.
- A partir de los resultados de  $^1\text{H}$  de las muestras de asfaltenos de pozo Col-40 se puede concluir que donde mayor diferencia presentan es en el área H7 donde se encuentran los Hidrógenos parafínico,  $\beta$  a sistemas aromáticos, terminación alquilo diferencia que presenta un porcentaje de 2.44% entre el asfalteno extraído del crudo y el depósito de tubería de producción y de 1.76% entre el asfalteno del crudo y el asfaltenos del depósito de 0-90 ft.
- A partir de RMN  $^{13}\text{C}$  de los asfaltenos extraídos del crudo y del depósito de tubería de producción Col-40 (muestras que fue posible analizar) muestran una diferencia representativa mayor al 1% en dos áreas de integración la C7 (Carbonos nafténicos y parafínicos alfa a OH) y C4 (Carbonos aromáticos no protonados) con un valor de 5.96% y 5.21% respectivamente.
- Las muestras de asfaltenos de los pozos Col-40 y Col-76 presentaron las bandas características por la técnica de IR. Además de esto se calculó la relación  $n\text{CH}_2/m\text{CH}_3$  para todas las muestras. Para los dos pozos se pudo concluir que esta relación es mayor para los depósitos que para los crudos resultados que guardan concordancia con los obtenidos por RMN- $^{13}\text{C}$  donde se muestra que en los depósitos existe mayor cantidad de carbonos del tipo parafínicos y nafténicos de tipo  $\text{CH}_2$ .

- Con los datos calculados por las técnicas de caracterización es posible plantear que el modelo para el asfalteno del crudo Col-76 es un modelo archipiélago, debido al valor obtenido de la longitud de las cadenas alquílicas (2,04); además, de la relación de carbonos alifáticos sobre los carbonos aromáticos (4,97).
  
- Las fracciones de asfaltenos que promueven en mayor proporción la precipitación de las parafinas son la fracción TOL1 (más aromática) y la fracción DCL2 (menos polar) sin embargo no fue posible comparar estructuralmente las fracciones de asfaltenos.
  
- Los asfaltenos en el pozo Col-76 de Campo Colorado promueven la precipitación de parafinas resultado que fue comprobado por un incremento del punto del fluidez desde -9 °C para los maltenos hasta 9°C en promedio para el crudo (maltenos con el 100% de la concentración de asfaltenos).

## **RECOMENDACIONES**

- Realizar esta metodología con muestras tanto de crudo como de depósito para otros pozos con altos contenidos de asfaltenos, similar a la del pozo Col-76 con el fin de poder emplear la metodología y realizar una comparación.
- Seguir estudiando la técnica MALDI con el fin de analizar los ácidos obtenidos de la reacción RICO, ya que esta metodología ahorra costo en cuanto al uso de reactivos y menor tiempo del análisis.

## CITAS BIBLIOGRAFIA

**[1]** CHAVARRIA G. S., NIÑO S. A., Evaluación del daño a la formación por precipitación de parafinas y asfaltenos en el campo colorado; trabajo de investigación para optar por el título en Ingeniería de Petróleos. Bucaramanga, Colombia. Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas, Escuela de Ingeniería de Petróleos, 2010.

**[2]** Disponible en: [www.ingenieriadepetroleo.com/category/Ingenieria-de-yacimientos-reservorios/page/25](http://www.ingenieriadepetroleo.com/category/Ingenieria-de-yacimientos-reservorios/page/25). [Consultada el 16 de mayo de 2013]

**[3]** GONZÁLEZ GARCÍA D. P., VILLABONA CARVAJAL C. A., VARGAS TORRES H. R., ARIZA LEÓN E., ROA DUARTE C. E., BARAJAS FERREIRA C., Inhibición Magnética de la Acumulación de Depósitos Parafínicos. UIS Ingenierías, Volumen 9, No. 2, pp. 193 - 206, Diciembre 2010; Facultad de Ingenierías Fisicomecánicas, UIS

**[4]** SPEIGHT, J.G., The chemistry and technology of petroleum, 2nd ed.; Marcel Dekker. New York, 1991, chapter 11.

**[5]** MURGICH J., ABANERO J. A., Molecular Recognition in Aggregates Formed by Asphaltene and Resin Molecules from the Athabasca Oil Sand, Energy & Fuels 1999, 13, 278-286.

**[6]** REYES F. A., DAZA C. E., RONDÓN H.A. Determinación de las fracciones SARA de asfaltenos Colombianos envejecidos al medio ambiente empleando cromatografía líquida en columna, Medellín- Colombia, 2012, revista EIA, ISSN 1794-1237 Número 17, 47-56.

**[7]** ARIZA L. E. Determinación del umbral de cristalización de las parafinas en el crudo de Campo Colorado. Trabajo de grado maestría en Ingeniería de Hidrocarburos. Bucaramanga, Colombia: Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas, Escuela de Ingeniería de Petróleos; 2008.

**[8]** AKBARZADEH K., HAMMAMI A., KHARRAT A., ZHANG D., Los asfaltenos: Problemáticos pero ricos en potencial, Oilfield review, Schlumberger. Alberta – Canadá, 2007. ISSN: 0923-1730.

**[9]** MISRA S., BARUAN S., SINGH K. Paraffin Problem in Crude Oil Production and Transportation: A Review. SPE, February 1995, 50-53.

**[10]** MARTINEZ GALINDO R. I., AMAYA BOHORQUEZ M. I. Aplicación de un tratamiento químico para el control de parafina en la tubería de producción en el crudo del campo escuela colorado. Trabajo de investigación para optar por el título en Ingeniería de Petróleos e Ingeniería Química. Bucaramanga, Colombia; Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas, Escuela de Ingeniería de Petróleos e Ingeniería Química; 2010.

**[11]** ALLEN, T.O., ROBERTS, A.P. Production Operation: Well completions, workover, and stimulation. 4ta edition. 1997. pp 1-10.

**[12]** SADEGHZAD, A., CHRISTIANSEN, R., The prediction of cloud point Temperature: In Wax Deposition. SPE 64519. Octubre 2000.

**[13]** RAI R.; SARKAR B and KEPT D. Multiphase Transportation of High Waxy Crudes. SPE 27061. 1995

**[14]** BENAVIDES, M., SAINT MARCOUX J. F. and BARRUFET M., Dilution Strategies for Wax and Control for Deepwater Development from a Flow Assurance Perspective: Part I- Current Practice and Perspective. SPE90688, Sept 2004.

**[15]** ZHU T. Evaluation of Wax Deposition and Its Control During Production of Alaskan North Slope Oils. University of Alaska Fairbanks. December 2008.

**[16]** SRIVASTAVA, S. P., TANDON, P.S., VERMA, A. K., SAXENA, G.C., JOSHI AND PHATAC, S.D., 1992. Crystallization Behaviour of n-Paraffins in Bombay High Middle-Distillate Wax/Gel; Fuel, 71, May., 67.

**[17]** SANJAY, M., SIMATA, B. AND KWLWANT, S., 1995, Paraffin Problems in Crude Oil Production & Transportation: A Review SPE, Oil & Natural Gas, Assam, India, SPE, 28181:4-9.

**[18]** RODRIGUEZ L., CASTAÑEDA M., Estudio de los fenómenos de cristalización de parafinas en el comportamiento fluido dinámico de crudos parafínicos fase I, CT&F., 2001, Vol. 2 Num. 2.

**[19]** PINZÓN, S., ROJAS, J. Evaluación de Métodos Convencionales y No Convencionales Para la Remediación e Inhibición de la Precipitación de Parafinas en Pozos Petroleros. Trabajo de investigación para optar por el título en Ingeniería de Petróleos. Bucaramanga, Colombia; Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería de Petróleos; 2006.

**[20]** MAJEED, A., 1990. Model Calculus Wax Deposition for N. Sea Oil. Oil & Gas Journal. Jun. 18:63-69.

**[21]** MOLINA D. Composición Molecular Promedio de Crudos Colombianos y sus Fondos de Vacío y Asfaltenos y su Aplicación en el Desarrollo de un Modelo para Optimizar una Unidad de Desasfaltado. Tesis Doctorado en Química, Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, 2008.

**[22]** GROENZIN, H.; MULLINS, O. C. Molecular size and structure of asphaltenes, Pet. Sci. Technol., 2001, 19, 219-230.

**[23]** STRAUSZ, O. P.; MOJELSKY, T. W.; LOWN, E. M., The molecular structure of asphaltene: an unfolding story, Fuel 1992, 71, 1355–1363.

**[24]** RUIZ-MORALES, Y.; MULLINS, O. C., Polycyclic Aromatic Hydrocarbons of Asphaltenes Analyzed by Molecular Orbital Calculations with Optical Spectroscopy, Energy Fuels 2007, 21, 256–265.

**[25]** DURAND E., CLEMANCEY M., LANCELIN J., VERSTRAETE J., ESPINAT D., and QUOINEAUD A. , Effect of Chemical Composition on Asphaltenes Aggregation, Energy Fuels, 2010, 24, 1051–1062.

**[26]** SIMANZHENKOV V., Idem, R., Crude oil chemistry. CRC Press, 2004, 334 – 362.

**[27]** MURGICH J., RODRIGUEZ M. J., ARAY Y.; Molecular Recognition and Molecular Mechanics of Micelles of Some Model Asphaltenes and Resins, Energy & Fuels, 1996, 10, 68-76.

**[28]** VENKATESAN R., Ostlund J., Chawla H., Wattana P., Nydén M., Fogler H. S., The Effect of Asphaltenes on the Gelation of Waxy Oils; Energy & Fuels 2003, 17, 1630-1640.

**[29]** MANSOORI, G. A. Modeling of Asphaltene and other heavy Organics Depositions. Journal of Petroleum Science and Engineers, 1997, 17, 101-111.

**[30]** CIVAN, F., Formation Damage by Organic Deposition. En Reservoir Formation Damage. Fundamentals, Modeling, Assessment, and Mitigation. Gulf Publishing Company. 2000, 379 – 421.

**[31]** LEONTARITIS, K.J. (1989). Asphaltene Deposition: A Comprehensive Description of Problem manifestations and Modeling Approaches. Society of Petroleum Engineers (SPE) 18892.

**[32]** CHANDA D., SARMAHA A., BORTHAKUR A., RAOA K.V., Subrahmanyama B., Dash H.C., Combined Effect of Asphaltene and Flow Improvers on the Rheological Behaviour of Indian Wax and Crude Oil, Fuel, 1998, 77, 1163-1167.

**[33]** VAN ENGELEN G.P., KAUL C.L., Vos B., ARANHA H.P., Study of Flow Improvers for Transportation of Bombay High Crude Oil through Submarine Pipeline, Journal Petroleum Technology, December 1981, 2539-2544.

- [34]** TINSLEY J. F., JAHNKE J.P., DETLMAN D. PRUD'HOME R.K., Waxy Gels with Asphaltenes 1: Characterization of Precipitation, Gelation, Yield Stress, and Morphology; *Energy & Fuels*, 2009, 23, 2056–2064.
- [35]** KYEONGSEOK O., MILIND D.; Characteristics of Wax Gel Formation in the Presence of Asphaltenes. *Energy & Fuels*, 2009, 23, 1289–1293.
- [36]** KRIZ P., ANDERSEN S., Effect of Asphaltenes on Crude Oil Wax Crystallization. *Energy & Fuels*, 2005, 19, 948-953.
- [37]** GARCÍA M., Crude Oil Wax Crystallization. The Effect of Heavy n-Paraffins and Flocculated Asphaltenes; *Energy & Fuels*, 2000, 14, 1043-1048.
- [38]** GARCÍA M., CARBOGNANI L., Asphaltene-Paraffin Structural Interactions. Effect on Crude Oil Stability; *Energy & Fuels*, 2001, 15, 1021-1027.
- [39]** YANG X., KILPATRICK P., Asphaltenes and Waxes Do Not Interact Synergistically and Coprecipitate in Solid Organic Deposits. *Energy & Fuels*, 2005, 19, 1360-1375.
- [40]** ALCAZAR V. L., GARCIA M. J., BUENROSTRO G. E., Effect of asphaltenes on equilibrium and rheological properties of waxy model systems. *Fuel*, 2012, 93, 200–212.
- [41]** JU, B. A Study of Removal of Organic Formation Damage by Experiments and Modeling Approaches. Society of Petroleum Engineers (SPE) 68752. 2001.
- [42]** ALAYON, M. Asfaltenos: Ocurrencia y floculación. Universidad de los Andes. Mérida-Venezuela. 2004.
- [43]** TRBOVICH, M.G. & KING, G.E. Asphaltene Deposit Removal: Long – Lasting Treatment with a Co-Solvent. Society of Petroleum Engineers (SPE) 21038. 1991.
- [44]** GROENZIN H., MULLINS O. J., Asphaltene Molecular Size and Structure, *Phys. Chem. A.*, 103, 50 (1999), 11237.

**[45]** BRANCO, V.A.M., MANSOORI, G.A., DE ALMEIDA X. L., PARK, S.J., MANAFI, H., Asphaltene flocculation and collapse from petroleum fluids. *J. Pet. Sci. Eng.* 2001, 32, pp. 217 – 230.

**[46]** ARTOK L., MURATA S., NOMURA M., SATOH T., Reexamination of the RICO Method. *Energy & Fuels*, 1998, 12, 391 - 398.

**[47]** PAYZANT J. D., LOWN E. M., STRAUSZ O. P., Structural Units of Athabasca Asphaltene: The Aromatics with a Linear Carbon Framework, *Energy & Fuels* 1991, 5, pp. 445 - 453.

**[48]** TANAKA R., SATO E., HUNT J. E., WINANS R.E., SATO S., TAKANOHASHI T., Characterization of Asphaltene Aggregates Using X-ray Diffraction and Small-Angle X-ray Scattering; *Energy & Fuels* 2004, 18 (4), 1118-1125.

**[49]** YEN, T. F., ERDMAN J.G., and POLLACK S. S., Investigation of the structure of petroleum asphaltenes by X-Ray diffraction, *Anal. Chem.* 1961, 33, 1587-1594.

**[50]** YEN, T. F., WU, W. H., and CHILINGAR, G. V., Study of the structure of petroleum asphaltenes and related substances by infrared spectroscopy. *Energy Sources*, 1984, 7, 203-235.

**[51]** POVEDA J. C., MOLINA D. R., MARTINEZ H., FLOREZ O., and CAMPILLO B.. Molecular Changes in Asphaltenes within H<sub>2</sub> Plasma, *Energy & Fuels*, 2014, 28, 735–744.

**[52]** WILT B. K, WELCH W. T; Determination of Asphaltenes in Petroleum Crude Oils by Fourier Transform Infrared Spectroscopy; *Energy & Fuels* 1998, 12, 1008-1012.

**[53]** CALDERÓN JIMÉNEZ N.M. Implementación de un método para la determinación de la masa molecular promedio de las fracciones pesadas del proceso de destilación molecular de fondos de vacío utilizando espectrometría de masas MALDI TOF/TOF,

Trabajo de Grado para optar el título de Químico, Bucaramanga, Colombia; Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias Naturales, Escuela de Química; 2013.

**[54]** POVEDA J., MOLINA D., Average molecular parameters of heavy crude oils and their fractions using NMR spectroscopy, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2012, 84–85 (1–7).

**[55]** DÍAZ GARCIA, D. A., CANCHANO MORENO, R. J. Tratamiento Químico a Nivel de Laboratorio para Remoción de Asfaltenos en el Campo Colorado. Trabajo de investigación para optar por el título en Ingeniería de Petróleos. Bucaramanga, Colombia; Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas, Escuela de Ingeniería de Petróleos; 2013.

**[56]** CARRILLO, L. F., 1990. “Análisis petrofísicos especiales de corazones, pozo La Cira 1884”. Ecopetrol – ICP, Piedecuesta.

**[57]** AMAYA CRISTIANO K. L., CALVO VEGA J. F., Geoestadística univariable aplicada a atributos petrofísicos de la formación mugrosa para determinación de áreas prospectivas del Campo Escuela Colorado, 2010.

**[58]** ASTM D6560-12. Determination of Asphaltenes (Heptane Insolubles) in Crude Petroleum and Petroleum Products, Designation: IP 143/01.

**[59]** ASTM D97-12. Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products, Designation: British Standard 15/95.

**[60]** GHANAVATI M., SHOJAEI M., RAMAZANI A., Effects of Asphaltene Content and Temperature on Viscosity of Iranian Heavy Crude Oil. Experimental and Modeling Study. *Energy & Fuels*, 2013, 27 (12), 7217–7232.

**[61]** KUANGUNAN Q., EDWARDS K. E.. Desorption and Ionization of Heavy Petroleum Molecules and Measurement of Molecular Weight Distributions. *Energy & Fuels* 2007, 21, p.1042-1047

**[62]** SHIROKOFF J. W., SIDDIQUI M. N., Ali M. F., Characterization of the Structure of Saudi Crude Asphaltene by X-ray Diffraction. *Energy & Fuels*, 1997, 11, 561-565.

**[63]** DAVARPANAH L., VAHABZADEH F. and DERMANAKI A. Structural Study of Asphaltene from Iranian, Heavy Crude Oil. *Oil & Gas Science and Technology*, 2013, Rev. IFP Energies nouvelles.

**[64]** COELHO, R. R.; HOVELL, I.; DE MELLO MONTE, M.; MIDDEA, A.; LOPEZ DE SOUZA, A. *Fuel Process. Technol.* 2006, 87, p. 325–333.

**[65]** Disponible en:  
[http://www.repositoriodigital.ipn.mx/bitstream/handle/123456789/10770/PTA\\_D\\_20071200\\_002.PDF?sequence=1](http://www.repositoriodigital.ipn.mx/bitstream/handle/123456789/10770/PTA_D_20071200_002.PDF?sequence=1). [Consultada el 13 de enero de 2015]

**[66]** CARBOGNANI L. AND IZQUIERDO A., Preparative and automated compound class separation of Venezuelan vacuum residua by high performance liquid chromatography. *J. of Chromatography A*, 1989. Vol 484, 22, 399-408.

## BIBLIOGRAFIA

AKBARZADEH K., HAMMAMI A., KHARRAT A., ZHANG D., Los asfaltenos: Problemáticos pero ricos en potencial, Oilfield review, Schlumberger. Alberta – Canadá, 2007. ISSN: 0923-1730.

ALAYON, M. Asfaltenos: Ocurrencia y floculación. Universidad de los Andes. Mérida-Venezuela. 2004.

ALCAZAR V. L., GARCIA M. J., BUENROSTRO G. E., Effect of asphaltenes on equilibrium and rheological properties of waxy model systems. Fuel, 2012, 93, 200–212.

ALLEN, T.O., ROBERTS, A.P. Production Operation: Well completions, workover, and stimulation. 4ta edition. 1997. pp 1-10.

AMAYA CRISTIANO K. L., CALVO VEGA J. F., Geoestadística univariable aplicada a atributos petrofísicos de la formación mugrosa para determinación de áreas prospectivas del Campo Escuela Colorado, 2010.

ARIZA L. E. Determinación del umbral de cristalización de las parafinas en el crudo de Campo Colorado. Trabajo de grado maestría en Ingeniería de Hidrocarburos. Bucaramanga, Colombia: Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas, Escuela de Ingeniería de Petróleos; 2008.

ARTOK L., MURATA S., NOMURA M., SATOH T., Reexamination of the RICO Method. Energy & Fuels, 1998, 12, 391 - 398.

ASTM D6560-12. Determination of Asphaltenes (Heptane Insolubles) in Crude Petroleum and Petroleum Products, Designation: IP 143/01.

ASTM D97-12. Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products, Designation: British Standard 15/95.

BENAVIDES, M., SAINT MARCOUX J. F. and BARRUFET M., Dilution Strategies for Wax and Control for Deepwater Development from a Flow Assurance Perspective: Part I- Current Practice and Perspective. SPE90688, Sept 2004.

BRANCO, V.A.M., MANSOORI, G.A., DE ALMEIDA X. L., PARK, S.J., MANAFI, H., Asphaltene flocculation and collapse from petroleum fluids. J. Pet. Sci. Eng. 2001, 32, pp. 217 – 230.

CALDERÓN JIMÉNEZ N.M. Implementación de un método para la determinación de la masa molecular promedio de las fracciones pesadas del proceso de destilación molecular de fondos de vacío utilizando espectrometría de masas MALDI TOF/TOF, Trabajo de Grado para optar el título de Químico, Bucaramanga, Colombia; Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias Naturales, Escuela de Química; 2013.

CARBOGNANI L. AND IZQUIERDO A., Preparative and automated compound class separation of Venezuelan vacuum residua by high performance liquid chromatography. J. of Chromatography A, 1989. Vol 484, 22, 399-408.

CARRILLO, L. F., 1990. “Análisis petrofísicos especiales de corazones, pozo La Cira 1884”. Ecopetrol – ICP, Piedecuesta.

CHANDA D., SARMAHA A., BORTHAKUR A., RAOA K.V., Subrahmanyama B., Dash H.C., Combined Effect of Asphaltene and Flow Improvers on the Rheological Behaviour of Indian Wax and Crude Oil, Fuel, 1998, 77, 1163-1167.

CHAVARRIA G. S., NIÑO S. A., Evaluación del daño a la formación por precipitación de parafinas y asfaltenos en el campo colorado; trabajo de investigación para optar por el título en Ingeniería de Petróleos. Bucaramanga, Colombia. Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas, Escuela de Ingeniería de Petróleos, 2010.

CIVAN, F., Formation Damage by Organic Deposition. En Reservoir Formation Damage. Fundamentals, Modeling, Assessment, and Mitigation. Gulf Publishing Company. 2000, 379 – 421.

COELHO, R. R.; HOVELL, I.; DE MELLO MONTE, M.; MIDDEA, A.; LOPEZ DE SOUZA, A. Fuel Process. Technol. 2006, 87, p. 325–333.

DAVARPANAH L., VAHABZADEH F. and DERMANAKI A. Structural Study of Asphaltenes from Iranian, Heavy Crude Oil. Oil & Gas Science and Technology, 2013, Rev. IFP Energies nouvelles.

DÍAZ GARCIA, D. A., CANCHANO MORENO, R. J. Tratamiento Químico a Nivel de Laboratorio para Remoción de Asfaltenos en el Campo Colorado. Trabajo de investigación para optar por el título en Ingeniería de Petróleos. Bucaramanga, Colombia; Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas, Escuela de Ingeniería de Petróleos; 2013.

Disponible en:  
[http://www.repositoriodigital.ipn.mx/bitstream/handle/123456789/10770/PTA\\_D\\_20071200\\_002.PDF?sequence=1](http://www.repositoriodigital.ipn.mx/bitstream/handle/123456789/10770/PTA_D_20071200_002.PDF?sequence=1). [Consultada el 13 de enero de 2015]

DURAND E., CLEMANCEY M., LANCELIN J., VERSTRAETE J., ESPINAT D., and QUOINEAUD A. , Effect of Chemical Composition on Asphaltenes Aggregation, Energy Fuels, 2010, 24, 1051–1062.

GARCÍA M., Crude Oil Wax Crystallization. The Effect of Heavy n-Paraffins and Flocculated Asphaltenes; Energy & Fuels, 2000, 14, 1043-1048.

GARCÍA M., CARBOGNANI L., Asphaltene-Paraffin Structural Interactions. Effect on Crude Oil Stability; Energy & Fuels, 2001, 15, 1021-1027.

GHANAVATI M., SHOJAEI M., RAMAZANI A., Effects of Asphaltene Content and Temperature on Viscosity of Iranian Heavy Crude Oil. Experimental and Modeling Study. Energy & Fuels, 2013, 27 (12), 7217–7232.

GONZÁLEZ GARCÍA D. P., VILLABONA CARVAJAL C. A., VARGAS TORRES H. R., ARIZA LEÓN E., ROA DUARTE C. E., BARAJAS FERREIRA C., Inhibición Magnética de la Acumulación de Depósitos Parafínicos. UIS Ingenierías, Volumen 9, No. 2, pp. 193 - 206, Diciembre 2010; Facultad de Ingenierías Fisicomecánicas, UIS

GROENZIN, H.; MULLINS, O. C. Molecular size and structure of asphaltenes, Pet. Sci. Technol., 2001, 19, 219-230.

GROENZIN H., MULLINS O. J., Asphaltene Molecular Size and Structure, Phys. Chem. A., 103, 50 (1999), 11237.

Ingeniería de petróleos –reservorio: Disponible en: [www.ingenieriadepetroleo.com/category/Ingenieria-de-yacimientos-reservorios/page/25](http://www.ingenieriadepetroleo.com/category/Ingenieria-de-yacimientos-reservorios/page/25). [Consultada el 16 de mayo de 2013]

JU, B. A Study of Removal of Organic Formation Damage by Experiments and Modeling Approaches. Society of Petroleum Engineers (SPE) 68752. 2001.

KRIZ P., ANDERSEN S., Effect of Asphaltenes on Crude Oil Wax Crystallization. Energy & Fuels, 2005, 19, 948-953.

KUANGUNAN Q., EDWARDS K. E.. Desorption and Ionization of Heavy Petroleum Molecules and Measurement of Molecular Weight Distributions. Energy & Fuels 2007, 21, p.1042-1047

KYEONGSEOK O., MILIND D.; Characteristics of Wax Gel Formation in the Presence of Asphaltenes. Energy & Fuels, 2009, 23, 1289–1293.

LEONTARITIS, K.J. (1989). Asphaltene Deposition: A Comprehensive Description of Problem manifestations and Modeling Approaches. Society of Petroleum Engineers (SPE) 18892.

MAJEED, A., 1990. Model Calculus Wax Deposition for N. Sea Oil. Oil & Gas Journal. Jun. 18:63-69.

MANSOORI, G. A. Modeling of Asphaltene and other heavy Organics Depositions. Journal of Petroleum Science and Engineers, 1997, 17, 101-111.

MARTINEZ GALINDO R. I., AMAYA BOHORQUEZ M. I. Aplicación de un tratamiento químico para el control de parafina en la tubería de producción en el crudo del campo escuela colorado. Trabajo de investigación para optar por el título en Ingeniería de Petróleos e Ingeniería Química. Bucaramanga, Colombia; Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería de Petróleos e Ingeniería Química; 2010.

MISRA S., BARUAN S., SINGH K. Paraffin Problem in Crude Oil Production and Transportation: A Review. SPE, February 1995, 50-53.

MOLINA D. Composición Molecular Promedio de Crudos Colombianos y sus Fondos de Vacío y Asfaltenos y su Aplicación en el Desarrollo de un Modelo para Optimizar una Unidad de Desasfaltado. Tesis Doctorado en Química, Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, 2008.

MURGICH J., ABANERO J. A., Molecular Recognition in Aggregates Formed by Asphaltene and Resin Molecules from the Athabasca Oil Sand, Energy & Fuels 1999, 13, 278-286.

63.

MURGICH J., RODRIGUEZ M. J., ARAY Y.; Molecular Recognition and Molecular Mechanics of Micelles of Some Model Asphaltenes and Resins, *Energy & Fuels*, 1996, 10, 68-76.

PAYZANT J. D., LOWN E. M., STRAUZ O. P., Structural Units of Athabasca Asphaltene: The Aromatics with a Linear Carbon Framework, *Energy & Fuels* 1991, 5, pp. 445 - 453.

PINZÓN, S., ROJAS, J. Evaluación de Métodos Convencionales y No Convencionales Para la Remediación e Inhibición de la Precipitación de Parafinas en Pozos Petroleros. Trabajo de investigación para optar por el título en Ingeniería de Petróleos. Bucaramanga, Colombia; Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería de Petróleos; 2006.

POVEDA J. C., MOLINA D. R., MARTINEZ H., FLOREZ O., and CAMPILLO B.. Molecular Changes in Asphaltenes within H<sub>2</sub> Plasma, *Energy & Fuels*, 2014, 28, 735–744.

POVEDA J., MOLINA D., Average molecular parameters of heavy crude oils and their fractions using NMR spectroscopy, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2012, 84–85 (1–7).

RAI R.; SARKAR B and KEPT D. Multiphase Transportation of High Waxy Crudes. SPE 27061. 1995

REYES F. A., DAZA C. E., RONDÓN H.A. Determinación de las fracciones SARA de asfaltenos Colombianos envejecidos al medio ambiente empleando cromatografía líquida en columna, Medellín- Colombia, 2012, revista EIA, ISSN 1794-1237 Número 17, 47-56.

RODRIGUEZ L., CASTAÑEDA M., Estudio de los fenómenos de cristalización de parafinas en el comportamiento fluido dinámico de crudos parafínicos fase I, CT&F., 2001, Vol. 2 Num. 2.

RUIZ-MORALES, Y.; MULLINS, O. C., Polycyclic Aromatic Hydrocarbons of Asphaltenes Analyzed by Molecular Orbital Calculations with Optical Spectroscopy, *Energy Fuels* 2007, 21, 256–265.

SADEGHAZAD, A., CHRISTIANSEN, R., The prediction of cloud point Temperature: In *Wax Deposition*. SPE 64519. Octubre 2000.

SANJAY, M., SIMATA, B. AND KWLWANT, S., 1995, Paraffin Problems in Crude Oil Production & Transportation: A Review SPE, *Oil & Natural Gas, Assam, India*, SPE, 28181:4-9.

SHIROKOFF J. W., SIDDIQUI M. N., Ali M. F., Characterization of the Structure of Saudi Crude Asphaltenes by X-ray Diffraction. *Energy & Fuels*, 1997, 11, 561-565.

SIMANZHENKOV V., Idem, R., *Crude oil chemistry*. CRC Press, 2004, 334 – 362.

SPEIGHT, J.G., *The chemistry and technology of petroleum*, 2nd ed.; Marcel Dekker. New York, 1991, chapter 11.

SRIVASTAVA, S. P., TANDON, P.S., VERMA, A. K., SAXENA, G.C., JOSHI AND PHATAC, S.D., 1992. Crystallization Behaviour of n-Paraffins in Bombay High Middle-Distillate Wax/Gel; *Fuel*, 71, May., 67.

STRAUSZ, O. P.;MOJELSKY, T. W.; Lown, E. M., The molecular structure of asphaltene: an unfolding story, *Fuel* 1992, 71, 1355–1363.

TANAKA R., SATO E., HUNT J. E., WINANS R.E., SATO S., TAKANOHASHI T., Characterization of Asphaltene Aggregates Using X-ray Diffraction and Small-Angle X-ray Scattering; *Energy & Fuels* 2004, 18 (4), 1118-1125.

TINSLEY J. F., JAHNKE J.P., DETLMAN D. PRUD'HOME R.K., Waxy Gels with Asphaltenes 1: Characterization of Precipitation, Gelation, Yield Stress, and Morphology; Energy & Fuels, 2009, 23, 2056–2064.

TRBOVICH, M.G. & KING, G.E. Asphaltene Deposit Removal: Long – Lasting Treatment with a Co-Solvent. Society of Petroleum Engineers (SPE) 21038. 1991.

VAN ENGELEN G.P., KAUL C.L., Vos B., ARANHA H.P., Study of Flow Improvers for Transportation of Bombay High Crude Oil through Submarine Pipeline, Journal Petroleum Technology, December 1981, 2539-2544.

VENKATESAN R., Ostlund J., Chawla H., Wattana P., Nydén M., Fogler H. S., The Effect of Asphaltenes on the Gelation of Waxy Oils; Energy & Fuels 2003, 17, 1630-1640.

WILT B. K, WELCH W. T; Determination of Asphaltenes in Petroleum Crude Oils by Fourier Transform Infrared Spectroscopy; Energy & Fuels 1998, 12, 1008-1012.

YANG X., KILPATRICK P., Asphaltenes and Waxes Do Not Interact Synergistically and Coprecipitate in Solid Organic Deposits. Energy & Fuels, 2005, 19, 1360-1375.

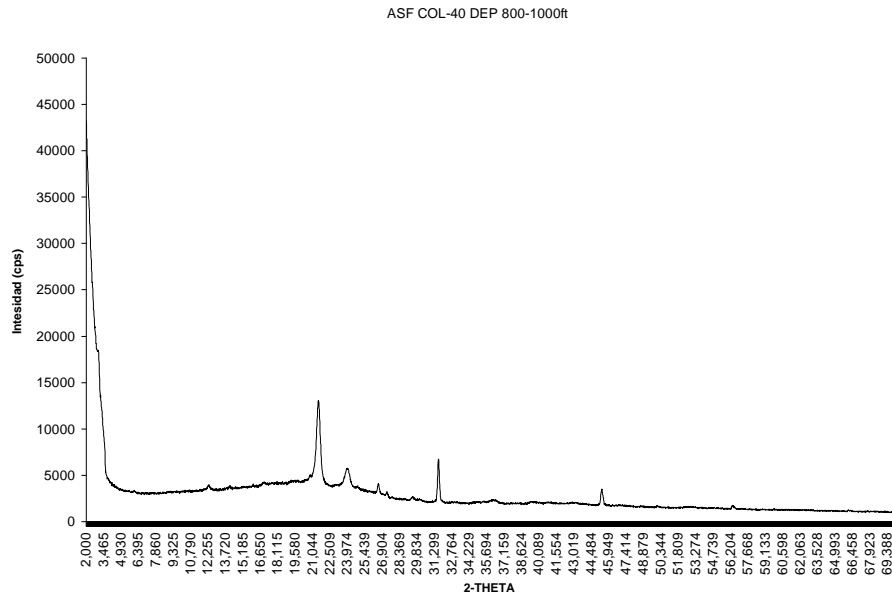
YEN, T. F., WU, W. H., and CHILINGAR, G. V., Study of the structure of petroleum asphaltenes and related substances by infrared spectroscopy. Energy Sources, 1984, 7, 203-235.

YEN, T. F., ERDMAN J.G., and POLLACK S. S., Investigation of the structure of petroleum asphaltenes by X-Ray diffraction, Anal. Chem. 1961, 33, 1587-1594.

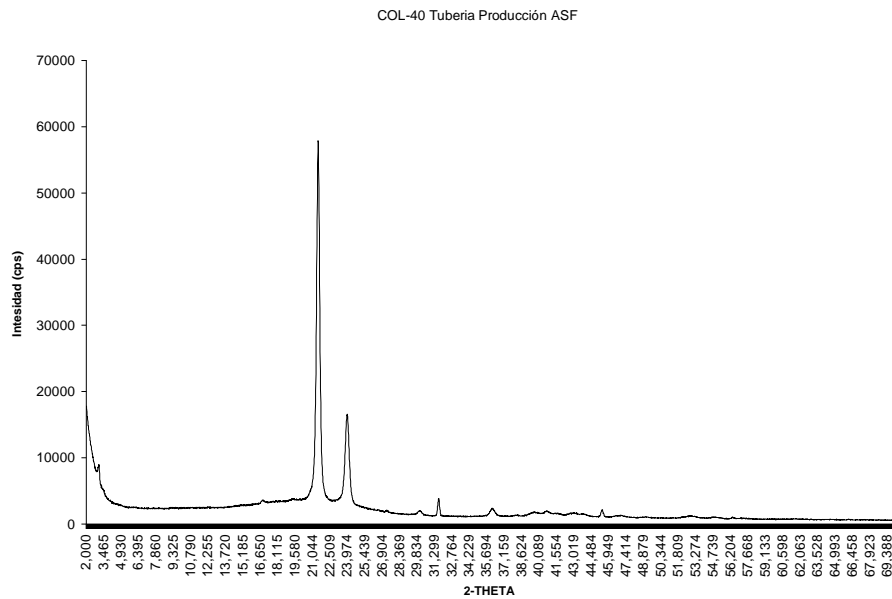
ZHU T. Evaluation of Wax Deposition and Its Control During Production of Alaskan North Slope Oils. University of Alaska Fairbanks. December 2008.

# ANEXOS

Anexo 1. Espectro DRX (a) depósitos de 800-1000 ft Col-40 (b) tubería de producción Col-40.



(a)



(b)

## Anexo 2. Espectro DRX deposito Col-76

