

**DETERMINACIÓN DE PARAFINAS DE ALTO PESO MOLECULAR
POR CROMATOGRFÍA GASEOSA DE ALTA TEMPERATURA Y PREDICCIÓN
DE ESTABILIDAD DE ASFALTENOS POR MEDIO DE ANÁLISIS SARA
EN CRUDOS COLOMBIANOS**

JHONATAN ROBERTO CARREÑO ACEVEDO

MAROLYN ANDREA RODRÍGUEZ MARTÍNEZ

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2017

**DETERMINACIÓN DE PARAFINAS DE ALTO PESO MOLECULAR
POR CROMATOGRFÍA GASEOSA DE ALTA TEMPERATURA Y PREDICCIÓN
DE ESTABILIDAD DE ASFALTENOS POR MEDIO DE ANÁLISIS SARA
EN CRUDOS COLOMBIANOS**

JHONATAN ROBERTO CARREÑO ACEVEDO

**Proyecto de grado para optar por el título de
Ingeniero de Petróleos**

MAROLYN ANDREA RODRÍGUEZ MARTÍNEZ

**Proyecto de grado para optar por el título de
Ingeniera Química**

DIRECTORA

ELENA E. STASHENKO

Química, Ph.D.

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2017

DEDICATORIA

En primer lugar, a mi familia, a mi padre Roberto y mi madre Gema, hermanos y hermanas, tíos y tías, en especial, Antonio, Manuel y Fanny, quienes han sido un gran apoyo en el cumplimiento de mi etapa universitaria.

A Ana Dolores Espinel porque sembró la semilla de la curiosidad en un niño que a pesar de las vicisitudes del destino, pudo, comenzar a germinar y dar frutos.

A las familias: Méndez Rivera y Reyes Rueda por haberme acogido como uno más de los suyos.

A Herman Villamizar por haber me permitido hacer parte de la selección de ajedrez de la UIS, y con ello, vivir tantas experiencias gratificantes en esa pequeña familia.

A la memoria histórica de los trabajadores petroleros en Colombia. Ya que su esfuerzo, sacrificio y tenacidad -incluso oponiéndose a la represión estatal- ha sabido dejar un gran legado.

Jhónatan Roberto Carreño Acevedo

DEDICATORÍA

A Dios primeramente por ser mi amigo, sustento y mi fortaleza, en cada una de los momentos de dificultad y alegría durante el camino hacia la gran meta.

A mi ángel Eusebia Alvarado.

A mis padres, Víctor Manuel Rodríguez Hernández y Margarita Rosa Martínez Alvarado, por ser mi fuente de inspiración, mi apoyo incondicional, por su amor, confianza y paciencia, ustedes fueron la fuente de toda mi motivación, gracias por que por su sacrificio hoy soy lo soy.

A mi hermano Jainer Andrés Rodríguez Martínez por ser mi gran amigo y mi ejemplo a seguir.

A Jorge Armando Cadena Pineda por ser mi compañero de vida y por estar a mi lado.

A mis amigos porque indiscutiblemente han sido protagonistas en este camino, por existir y hacer parte de esta experiencia.

A la vida por permitirme soñar, sentir, vivir y cumplir con las metas propuestas.

Marolyn Andrea Rodríguez Martínez

AGRADECIMIENTOS

A la UIS y Ecopetrol por el acuerdo de cooperación N° 6 Convenio marco N° 5211794, por el cual se pudo realizar este trabajo de investigación.

A mi directora, Ph.D. Elena E. Stashenko, y a mi co-director, Ph.D. Jairo René Martínez, por su constante apoyo y orientación para cumplir los objetivos propuestos en el desarrollo de este proyecto de investigación.

Al equipo de trabajo del CENIVAM-CROMM/MASS-CIBIMOL, por sus valiosos aportes, amistad y muestra de talante y valentía, al afrontar las dificultades con las que se encuentra, el realizar ciencia en Colombia.

A Andrés Fernando González y Taylor Motta por sus recomendaciones para mantener la rigurosidad en el aspecto científico del proyecto.

Al geólogo M.Sc. Robert Emilio Márquez, líder del Laboratorio de Geoquímica Orgánica del Instituto Colombiano del Petróleo, por su colaboración y disposición para el desarrollo metodológico de la investigación.

A Jose Domingo Medina, por sus consejos, orientaciones y por su compromiso incondicional con el desarrollo de este proyecto.

Al ingeniero Félix Arenas Rueda por su apoyo permanente.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	22
MARCO DE ANTECEDENTES	24
1. MARCO TEÓRICO	29
1.1. DEFINICIÓN DE CRUDO	29
1.2. DEPÓSITOS ORGÁNICOS	29
1.3. PARAFINAS	31
1.3.1. DEPOSICIÓN DE PARAFINAS.	32
1.3.2. FACTORES QUE INFLUYEN EN LA PRECIPITACIÓN Y DEPOSICIÓN DE PARAFINAS	33
1.3.3. TEMPERATURA.	33
1.3.4. PRESIÓN.....	34
1.3.5. EFECTO DEL PESO MOLECULAR Y DEL PUNTO DE FUSIÓN DE LA PARAFINA.	34
1.3.6. EFECTO DE LA NATURALEZA DE LA SOLUCIÓN	35
1.3.7. EFECTO DE LA PROPORCIÓN RELATIVA DE SOLVENTE-SOLUTO	35
1.3.8. MECANISMOS DE DEPOSICIÓN DE PARAFINAS.	35
1.3.9. PROPIEDADES DE LAS PARAFINAS	37
1.4. ASFALTENOS	40
1.4.1. FACTORES QUE INFLUYEN EN LA PRECIPITACIÓN DE ASFALTENOS.....	42
1.4.2. EFECTO DE LA PRESIÓN.....	43
1.4.3. EFECTO DE LA TEMPERATURA.....	43
1.4.4. FACTORES QUÍMICOS.	44
1.4.5. FACTORES ELÉCTRICOS.	44
1.4.6. FACTORES MECÁNICOS	44
1.4.7. OTROS FACTORES.....	45
1.4.8. CRITERIOS DE ESTABILIDAD: (MÉTODOS DE PREDICCIÓN DE ESTABILIDAD DE LOS ASFALTENOS).....	46
2. TÉCNICAS INSTRUMENTALES	51
2.1. FRACCIONAMIENTO SARA	51
2.2. CROMATOGRAFÍA DE GASES	52
2.3. CROMATOGRAFÍA DE GASES PARA CRUDO TOTAL: <i>WHOLE OIL</i>	54
2.4. CROMATOGRAFÍA DE GASES DE ALTA TEMPERATURA (HTGC)	55
3. METODOLOGÍA	58

3.1. FASE 1: REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	58
3.2. FASE 2: RECEPCIÓN DE MUESTRAS	58
3.3. FASE 3: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	59
3.3.1. CRUDO TOTAL (<i>WHOLE OIL</i>)	61
3.3.2. PRECIPITACIÓN CON ACETONA PARA EXTRACCIÓN DE CRISTALES DE CERA DEL CRUDO62	
3.3.3. PRECIPITACIÓN DE ASFALTENOS	63
3.3.4. FRACCIONAMIENTO DE MALTENOS.....	64
 4. RESULTADOS	 65
 4.1. PRECIPITACIÓN DE ASFALTENOS Y FRACCIONAMIENTO SARA.....	 65
4.2. EVALUACIÓN DEL CRITERIO DE ESTABILIDAD DE LOS ASFALTENOS	69
4.2.1. ÍNDICE DE INESTABILIDAD COLOIDAL	69
4.2.2. RELACIÓN ASFALTENOS/RESINAS	70
4.2.3. MÉTODO STABILITY CROSS-PLOT	72
4.2.4. STANKIEWICZ PLOT.....	76
4.3. IDENTIFICACIÓN DE PARAFINAS DE ALTO PESO MOLECULAR.....	78
4.4. IDENTIFICACIÓN POR HTGC	84
 5. CONCLUSIONES	 88
 6. RECOMENDACIONES.....	 90
 BIBLIOGRAFÍA	 91
 ANEXOS.....	 96

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Muestras de crudo para analizar	59
Tabla 2. Porcentajes (%p/p) de las fracciones obtenidas de las muestras de crudo procedentes de las Cuencas: Valle del Magdalena Medio, Catatumbo, Valle Superior del Magdalena y Llanos Orientales.	66
Tabla 3. Porcentajes (%p/p) de las fracciones de saturados (S), aromáticos (Ar), resinas (R) y asfaltenos (A) obtenidas de las muestras de crudo empleando análisis S.A.R.A.	67
Tabla 4. Fraccionamiento S.A.R.A. y relación entre los parámetros físico-químicos.	68
Tabla 5. Análisis cuantitativo y cualitativo, de cada uno de los métodos SCP1, SCP2, SCP3, SCP4, planteados por Sepúlveda, que permiten tomar un criterio final.	75
Tabla 6. Comparativo de los criterios deducidos de los cuatro métodos	77

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Relación de publicaciones por año. Fecha de búsqueda: 25 de Agosto de 2016.....	24
Figura 4. Parafinas depositadas en tuberías de producción del Campo Colorado	31
Figura 5. Obstrucción de tuberías por precipitación de parafinas	33
Figura 6. Curva de precipitación de ceras parafínicas según la temperatura	34
Figura 7. Solubilidad de la parafina en el crudo	38
Figura 8. Fenómeno de cristalización realizado en el Instituto Colombiano del Petróleo-ICP, para diferentes crudos.....	39
Figura 9. Modelo de asfaltenos en estado coloidal	41
Figura 10. Representación de la precipitación, floculación y deposición de asfaltenos	42
Figura 11. Índice de inestabilidad coloidal	47
Figura 12. Estabilidad de los asfaltenos en función de la relación Asfaltenos/Resinas.	48
Figura 13. Método <i>STABILITY CROSS-PLOT</i> . (a) [(R/A)/(S/Ar)] vs [Ar/A] (b) (R/A)/(S/Ar)] vs [R/A] (c) [S/Ar] vs [R/A] (d) [(R/A)/(S/Ar)] vs [Ar/(S/A)]......	49
Figura 14. Método <i>Stankiewicz Plot</i> . [(A/R) vs (S/Ar)].....	50

Figura 15. Cromatografía líquida por elución en columna. Aislamiento de compuestos saturados, aromáticos y resinas según sus propiedades de elución sobre gel de sílice.	51
Figura 16. Esquema general de un cromatógrafo de gases.	54
Figura 17. Cromatograma del crudo del pozo Lisama-146.	55
Figura 18. Cromatograma modelo de un crudo con presencia de parafinas de alto peso molecular, obtenido por HTGC.....	57
Figura 19. Diagrama del procedimiento experimental.....	60
Figura 20. Cromatógrafo de gases con detector de ionización en llama. GC-FID/5890N <i>Agilent Technologies Inc</i>	61
Figura 21. Secuencia de cristalización de parafina.....	62
Figura 22. Procedimiento para la precipitación de asfaltenos.....	64
Figura 23. Índice de inestabilidad coloidal de los crudos colombianos analizados	69
Figura 24. Relación Asfaltenos/Resinas	70
Figura 25. Método <i>Stability Cross Plot 1</i> [(R/A)/(S/Ar)] vs [Ar/A].....	72
Figura 26. . Método <i>Stability Cross Plot 2</i> [(R/A)/(S/Ar)] vs [R/A].....	72
Figura 27. . Método <i>Stability Cross Plot 3</i> [S/Ar] vs [R/A].....	73
Figura 28. . Método <i>Stability Cross Plot 4</i> [(R/A)/(S/Ar)] vs [Ar/(S/A)]	73
Figura 29. <i>Stankiewicz Plot</i> para las 17 muestras objeto de estudio	76

Figura 30. Perfil cromatográfico obtenido por GC-FID, método HTGC, crudo proveniente del campo LSY 1118, columna DB SimDis (5m x 0,530 mm x 0,15 μ m).....	80
Figura 31. Perfil cromatográfico obtenido por GC-FID, método HTGC, crudo proveniente del campo TBY 1191, columna DB SimDis (5m x 0,530 mm x 0,15 μ m).....	80
Figura 32. Perfil cromatográfico obtenido por GC-FID, método HTGC, crudo proveniente del campo CRY 1116, columna DB SimDis (5m x 0,530 mm x 0,15 μ m).....	81
Figura 33. Perfil cromatográfico obtenido por GC-FID, método HTGC, crudo proveniente del campo TBY 1366, columna DB SimDis (5m x 0,530 mm x 0,15 μ m).....	81
Figura 34. Perfil cromatográfico obtenido por GC-FID, método HTGC, crudo proveniente del campo ALY 1135, columna DB SimDis (5m x 0,530 mm x 0,15 μ m).....	82
Figura 35. Perfil cromatográfico obtenido por GC-FID, método HTGC, crudo proveniente del campo BZY, columna DB SimDis (5m x 0,530 mm x 0,15 μ m). ...	82
Figura 36. Perfil cromatográfico obtenido por GC-FID, método HTGC, crudo proveniente del campo STY 1123, columna DB SimDis (5m x 0,530 mm x 0,15 μ m).....	83
Figura 37. Perfil cromatográfico obtenido por GC-FID, método HTGC, crudo proveniente del campo YGY 1182, columna DB SimDis (5m x 0,530 mm x 0,15 μ m).....	83
Figura 38. Perfil cromatográfico obtenido por GC-FID, método HTGC, precipitación con acetona, crudo proveniente del campo TBY 1191, columna DB SimDis (5m x 0,530 mm x 0,15 μ m).....	85

Figura 39. Perfil cromatográfico obtenido por GC-FID, método HTGC, precipitación con acetona, para el crudo proveniente del campo YGY 1113, columna DB SimDis (5m x 0,530 mm x 0,15 μ m).86

Figura 40. Perfil cromatográfico obtenido por GC-FID, método HTGC, precipitación con acetona, para el crudo proveniente del campo YGY 1182, columna DB SimDis (5m x 0,530 mm x 0,15 μ m).86

Figura 41. Perfil cromatográfico obtenido por GC-FID, método HTGC, precipitación con acetona, para el crudo proveniente del campo CRY 1116, columna DB SimDis (5m x 0,530 mm x 0,15 μ m).87

LISTA DE ANEXOS

pág

Anexo A. Perfil cromatográfico obtenido por GC-FID, método HTGC, precipitación con acetona, para el crudo proveniente del campo YGY 1182, columna DB SimDis (5m x 0,530 mm x 0,15 µm).....	96
Anexo B. Perfil cromatográfico obtenido por GC-FID, método HTGC, precipitación con acetona, para el crudo proveniente del campo CRY 1116, columna DB SimDis (5m x 0,530 mm x 0,15 µm).....	97
Anexo C. Perfil cromatográfico obtenido por GC-FID, método HTGC, empleando precipitación con acetona, crudo proveniente del campo LSY 1158, columna DB SimDis (5m x 0,530 mm x 0,15 µm).....	98
Anexo D. Perfil cromatográfico obtenido por GC-FID, método HTGC, precipitación con acetona, crudo proveniente del campo ALY 1135, columna DB SimDis (5m x 0,530 mm x 0,15 µm).....	98
Anexo E. Perfil cromatográfico obtenido por GC-FID, método HTGC, precipitación con acetona, crudo proveniente del campo IALY 1125, columna DB SimDis (5m x 0,530 mm x 0,15 µm).....	99
Anexo F. Perfil cromatográfico obtenido por GC-FID, método HTGC, precipitación con acetona, crudo proveniente del campo ISTE 1123, columna DB SimDis (5m x 0,530 mm x 0,15 µm).....	99
Anexo G. Perfil cromatográfico obtenido por GC-FID, método HTGC, precipitación con acetona, crudo proveniente del campo CRY 1102, columna DB SimDis (5m x 0,530 mm x 0,15 µm).....	100
Anexo H. Perfil cromatográfico obtenido por GC-FID, método HTGC, precipitación con acetona, crudo proveniente del campo STY 1103, columna DB SimDis (5m x 0,530 mm x 0,15 µm).....	100

Anexo I. Perfil cromatográfico obtenido por GC-FID, método HTGC, precipitación con acetona, crudo proveniente del campo CCY 1113, columna DB SimDis (5m x 0,530 mm x 0,15 μ m). 101

Anexo J. Perfil cromatográfico obtenido por GC-FID, método HTGC, precipitación con acetona, crudo proveniente del campo LSY 1118, columna DB SimDis (5m x 0,530 mm x 0,15 μ m). 101

Anexo K. Perfil cromatográfico obtenido por GC-FID, método HTGC, precipitación con acetona, crudo proveniente del campo RBY 1222, columna DB SimDis (5m x 0,530 mm x 0,15 μ m). 102

RESUMEN

TITULO: DETERMINACIÓN DE PARAFINAS DE ALTO PESO MOLECULAR POR CROMATOGRAFÍA GASEOSA DE ALTA TEMPERATURA Y PREDICCIÓN DE ESTABILIDAD DE ASFALTENOS POR MEDIO DE ANÁLISIS SARA, EN CRUDOS COLOMBIANOS.¹

AUTORES: Jhonatan Roberto Carreño Acevedo ² Marolyn Andrea Rodríguez Martínez ²

PALABRAS CLAVE: Precipitación, análisis SARA, estabilidad de asfaltenos, cromatografía de gases de alta temperatura, *whole oil*, parafinas de alto peso molecular.

La precipitación de asfaltenos y la deposición de parafinas son fenómenos causados por un cambio en el equilibrio de fases del crudo, resultante de las alteraciones termodinámicas y en composición; son responsables de problemas en varios eslabones de la cadena de valor del petróleo en Colombia y a nivel mundial. Este trabajo comprende la caracterización de los crudos según la estabilidad de los asfaltenos, y la determinación de parafinas de alto peso molecular (>C₄₀), de 17 muestras de crudo pertenecientes a cuatro cuencas sedimentarias de Colombia, analizadas mediante las técnicas: a). Fraccionamiento SARA, b). Precipitación con acetona (extracción de cristales de cera del crudo), y c). Cromatografía de gases de alta temperatura. Se logró predecir, con un porcentaje de confiabilidad entre el 69 y el 92%, la estabilidad de los asfaltenos en los crudos, mediante el uso de cuatro métodos que relacionan cuantitativa y cualitativamente los parámetros fisicoquímicos obtenidos del análisis SARA: Índice de Inestabilidad Coloidal, *Stankiewicz Plot*, Asfaltenos-Resinas y *Stability Cross-Plot*. Se encontraron parafinas de alto peso molecular, en algunos de los crudos que fueron tratados con las técnicas mencionadas anteriormente. Debido a factores como la baja concentración que representa menos del 2% de estos compuestos en el crudo, la gravedad API, la composición y maduración, no se evidenciaron cadenas más largas que C₅₀.

¹ Proyecto de grado

² Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos; Escuela de Ingeniería Química. Directora: Elena Stashenko, Química, Ph.D.

ABSTRACT

TITLE: DETERMINING LONG-CHAIN PARAFFINS BY HIGH TEMPERATURE GAS CHROMATOGRAPHY (HTGC), AND ASPHALTENE STABILITY PREDICTION BY SARA ANALYSIS IN COLOMBIAN CRUDE OILS¹.

AUTHORS: JHONATAN ROBERTO CARREÑO ACEVEDO, MAROLYN ANDREA RODRÍGUEZ MARTINEZ².

KEYWORDS: Waxes, asphaltenes, SARA analysis, asphaltene stability, gas chromatography high temperature, whole oil, high molecular weight paraffins.

The asphaltene precipitation and paraffine deposition are phenomena caused by a change in the phase equilibrium in crude oil, it results from alterations in the pressure, temperature and composition; they are responsible for problems in the production, surface facilities and the transport oil in Colombia and worldwide. This work includes the characterization of crude oils according to the stability of the asphaltenes and the determination of high molecular weight paraffins (>C₄₀) in 17 samples of crude oil belonging to four Colombian sedimentary basins, analyzed by the techniques a). SARA fractionation, b). Acetone precipitation for extraction of waxy crystals from crude, y c). High temperature gas chromatography.

It was possible to predict the stability of the asphaltenes in crude oils with a range between 69 and the 92 % percentage of reliability, using four methods that relate quantitatively and qualitatively the physicochemical parameters SARA fractionation, they are: Colloidal Inestability Index, Stankiewicz Plot, Stability Cross-Plot and Asphaltene/Resins Relation. Were found high molecular weight paraffines (>C₄₀) in some of the samples treated with the techniques mentioned above. Due to facts as the low concentration that represented less that 2 % of these compounds in the crude oils, the API gravity, the composition and maturation, it was not possible find chains longer than C₅₀.

¹ Bachelor thesis

² Physic-chemist Engineering. Chemical Engineering School. Petroleum Engineering School. Director: Elena E. Stashenko, Chemist, Ph.D.

ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

ANH	Agencia Nacional de Hidrocarburos
API	<i>American Petroleum Institute</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
ARO	Aromáticos
BPD	Barriles Por Día
c.a.	Cantidad Aproximada
CII	Índice de Inestabilidad Coloidal
CROMM	Laboratorio de Cromatografía
MASS	y Espectrometría de Masas
FID	<i>Flame Ionization Detector</i> (Detector de Ionización en Llama)
HTGC	<i>High Temperature Gas Chromatography</i> (Cromatografía Gaseosa de Alta Temperatura).
ICP	Instituto Colombiano del Petróleo
RES	Resinas
SAT	Saturados
SCP	<i>Stability Cross Plot</i>
SPE	<i>Society of Petroleum Engineers</i>
S.A.R.A.	Saturados Aromáticos Resinas y Asfaltenos
UIS	Universidad Industrial de Santander

INTRODUCCIÓN

La deposición de orgánicos es un problema que ha afectado gravemente la producción de campos petroleros en Colombia y en el mundo; el tipo y la cantidad de depósitos de estos compuestos orgánicos pesados del petróleo varían dependiendo de los hidrocarburos presentes, y de la cantidad relativa de cada familia orgánica involucrada³. Reistle Jr.⁴ encontró que un problema recurrente en producción, era la formación de precipitados derivados de crudos parafínicos o de base mixta, compuestos principalmente, por ceras o cristales de parafinas, resinas, gomas, y asfaltenos.

La precipitación de asfaltenos y deposición de parafinas son fenómenos causados por un cambio en el equilibrio de fases del crudo que se producen cuando ocurren alteraciones termodinámicas o de composición, además son responsables de problemas por taponamiento de tubería de producción, facilidades de superficie, líneas de flujo, equipos de procesamiento del crudo y desactivación del catalizador en procesos de refinación⁵.

Con el objetivo de enfocar las herramientas y métodos de la geoquímica orgánica en la comprensión de estos fenómenos, la realización de este trabajo de investigación se divide en dos partes: primero, se caracterizaron los crudos según la estabilidad de los asfaltenos, deducido de la composición del crudo, y segundo, se realizó la determinación de parafinas de alto peso molecular (>C₄₀); estos análisis se hicieron en 17 muestras de crudo pertenecientes a cuatro cuencas sedimentarias de Colombia: Valle Superior del Magdalena, Valle Medio Magdalena, Catatumbo y Llanos Orientales. Las muestras fueron analizadas

³ DELGADO, J. G. Asfaltenos composición, agregación, precipitación. laboratorio de formulación, interfases, reología y procesos. En: *Cuadernos FIRP*, 2006. Vol. 1, p- 38.

⁴ C.E REISTLE, J., & BLADE, O. C. (1932). Paraffin and Congealing Oil Problem.

⁵ PADILLA, D. L., & WATT, K. E. *Precipitación de asfaltenos: Técnicas de predicción y control Asphaltene precipitation* : En: *Prediction and Control Techniques*. 2015. Universidad de San Buenaventura

mediante las técnicas: a). Fraccionamiento SARA, b). Cromatografía de gases de crudo total (*Whole oil*) c). Precipitación con acetona (extracción de cristales de cera del crudo) y d). Cromatografía de gases de alta temperatura.

Los análisis de estas muestras para la determinación de la estabilidad de los asfaltenos se realizaron mediante el uso de cuatro métodos que relacionan cuantitativa y cualitativamente los parámetros fisicoquímicos obtenidos del análisis SARA: Índice de Inestabilidad Coloidal, *Stankiewicz Plot*, Asfaltenos-Resinas y *Stability Cross-Plot*, y se obtuvo un veredicto sobre la estabilidad de los asfaltenos.

El segundo aspecto se fundamentó en encontrar parafinas de alto peso molecular (cadenas de más de 40 carbonos) en los crudos; se verificó empleando las técnicas: precipitación con acetona (extracción de cristales de cera del crudo), cromatografía de gases de crudo total (*Whole Oil*) y cromatografía de gases de alta temperatura.

Es conveniente conocer detalladamente la composición química de un crudo y los productos de su procesamiento, de este modo se tendrían herramientas necesarias para el uso integral de los hidrocarburos, lo que contribuiría hacia un mejor diseño, optimización y procesamiento eficiente de las operaciones, es en esta vía, en la que se enfoca el presente trabajo de investigación.

MARCO DE ANTECEDENTES

La **Figura 1** presenta la consulta realizada en la base de datos *Scopus (Elsevier)* donde se puede ver la cantidad de publicaciones en las que se ha implementado la técnica analítica denominada cromatografía de gases de alta temperatura (HTGC) por sus siglas en inglés.

Figura 1. Relación de publicaciones por año.⁶



En la **Figura 1** se puede ver que en los últimos 20 años, se presenta una tendencia al aumento en la cantidad de publicaciones, siendo el año 2015 el período con mayor cantidad de artículos, superando las 800 publicaciones. Esta tendencia refleja el involucramiento de esta técnica analítica en nuevos campos,

⁶ Fuente: Scopus (Elsevier). Período de observación: 1996-2016. Ecuación de búsqueda: TITLE-ABS-KEY ("high temperature gas chromatography"). Fecha de búsqueda: 25 de Agosto de 2016.

como la geoquímica orgánica, donde se han podido aprovechar sus ventajas para mejorar los límites de resolución de la cromatografía de gases convencional.

A finales del siglo XX, muchas publicaciones se enfocaron en evaluar el comportamiento de la HTGC y métodos afines como la cromatografía por fluido supercrítico y la cromatografía de capa fina, en el análisis de ceras parafínicas en crudos para encontrar la distribución de números de carbono con el fin de predecir el comportamiento de las ceras en otras propiedades como el punto de fusión, el índice de refracción y la viscosidad cinemática cuyos valores son función del número de carbono promedio. Esto se puede verificar en varios trabajos como Gupta, *et. al*⁷, Oschmann, *et. al*⁸ y Thanh, *et. al*⁹.

Con el inicio del milenio y el avance en la ciencia de materiales, la electrónica y la informática y el procesamiento digital de datos, la HTGC mejoró su capacidad de resolución, y ya en algunas publicaciones como Hsieh *et. al*¹⁰. se mencionaba que se podían observar cadenas de hasta 120 carbonos. Las publicaciones de este período se enfocaron en aplicar la técnica en el análisis de problemas de producción específicos como se puede observar en la publicación de Kumar, *et. al*¹¹. en este trabajo realizaron la caracterización de ceras microcristalinas y su distribución de número de carbonos en muestras de crudos de la zona alta de Bombay en la India; encontraron que las muestras presentan una distribución gaussiana con cadenas que van desde C21 hasta C76. Además, el trabajo de

⁷ GUPTA, A. K., & SEVERIN, D. Characterization of Petroleum Waxes By High Temperature Gas Chromatography - Correlation With Physical Properties. *En: Petroleum Science and Technology*, 1997. Vol.15. N°9-10, p. 943-957.

⁸ OSCHMANN, H. J., PRAHL, U., & SEVERIN, D. Separation of Paraffin From Crude Oil By Supercritical Fluid Extraction. *En: Petroleum Science and Technology*, 1998. Vol.16. N° (1-2), p. 133-143.

⁹ THANH, N. X., HSIEH, M., & PHILP, R. P. Waxes and asphaltenes in crude oils. *En: Organic Geochemistry*, 1999. Vol. 30. N° (2-3), p. 119-132.

¹⁰ HSIEH, M., PHILP, R. P., & DEL RIO, J. Characterization of high molecular weight biomarkers in crude oils. *En: Organic Geochemistry*, 2000. Vol 31. N° 12, p. 1581-1588.

¹¹ KUMAR, S., GUPTA, A. K., & AGRAWAL, K. M.. Studies on Carbon Number Distribution of High Melting Microcrystalline Waxes. *En: Petroleum Science and Technology*, 2003. Vol 2. N° (7-8), p. 1253-1263.

Boukadi, *et. al.*¹² se enfocó en caracterizar las ceras microcristalinas presentes en depósitos orgánicos presentes en tanques de almacenamiento en mezclas de crudo de Túnez, ellos usaron una modificación de la técnica convencional de precipitación por acetona para posteriormente examinarlas por HTGC. Recientemente en el trabajo de Quan, *et. al.*¹³ se examinó el efecto de temperaturas de operación altas y bajas en la deposición de ceras usando el dispositivo destilación-extracción *cold-finger* o “dedo frío” y su caracterización por HTGC. Encontraron que las bajas temperaturas aumentan la cantidad del depósito pero disminuyen la cantidad de componentes de alto peso molecular, mientras que cuando la temperatura del crudo es alta, se forma una capa más dura de depósito con un alto porcentaje de componentes de alto peso molecular, pero la cantidad total de depósito es más baja. Mientras que en el trabajo de Quan, *et. al.*¹⁴, se examinaron los fenómenos de la deposición de ceras en crudos con emulsión agua-aceite en un dispositivo *flow-loop* con diferentes cortes de agua, y encontraron que, el grosor del depósito disminuye para luego aumentar, a medida que aumenta el corte de agua. La distribución de números de carbono por HTGC mostró una tendencia gaussiana, presentando principalmente cadenas desde C12 hasta C32 en los depósitos que se generaron, teniendo porcentajes en peso mayores a bajos cortes de agua.

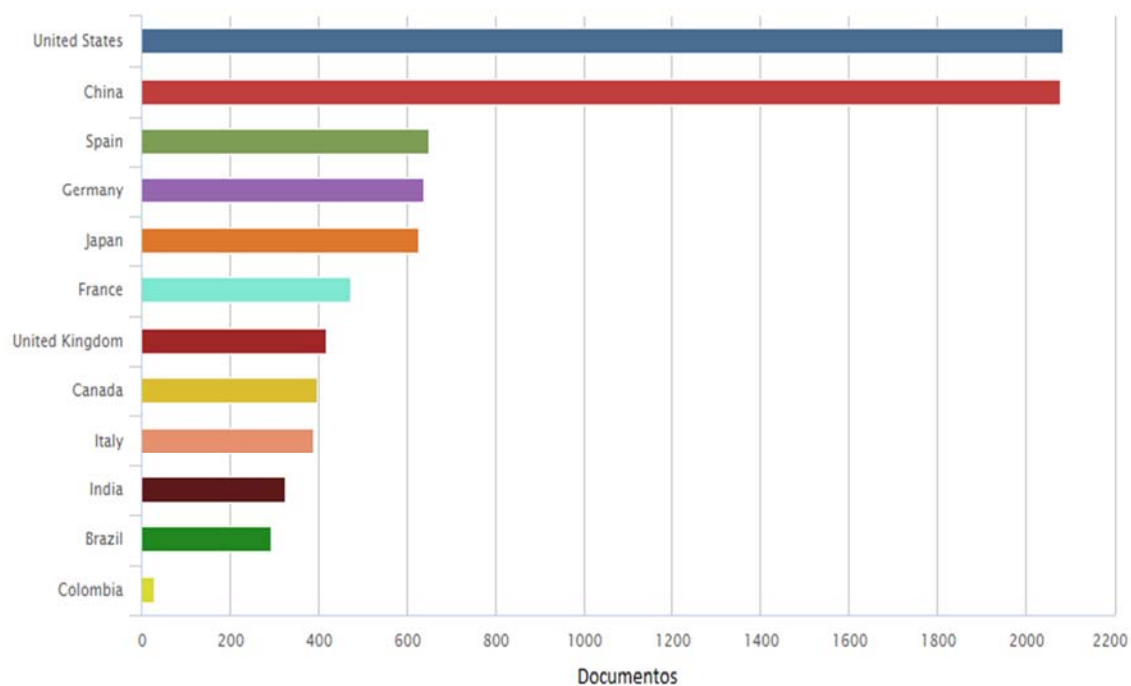
En la **Figura 2** se observa que Estados Unidos y China son los países con mayor cantidad de publicaciones en la aplicación de la cromatografía de gases de alta temperatura, mientras que por Iberoamérica, España es el país con mayor cantidad de publicaciones (651) y le siguen Brasil (292) y Argentina (44).

¹² BOUKADI, A., PHILP, R. P., & THANH, N. X. Characterization of paraffinic deposits in crude oil storage tanks using high temperature gas chromatography. *En: Applied Geochemistry*, 2005. Vol. 20. N° 10, p. 1974–1983.

¹³ QUAN, Q., GONG, J., WANG, W., & WANG, P. The Influence of Operating Temperatures on Wax Deposition During Cold Flow and Hot Flow of Crude Oil. *En: Petroleum Science and Technology*, 2016. Vol. 33, p. 272–277.

¹⁴ QUAN, Q., WANG, W., WANG, P., ZHOU, Y., & GONG, J. Wax Deposition of Water-in-crude Oil Emulsion in a Flow-loop Apparatus. *En: Petroleum Science and Technology*, 2015. Vol.33. N° 5, p. 520–526.

Figura 2. Cantidad de documentos publicados por países o territorio¹⁵

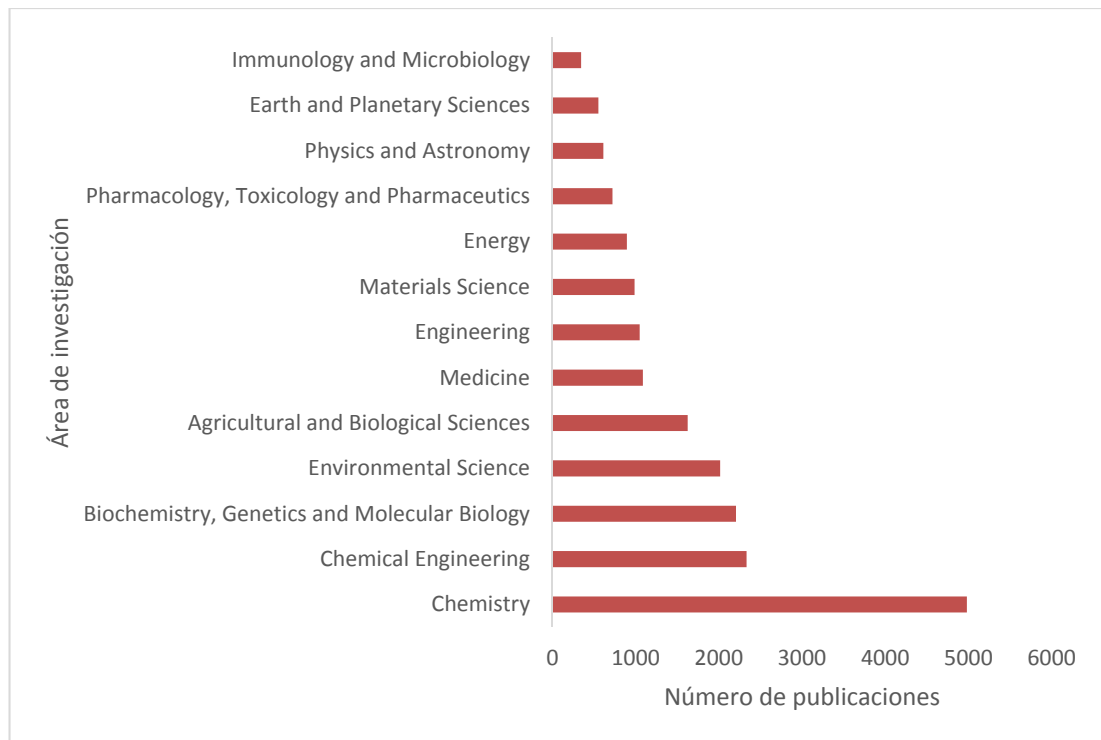


En la **Figura 3** se pueden ver las diferentes áreas donde se han realizado investigaciones usando cromatografía de gases de alta temperatura. La química es el campo que más publicaciones ha realizado seguido por la ingeniería química. Nuevos campos como la medicina, la ingeniería, la ciencia de materiales y el sector energético han incrementado su interés en ésta técnica analítica. El sector energético ocupa un poco más del 8.6 % del total de publicaciones con 920 documentos en gran parte enfocados en mejorar la comprensión de procesos catalíticos y el rendimiento en combustibles. Es relevante acotar que de 20 publicaciones hechas durante el año 2015 en la revista especializada *Energy and Fuels*, 16 publicaciones fueron realizadas por empresas petroleras y académicos

¹⁵ Fuente: Scopus (Elsevier). Período de observación: 1996-2016. Ecuación de búsqueda: TITLE-ABS-KEY ("high temperature gas chromatography"). Fecha de búsqueda: 25 de Agosto de 2016.

asiáticos, especialmente de China, lo cual demuestra el interés de la segunda economía mundial en esta área de investigación.

Figura 3. Relación de publicaciones por año según el área de investigación. ¹⁶



¹⁶ Fuente: Scopus (Elsevier). Período de observación: 1996-2016. Ecuación de búsqueda: TITLE-ABS-KEY ("high temperature gas chromatography"). Fecha de búsqueda: 25 de Agosto de 2016.

1. MARCO TEÓRICO

1.1. DEFINICIÓN DE CRUDO

El petróleo es una mezcla compleja constituida principalmente por hidrocarburos, con una pequeña proporción de material inorgánico; es un fluido que a condiciones de yacimiento permanece en los intersticios de la roca almacén y su composición varía dependiendo de los cambios geoquímicos que ocurren durante el tiempo geológico, incluyendo algún fenómeno de migración o biodegradación. Químicamente, contiene agregados moleculares de distinta composición y tamaño, y se identifica como una dispersión coloidal donde los asfaltenos permanecen en suspensión en una fase líquida, debido a la acción peptizante de la fracción aromática y especialmente, de las resinas.¹⁷

Existen cuatro fracciones que se encuentran en proporción variable en la gran mayoría de los crudos: a). Saturados, b). Aromáticos, c). Resinas y d). Asfaltenos; esta clasificación puede ser cuantificada mediante el análisis S.A.R.A. con el cual se obtiene información relevante para varios sectores de la cadena de valor de los hidrocarburos.

1.2. DEPÓSITOS ORGÁNICOS

La totalidad de crudos contiene parafinas que a su vez están conformadas por alcanos lineales, isómeros y ciclo-alcanos, pero por causa de su madurez, temperatura, profundidad, tipo de kerógeno, edad geológica, entre otras causas geoquímicas, existen crudos con porcentajes muy bajos de asfaltenos. Lo que

¹⁷ BOHORQUEZ, Natalia. Influencia de la estructura de los asfaltenos en la precipitación de parafinas en los depósitos del campo Colorado. Trabajo de grado de maestría. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físico-químicas 2015. p. 10

ocurre es que los hidrocarburos que se producen en la roca generadora generalmente migran a través de rocas permeables hasta acumularse en una roca almacén. Durante ese recorrido ocurren cambios termodinámicos que alteran su composición original dejando los compuestos de mayor peso molecular y estructuras más complejas por el camino; esa alteración composicional puede causar problemas de precipitación y deposición de material orgánico conformado, principalmente, por parafinas y asfaltenos.

Algunos campos tienen graves afectaciones a nivel de producción por estos depósitos, ya que se pueden presentar en la región cercana a la cara del pozo, tuberías de producción, líneas de superficie, equipos de superficie y tanques de almacenamiento¹⁸, provocar daño a la formación, taponar las tuberías de manera drástica, y restringir el flujo (ver **Figura 4**).

Uno de los casos sobresalientes en Colombia, sobre la afectación de la precipitación de orgánicos en la producción, es el campo Colorado. Está ubicado en la Cuenca del Valle Medio del Magdalena, y desde los inicios de su explotación, a mediados del siglo XX, ha presentado la precipitación de parafinas, sin que se haya estudiado a profundidad la precipitación de asfaltenos. En su historial, se ha registrado el taponamiento de líneas, declinación en la producción que se acerca al 20 % anual y hasta el cierre de pozos.¹⁹

¹⁸ CHAVARRÍA, S. D., & NIÑO, A.. Evaluación del Daño a la Formación Productora por Precipitación de Parafinas y Asfaltenos en el Campo Colorado. Trabajo de grado Ingeniería de Petróleos. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físico-químicas. 2010. p. 22.

¹⁹ *Ibíd.* p. 28.

Figura 4. Parafinas depositadas en tuberías de producción del Campo Colorado²⁰



La magnitud del depósito depende de dos situaciones fundamentales: la composición del crudo y los cambios termodinámicos sucedidos desde que el pozo es puesto en producción. Son las diferentes condiciones operacionales las que generan cambios fisicoquímicos y termodinámicos en las condiciones del yacimiento y consecuentemente se engendran cambios de fase con la respectiva segregación y deposición de parafinas y asfaltenos causando restricción al flujo en diferentes partes del sistema de producción. Aunque las parafinas y asfaltenos pueden precipitar conjuntamente, el mecanismo de deposición, las técnicas de remoción y prevención son distintas.²¹

1.3. PARAFINAS

Las parafinas son esencialmente mezclas de largas cadenas lineales hidrocarbonadas (n-parafinas), algunas de ellas caracterizadas por poseer adicionalmente un conjunto de cadenas ramificadas y presencia de alicíclicos, aromáticos y anillos condensados que modifican sus propiedades de flujo.

²⁰ MARTÍNEZ, R; AMAYA, M. Aplicación de un tratamiento químico para el control de parafina en la tubería de producción en el crudo del Campo Escuela Colorado. Trabajo de grado de Ingeniería de Petróleos. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. 2010. 36 p.

²¹ CHAVARRÍA. Op. Cit. p. 24.

Además, son moléculas apolares cuya interacción se debe principalmente a las fuerzas de Van der Waals.^{22 23}

1.3.1. Deposición de parafinas. Las parafinas son de naturaleza cristalina y se precipitan debido a una alteración en su equilibrio termodinámico. Esta precipitación ocurre en el crudo por debajo de su punto de cristalización, y causa una pérdida de la solubilidad de la parafina en el crudo. La solubilidad de las parafinas de elevado peso molecular disminuye drásticamente, y se agregan y depositan como cristales estables, en condiciones de flujo²⁴. Se aglomeran y comienzan a precipitarse a temperaturas inferiores o iguales a su punto de cristalización formando un depósito de color blanco o cristalino y al estar presentes sustancias asfálticas toman un color oscuro. Si la temperatura es suficientemente baja superará su punto de fluidez, lo que indica que el crudo dejará de fluir. Sin embargo, la pérdida de solubilidad de la parafina en el crudo no necesariamente ocasiona la formación de depósitos, ya que para que se aglomeren sus cristales (que tienen formas finas y alargadas) es necesaria la presencia de un material nucleante (generalmente los asfaltenos) que hace las veces de recolector, creando redes de cristales de mayor densidad y tamaño.²⁵

Las parafinas tienden a depositarse en las formaciones productoras, en *tubing* o en las líneas de superficie, acarreando pérdidas severas que afectan la producción. Ver **Figura 5**. Esto es de suma importancia y sucede generalmente,

²² SANJAY, M., SIMANTA, B., & KULWANT, S. Paraffin Problems in Crude Oil Production And Transportation: A Review. En: *SPE Production & Facilities*, 1995. Vol. 10. N° 1, p. 50–54.

²³ MONGER-MCCLURE, T. G., TACKETT, J. E., & MERRILL, L. S. Comparisons of Cloud Point Measurement and Paraffin Prediction Methods. En: *SPE Production & Facilities*, 1999. Vol. 14. N°1, p. 4–16.

²⁴ RODRIGUEZ, L., & CASTAÑEDA, M. Estudio de los fenómenos de cristalización de parafinas en el comportamiento fluido dinámico de crudos parafínicos. En: *Ciencia, Tecnología Y Futuro*, 2001. Vol. 2. N° 2, p. 65–79.

²⁵ HAMMAMI, A., RATULOWSKI, J., & COUTINHO, J. A. P. Cloud Points: Can We Measure or Model Them? En: *Petroleum Science and Technology*, 2003. Vol. 21. N° (3–4), p. 345–358.

cuando ocurre una caída de presión y la temperatura llega por debajo del punto de nube.²⁶

Figura 5. Obstrucción de tuberías por precipitación de parafinas²⁷



1.3.2. Factores que influyen en la precipitación y deposición de parafinas. La causa que influye en mayor medida en que se produzcan los depósitos de parafinas es la disminución de la temperatura; en menor medida son la presión y la composición. Si en alguna parte del sistema de producción ocurre una caída de temperatura por debajo del punto de nube, se iniciará el mecanismo con el que se forman los cristales de parafina.

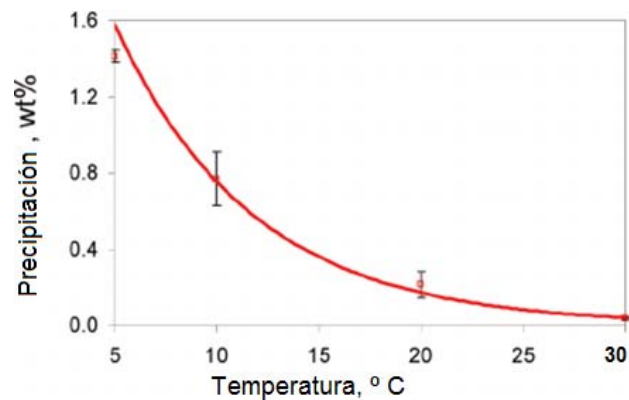
1.3.3. Temperatura. La temperatura es trascendental para la solubilidad de la parafina que actúa como un soluto, dentro del resto del crudo que hace las veces de solvente; la solubilidad de la parafina y la temperatura tienen una relación directa (Ver Figura 6). En su orden están cuatro temperaturas críticas: punto de cristalización, punto de gel, punto de fluidez y temperatura de fusión. El punto de nube o de cristalización, es aquella temperatura a la cual aparecen los primeros

²⁶ VILLABONA CARVAJAL, C. A., & GONZÁLEZ GARCÍA, D. P. Mejora de la movilidad del crudo parafínico mediante campos magnéticos. Trabajo de grado de Ingeniería Electrónica. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físico-mecánicas. 2009.

²⁷ TEJERO, V. H. Caracterización de parafinas a través de métodos no convencionales. Trabajo de grado de Ingeniería de Petróleos. Ciudad de México. Universidad Autónoma de México. Facultad de Ingeniería. 2011. 22 p

cristales de parafina. El punto de fluidez es aquella temperatura en la que la solución cesa de fluir. El punto de fusión es la temperatura a la que el fluido se congela, mientras que el punto de gel es aquella temperatura a la que se inicia la formación de una red cristalina cuando el fluido se mantiene en reposo y se va enfriando la muestra por debajo del punto de cristalización.

Figura 6. Curva de precipitación de ceras parafínicas según la temperatura²⁸



1.3.4. Presión. La solubilidad de las parafinas 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, lo que causa un incremento en el punto de cristalización.²⁹

1.3.5. Efecto del peso molecular y del punto de fusión de la parafina. El peso molecular aparente de la solución parafinas-crudo es directamente proporcional a

²⁸ HAN, S., HUANG, Z., SENRA, M., HOFFMANN, R., & FOGLER, H. S. Method to determine the wax solubility curve in crude oil from centrifugation and high temperature gas chromatography measurements. *En: Energy and Fuels*, 2010. Vol.24. N° 3, p. 1753–1761.

²⁹ ARIZA LEÓN, Emiliano. Determinación del umbral de cristalización de las parafinas en el crudo del Campo Colorado. Trabajo de grado de maestría. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físico-químicas. 2008. p. 36.

la temperatura del punto de cristalización, esto se evidencia especialmente en crudos de base parafínica.³⁰

1.3.6. Efecto de la naturaleza de la solución. La composición física indica la presencia y cantidad de materiales como: agua, resinas, metales, productos de corrosión, material asfáltico coloidal, arena y arcilla, que actúan como centros de nucleación de las parafinas. Si la composición fisicoquímica 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.³¹

1.3.7. Efecto de la proporción relativa de solvente-soluto. Como se mencionaba anteriormente, la concentración de parafinas en el crudo incrementa el punto de cristalización. Esto es porque el crudo se comporta como una solución donde las parafinas actúan como soluto y el resto del crudo como solvente. Cuando el crudo tiene gas disuelto en solución (lo cual se mide por un alto valor del GOR, relación gas-aceite) el punto de cristalización tiene un valor menor debido a que las burbujas de gas distribuidas en el aceite tienen una energía de presión adicional que facilita el 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.³²

1.3.8. Mecanismos de deposición de parafinas. En los yacimientos en los que la temperatura está por encima del punto de cristalización, el punto crítico en donde puede iniciar la precipitación y acumulación de parafinas, es en la tubería de

³⁰. *Ibíd.*, p. 37.

³¹ *Ibíd.*, p. 38.

³² RAI, R., SARKAR, B., & DALAL, V. Multiphase Transportation of High Waxy Crudes. *En: SPE Advanced Technology Series*, 1996. Vol. 4. N° 1, p. 178–184.

producción, ya que es allí donde se presenta una fuerte liberación de presión y una caída de temperatura³³. La deposición de parafinas en tuberías y oleoductos está regida por tres mecanismos: difusión molecular, esfuerzo de cizalla y movimiento browniano.

1.3.8.1. Difusión molecular. Es el mecanismo determinante mientras la temperatura del crudo es superior a la del punto de nube. Cuando el crudo asciende desde el yacimiento hasta la superficie, ocurre una transferencia de calor con las paredes de la tubería, y se forma un perfil de temperatura que en algún momento encuentra temperaturas menores a las del punto de nube donde se concentran los cristales de parafinas que originan la difusión.³⁴

1.3.8.2. Dispersión por corte o esfuerzo de cizalla. Este mecanismo ocurre cuando la temperatura del crudo está por encima de su punto de nube. Los cristales de parafina son llevados por esfuerzo de corte a las paredes de la tubería donde se juntan con capas anteriormente formadas por difusión molecular. En ambientes de flujo turbulento la habilidad de constituyentes de las parafinas para solidificarse y alcanzar el punto de fluidez es disminuir la nucleación mediante la perturbación del flujo, mientras que el flujo laminar las moléculas de parafina tienden a alinearse adyacentes unas a otras en la dirección del flujo induciendo a la nucleación y formación de cristales.³⁵

1.3.8.3. Movimiento browniano. Los cristales de parafina cuando comienzan a precipitarse según sea la velocidad de enfriamiento y de flujo producen un movimiento lateral, con lo cual se crean cristales que se transportan al azar y

³³ MONGER-MCCLURE, T. G., TACKETT, J. E., & MERRILL, L. S. Comparisons of Cloud Point Measurement and Paraffin Prediction Methods. En: SPE Production & Facilities, 1999. Vol 14. N°1, p. 4-16

³⁴ DIAZ, H., & LOZA, J. Precipitación de parafinas y asfaltenos, causas, prevención y soluciones. Trabajo de grado de Ingeniería de Petróleos. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingeniería de Petróleos. 1995. p. 24.

³⁵ ARIZA. Op. Cit. p. 39.

producen depósitos con un grado de consistencia específico.³⁶

1.3.9. Propiedades de las parafinas

1.3.9.1. Cristalización de parafinas. Los puntos de cristalización y de fusión son conceptualmente lo mismo, pero difieren en que el segundo, se usa para una sustancia pura mientras que el primero es para soluciones o mezclas; ese es el caso de las parafinas. El punto de cristalización está determinado por la presión, temperatura y composición del crudo, y otras propiedades reológicas importantes son los puntos de fluidez y de gel, que se involucran según sea la estructura, el tamaño y el número de cristales de cera parafínica.³⁷ Los cristales de cera que se forman, cuando la parafina pierde solubilidad en el crudo, son de comportamiento termoplástico. Se distinguen dos tipos, las ceras macro-cristalinas y micro-cristalinas; las primeras están compuestas principalmente por *n*-alcanos con longitud de cadena dentro del rango C20-C60, sus cristales son grandes, bien formados y quebradizos; las micro-cristalinas también conocidas como amorfas, presentan una alta proporción de iso-parafinas y ciclo-parafinas en el rango de C30-C60, que dan lugar a cristales pequeños e irregulares, razón por la cual tienen un punto de fusión más elevado que las ceras macro-cristalinas. Durante la cristalización las estructuras sólidas ordenadas se generan a partir de una fase desordenada o solución diluida mediante tres procesos: nucleación, crecimiento y aglomeración. Cuando la temperatura de la solución desciende hasta el punto de nube, la energía del movimiento molecular produce aproximaciones entre los cristales formados y sigue una agregación de cadenas adyacentes alineadas. Las partículas de parafina se van adhiriendo formando cristales ordenados. Cuando estos cristales alcanzan un tamaño crítico y cierta estabilidad se inicia la fase de

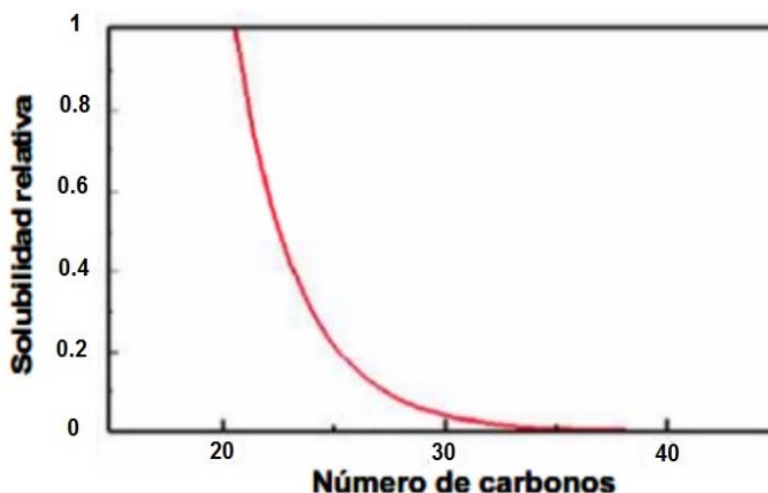
³⁶ CHAVARRÍA. Op. Cit. p. 26.

³⁷ BOHORQUEZ. Op. Cit. p. 15.

nucleación.^{38 39}

1.3.9.2. Masa molecular y punto de fusión de la parafina. El punto de fusión aumenta a medida que crece el número de la cadena de carbonos, lo que ocasiona que se disminuya su solubilidad en solventes apolares (Ver Figura 7). Esto equivale a decir que la concentración de parafinas es determinante en el punto de fusión y por ende en la temperatura de cristalización. Por ejemplo, si se tienen dos muestras de crudo con igual cantidad de solvente e igual cantidad de soluto, pero uno de ellos tiene un peso molecular promedio más alto, precipitará primero la solución con el peso molecular más alto.⁴⁰

Figura 7. Solubilidad de la parafina en el crudo⁴¹



³⁸ SRIVASTAVA, S. P., TANDON, R. S., VERMA, P. S., SAXENA, A. K., JOSHI, G. C., & PHATAK, S. D. Crystallization behaviour of n-paraffins in Bombay-High middle-distillate wax/gel. *En: Fuel*, 1992. Vol. 71 N° 5, p. 533–537.

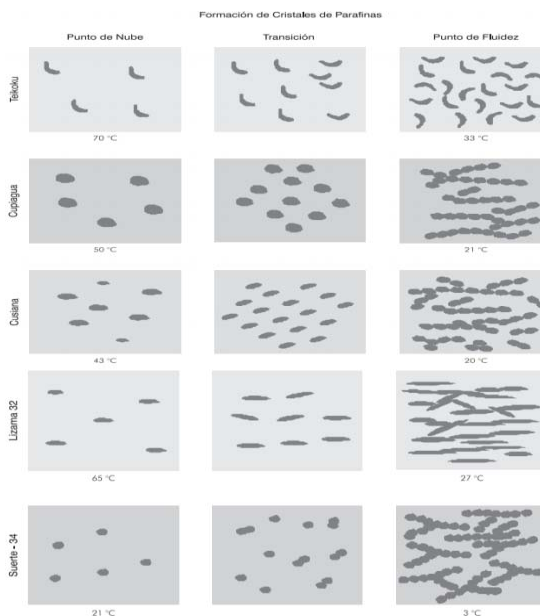
³⁹ SANJAY, M., SIMANTA, B., & KULWANT, S. Paraffin Problems in Crude Oil Production And Transportation: A Review. *En: SPE Production & Facilities*, 1995. Vol. 10. N° 1, p. 50–54.

⁴⁰ NAVARRETE, J. C., & Cediel, F. A. Estudio de factibilidad con el aceite liviano de ciclo para la remoción de depósitos orgánicos. Aplicado a campo colombiano. Trabajo de grado de Ingeniería de Petróleos. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físico-químicas. 2010. 34 p.

⁴¹ SIMPSON, T. P. Crystallising Point of Paraffin Wax. *En: A. P. BJERREGAARD, CXXVIII(9)*, 1925. Vol 1. N° 1. p. 1462–1469.

1.3.9.3. Punto de fluidez. El punto de fluidez de un crudo es un índice de la temperatura más baja a la cual todavía fluye, es decir, a temperaturas menores de este punto, el fluido pierde su capacidad para fluir. Este se puede determinar bajo protocolos establecidos en ASTM D-97⁴². Este fenómeno puede ocurrir tanto con aceites livianos como en crudos pesados. El carácter de la cristalización de las parafinas al enfriarse depende de la velocidad de formación de los núcleos de cristalización y de su crecimiento. Cuanto más baja sea la temperatura, mayor será la velocidad de formación de los núcleos de los cristales pero menor su velocidad de crecimiento (Ver Figura 8). 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.⁴³

Figura 8. Fenómeno de cristalización realizado en el Instituto Colombiano del Petróleo-ICP, para diferentes crudos.⁴⁴



⁴² ASTM. (1984). Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products 1, 5, 2–9.

⁴³ CHAVARRÍA. Op. Cit. p. 28.

⁴⁴ RODRIGUEZ, L., & CASTAÑEDA, M. Estudio de los fenómenos de cristalización de parafinas en el comportamiento fluido dinámico de crudos parafínicos. En: Ciencia, Tecnología Y Futuro, 2001. Vol 2. N° 2, p. 65–79.

1.4. ASFALTENOS

Los asfaltenos son considerados como la fracción pesada del petróleo, que puede ser diluida en solventes aromáticos como el tolueno y que se precipita en presencia de solventes como: n-pentano, n-hexano o n-heptano. Se hallan dispersos en el crudo, gracias a la presencia de resinas, conformando así un estructura micelar. Se definen en función de la solubilidad y no por la estructura química debido a su complejidad estructural; están compuestos por una cadena de carbonos policíclicos aromáticos de estructura amorfa, con algunos heteroátomos presentes, los cuales están organizados en grupos funcionales como: carboxilo, cetonas, aldehídos, benzotiofenos, dibenzotiofenos, naftenobenzotiofenos, sulfuros alquílicos, sulfuros alquil-arílicos y sulfuros arílicos en su estructura molecular.⁴⁵

Alayón⁴⁶ considera a los asfaltenos como macroestructuras con un peso molecular entre 800-3000 y con una estructura cuya matriz es un grupo de 4 o 5 anillos bencénicos, ligados por grupos nafténicos y con prolongaciones de tipo alquilo. En estos estudios se han utilizado técnicas como espectrometría de infrarrojo, resonancia magnética nuclear y difracción de rayos X.

Precipitación de asfaltenos. La precipitación de asfaltenos es el proceso mediante el cual los compuestos de este origen aparecen en fase insoluble como resultado de las alteraciones en las condiciones termodinámicas y operacionales del sistema de producción. Se genera de esta forma la desestabilización del material

⁴⁵ ESCALIER, J. C., BOULET, R., COLIN, J. M., FRANCE, E. L. F., PETROLE, I. F. D. U., & FRANCE, T. Characterization of Heavy Crude Oils and Petroleum Residues. *En*: Review of the Results Obtained By the Asvahl Analytical Group, 1988. Vol. 10, p. 37–41.

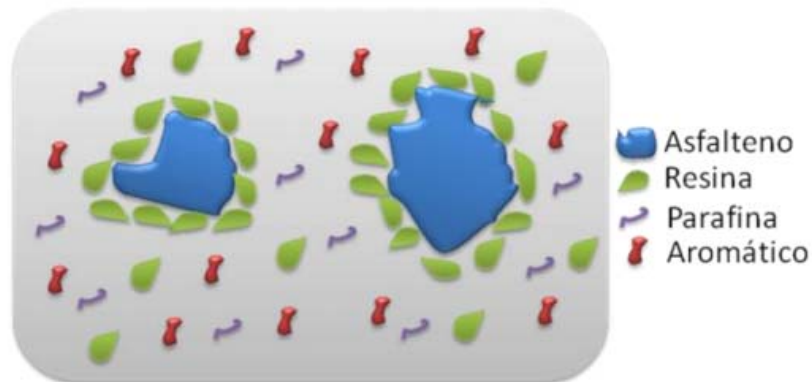
⁴⁶ ALAYON, M.. Asfaltenos. Ocurrencia y floculación. *En*: Cuadernos FIRP, 2004. p. 9–16.

Retrieved from

http://aulavirtual.monagas.udo.edu.ve/file.php/81/Material_para_el_tercer_examen/S369PP_Asfaltenos.pdf

asfalténico, que se manifiesta cuando las partículas rompen la emulsión, chocan y se agregan unas a otras.⁴⁷

Figura 9. Modelo de asfaltenos en estado coloidal⁴⁸



En la **Figura 9** se representan las moléculas de asfaltenos según la teoría coloidal, que sostiene que los asfaltenos (simbolizados con las partículas de color azul) se encuentran envueltos por una película de resinas y aromáticos, la cual debido a las fuerzas estéricas de repulsión no permiten que interactúen con los demás para agrandar el flóculo y ocasionar el precipitado. En esta película de resinas hay un ordenamiento de ellas de acuerdo con su polaridad; las resinas más polares tienden a ubicarse en el centro de la capa estabilizadora y las menos polares se acomodan en la parte externa del coloide.

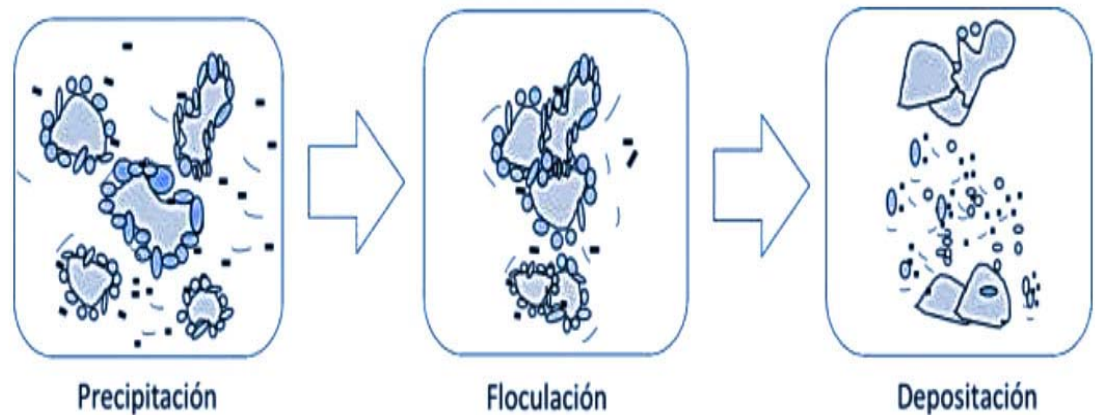
El tamaño de los asfaltenos antes de flocularse está entre 2-35 nm y después de floculados hasta de 100 nm. En la **Figura 10** se observa el proceso de precipitación, floculación y deposición y cómo a medida que se pierde la película de resinas que recubre a los asfaltenos, los flóculos comienzan a unirse y a crecer

⁴⁷ RINCÓN, A. C., CABRALES, L. T., RESTREPO, A., & CALDERÓN, Z. Asfaltenos, un daño severo en yacimientos altamente sub- saturados de aceite volátil. En: Fuentes: El Reventón Energético, 2011. Vol. 9 N° 2, p. 73–85.

⁴⁸ VENKATESAN, R., ÖSTLUND, J. A., CHAWLA, H., WATTANA, P., NYDÉN, M., & FOGLER, H. S. The effect of Asphaltenes on the Gelation of Waxy Oils. En: Energy and Fuels, 2003. Vol. 17. N° 6, p. 1630–1640.

de tamaño para finalmente depositarse en una superficie como la pared de una tubería.

Figura 10. Representación de la precipitación, floculación y deposición de asfaltenos.⁴⁹



1.4.1. Factores que influyen en la precipitación de asfaltenos. La precipitación de los asfaltenos, no depende estrictamente de la cantidad de asfaltenos presentes en el crudo, sino de su estabilidad en la mezcla que conforma el crudo. Los petróleos pesados que poseen las mayores concentraciones de asfaltenos, por lo general se mantienen estables durante la etapa de producción⁵⁰. Esa estabilidad se encuentra asociada a las alteraciones en el balance termodinámico, causadas por un cambio en el equilibrio de fases del crudo, que se manifiesta por las alteraciones en la presión, la temperatura y la composición del petróleo generados por los ciclos de producción del crudo.⁵¹

⁴⁹ RINCÓN. Op. Cit.

⁵⁰ OSPINO, G. Aspectos Generales Del Daño De Formacion Por Deposición De Asfaltenos En Yacimientos De Petróleo. Trabajo de grado de Ingeniería de Petróleos. Medellín. Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín. Facultad de Minas. 2009. p. 10.

⁵¹ IHTSHAM HASHMI, M., & GHOSH, B. Dynamic asphaltene deposition control in pipe flow through the application of DC potential. *En: Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 2015. Vol.5. Nº 1, p. 99–108.

1.4.2. Efecto de la presión. La presión se considera uno de los factores más importantes que influyen en la precipitación de asfaltenos. Cuando la presión desciende por debajo del punto de burbuja los *n*-alcanos de componentes más livianos se expanden más que los componentes pesados; el incremento del volumen molar de los compuestos continúa mientras que la presión del crudo disminuye. Cuando la presión comienza a estar por debajo del punto de burbuja, los *n*-alcanos más volátiles abandonan el fluido en forma de gas y se provoca una disminución en el volumen molar de los compuestos livianos y la correspondiente disminución en la concentración de los *n*-alcanos en el crudo.⁵²

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-asfaltenos resulta mayor a bajas densidades cuando las interacciones resultan menos atractivas. Por tal motivo al disminuir la presión y por tanto la densidad, algunas micelas resinas-asfaltenos se agregan y forman grandes flóculos que pueden llegar a precipitarse.⁵³

1.4.3. Efecto de la temperatura. La temperatura interviene directamente en la solubilidad de los componentes del crudo, cuando la temperatura de la formación aumenta, la solubilidad de las resinas en los *n*-alcanos se aumenta proporcionalmente y como resultado, los asfaltenos disminuyen su solubilidad en el crudo⁵⁴. Si la capacidad de solubilidad de los componentes del petróleo disminuye, sin incluir a los asfaltenos, el balance termodinámico de las micelas

⁵² JU, B., LUAN, Z., WU, Z., & LU, G. A Study of Removal of Organic Formation Damage by Experiments and Modeling Approaches. En: *SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition*. 2001. Society of Petroleum Engineers.

⁵³ ALAYÓN. Op. Cit.

⁵⁴ OSPINO. Op. Cit.

resina-asfaltenos se desestabiliza y se agregan entre ellas formando grandes depósitos.⁵⁵

1.4.4. Factores químicos. Se encuentra asociado a los cambios en la composición del crudo. Algunas sustancias presentes durante la explotación del crudo que pueden inducir la floculación son los hidrocarburos saturados, el gas natural, surfactantes, diluyentes (condensados y livianos), ácidos, bases e iones ferrosos o férricos presentes en altas concentraciones, mientras que las fracciones aromáticas y las resinas evitan la precipitación.⁵⁶ Otros factores son: alteración de pH, inyección de dióxido de carbono, inyección de gases ricos, y la mezcla de crudo de diferentes orígenes.

1.4.5. Factores eléctricos. La presencia de campos eléctricos, pueden hacer que los asfaltenos precipiten; ya que al interactuar un campo eléctrico externo con la carga intrínseca que mantiene al sistema resina-asfaltenos estable, se pueden desequilibrar los coloides. Dichos campos eléctricos se generan por el flujo de partículas cargadas dentro del medio poroso y la tubería. 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 o la aplicación de un potencial externo de magnitud considerable pueden llegar a neutralizar las cargas eléctricas, perturbar el balance de fuerzas entre asfaltenos-resinas y causar la floculación de asfaltenos.⁵⁷

1.4.6. Factores mecánicos. Los factores mecánicos incluyen los esfuerzos de cizalla por equipos de bombeo de subsuelo, bombas electrosumergibles, además

⁵⁵ MOURA, L. G. M., SANTOS, M. F. P., ZILIO, E. L., ROLEMBERG, M. P., & RAMOS, A. C. S. Evaluation of indices and of models applied to the prediction of the stability of crude oils. En: *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2010. Vol. 74. Nº 1–2, p. 77–87.

⁵⁶ CHAVARRÍA. Op. Cit. p. 28.

⁵⁷ ALAYÓN. Op. Cit.

de fuerzas de fricción e impacto entre partículas. Los esfuerzos se asocian a caídas de presión en el fondo del pozo y con el equipo de superficie.⁵⁸

1.4.7. 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.⁵⁹

Estabilidad de los asfaltenos. La inestabilidad de los asfaltenos en el crudo es causada por un cambio en su equilibrio de fases que se manifiesta por las alteraciones ocurridas en la presión, temperatura y composición del crudo; los asfaltenos tienen una alta afinidad hacia la agregación y como resultado de esto, se precipitan depositándose en las líneas de producción y en partes de los equipos de superficie. Dentro de las consecuencias de esta problemática se encuentra el taponamiento de pozos, facilidades de producción, líneas de flujo, equipos de procesamiento del crudo y desactivación del catalizador en procesos de refinación.⁶⁰ La estabilidad varía de crudo a crudo. No todos los crudos que contengan un alto contenido de asfaltenos o una gravedad API baja, tienen propensión a precipitar. Aunque algunos crudos poseen bajo contenido de asfaltenos, no significa que tienen una menor tendencia a precipitar. Diversas investigaciones han informado que crudos que poseen un bajo contenido de

⁵⁸ *Ibíd.*

⁵⁹ OSPINO. Op. Cit. p. 32

⁶⁰ PADILLA, D. L., & WATT, K. E. Precipitación de asfaltenos : Técnicas de predicción y control Asphaltene precipitation : En: Prediction and Control Techniques. 2015. Vol. 1. N°1. Universidad de San Buenaventura.

asfaltenos, también pueden tener una mayor tendencia a la precipitación en comparación con aquellos con mayor contenido de asfaltenos.^{61 62 63}

1.4.8. Criterios de estabilidad: (métodos de predicción de estabilidad de los asfaltenos)

1.4.8.1. Índice De Inestabilidad Coloidal (CII). El índice de inestabilidad coloidal, como la relación de asfaltenos-resinas, se utiliza según los porcentajes en peso obtenidos a partir del análisis SARA. El CII ha sido utilizado para predecir la estabilidad de asfaltos. Es un índice propuesto por Yen. *et. al.*⁶⁴. que incluye las fracciones másicas que favorecen y desfavorecen la peptización de los asfaltenos en el crudo, de acuerdo con el modelo coloidal del crudo propuesto hace décadas por Pfeiffer & Saal⁶⁵. Este método ha demostrado un grado de confiabilidad del 72 %. La ecuación de CII (1), está expresada en los términos de los componentes de hidrocarburos SARA, y se define como la relación másica de la suma de los asfaltenos y sus floculantes (ácidos grasos saturados) y la suma de sus peptizantes (resinas y compuestos aromáticos) en un crudo.⁶⁶

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

A medida que decrece al valor CII, el sistema se hace más estable debido la preponderancia de las fracciones peptizantes en la mezcla. Se han establecido algunos valores umbrales para este índice, a saber:

⁶¹ DESHANNAVAR, U. B., RAFEEN, M. S., RAMASAMY, M., & SUBBARAO, D.. Crude oil fouling: A review. *En: Journal of Applied Sciences*, 2010.

⁶² SINNATHAMB, C. M., NOR, N. M., & AHMAD, M. Z. Fouling Characteristic and Tendencies of Malaysian Crude Oils Processing. *En: Journal of Applied Sciences*, 2011. Vol 11. N° 10, p. 1815–1820.

⁶³ WIEHE, I. Process chemistry of petroleum macromolecules. 2008. (1st ed., pp. 350–360). Ed. CRC Press.

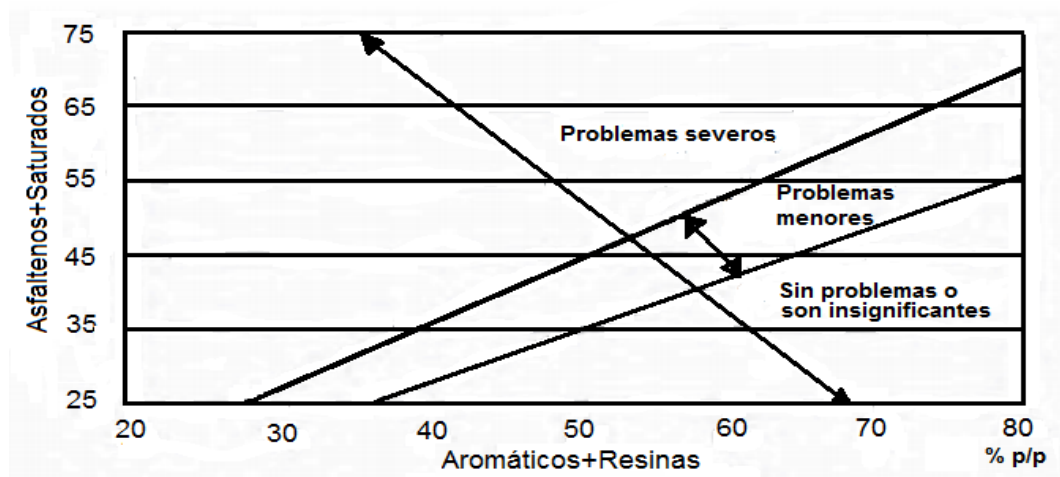
⁶⁴ YEN, A., YIN, Y. R., & ASOMANING, S.. Evaluating Asphaltene Inhibitors: Laboratory Tests and Field Studies. SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, (Cii), 2001. p. 1–7.

⁶⁵ PFEIFFER, J. P., & SAAL, R. N. J.. Asphaltic bitumen as colloid system. *Sixteenth Colloidal Symposium*, 1939. Vol. 2, p. 139–149.

⁶⁶ YEN. Op. Cit.

- CII < 0.7 indica que es improbable que el crudo muestre problemas de producción relacionados con asfaltenos; crudos estables.
- CII > 0.9 indica que el crudo probablemente mostrará problemas durante la producción relacionados con asfaltenos; crudos inestables.
- $0.7 < \text{CII} < 0.9$, intervalo de estabilidad no definido, no se puede determinar si el problema está relacionado con asfaltenos; (Ver **Figura 11**).

Figura 11. Índice de inestabilidad coloidal⁶⁷



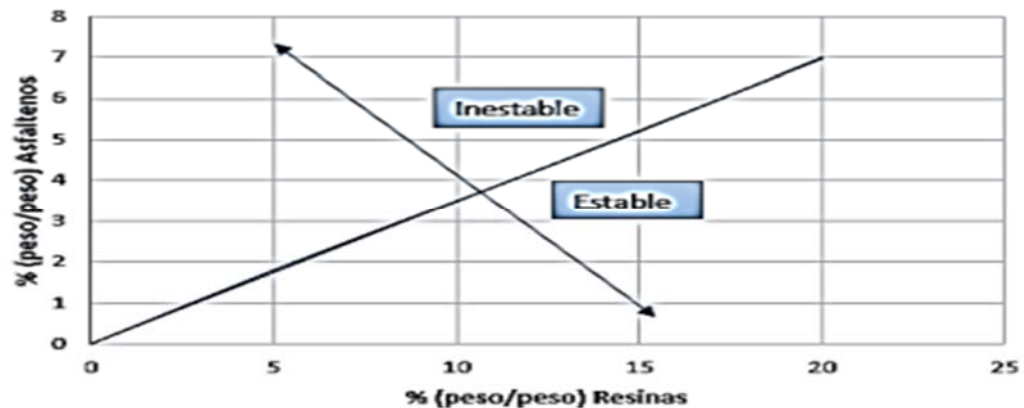
1.4.8.2. Relación asfaltenos/resinas. Las resinas constituyen la fracción del petróleo que peptiza a los asfaltenos manteniéndolos en forma de nano-agregados dispersos en la matriz oleosa. Cuando la relación másica asfaltenos/resinas es reducida por debajo de un cierto valor umbral, típicamente 0.35, el crudo es considerado como estable⁶⁸; en la **Figura 12**, se muestra el porcentaje en peso

⁶⁷ HAMMAMI, Ahmed; RATULOWSKI, John. Precipitation and deposition of asphaltenes in production systems: a flow assurance overview. *En Asphaltenes, heavy oils, and petroleomics*. Springer New York, 2007. p. 617-660.

⁶⁸ STARK, J. L., & ASOMANING, S. Crude Oil Blending Effects on Asphaltene Stability in Refinery Fouling. *En: Petroleum Science and Technology*, 2003. Vol. 21. N° 3-4, p. 569-579.

de asfaltenos versus porcentaje en peso de resinas. Se aprecian claramente dos regiones, una de estabilidad y la otra de inestabilidad de los asfaltenos. La relación de asfaltenos-resinas es popular y ampliamente utilizada, porque los asfaltenos y resinas forman la parte no volátil del aceite y por lo tanto, puede medirse con precisión. Este método ha demostrado tener un porcentaje de confiabilidad del 69 %.⁶⁹

Figura 12. Estabilidad de los asfaltenos en función de la relación Asfaltenos/Resinas.⁷⁰



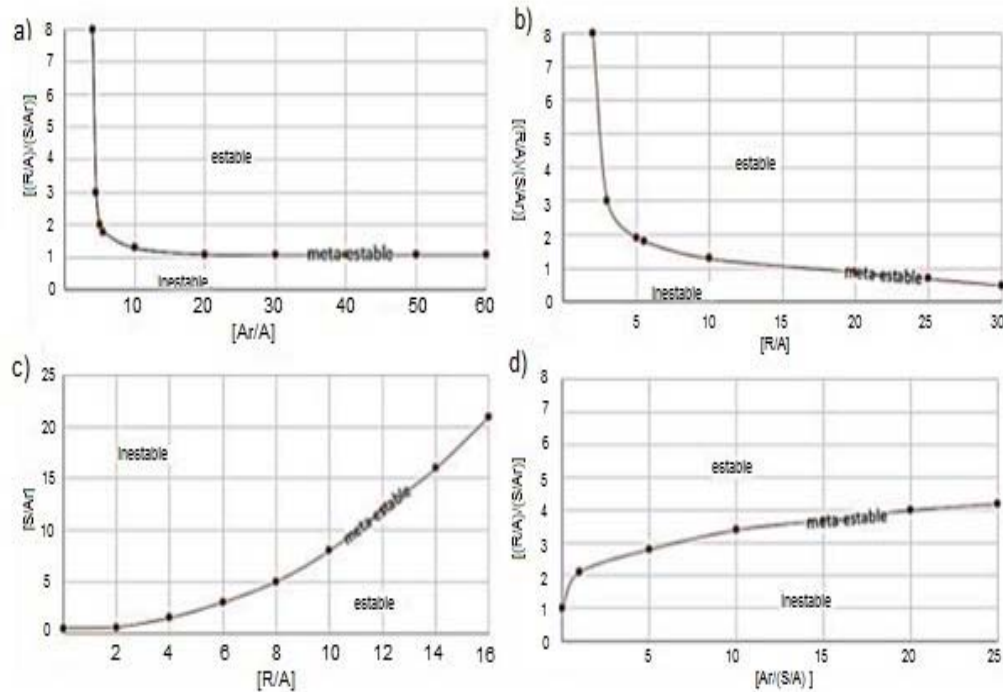
1.4.8.3. Método Stability Cross-Plot. Este método se emplea a partir de cuatro graficas que en conjunto estiman la estabilidad de cualquier muestra de crudo. Para ello se realiza una observación cualitativa y cuantitativa de las relaciones entre las fracciones de saturados (S), aromáticos (Ar), resinas (R) y asfaltenos (A) y la estabilidad se define a partir de las siguientes tendencias: entre más grande sea la proporción de saturados, la muestra presenta inestabilidad, de mismo modo ocurre con la fracción de asfaltenos y la relación $(Ar/(S \cdot A))$; por consiguiente los parámetros restantes se comportan de modo inverso (Ver Figura 13). Este método ha demostrado ser apropiado para cualquier crudo cuyo análisis

⁶⁹ DELGADO, J. G. Asfaltenos composición, agregación, precipitación. laboratorio de formulación, interfaces, reología y procesos. En: Cuadernos FIRP, 2006. Vol. 1, p- 38.

⁷⁰ DELGADO. Op. Cit.

SARA se haya determinado, mostrando un grado de confiabilidad del 92% en la determinación de la estabilidad de los asfaltenos en los crudos.⁷¹

Figura 13. Método *STABILITY CROSS-PLOT*. (a) $[(R/A)/(S/Ar)]$ vs $[Ar/A]$ (b) $(R/A)/(S/Ar)$ vs $[R/A]$ (c) $[S/Ar]$ vs $[R/A]$ (d) $[(R/A)/(S/Ar)]$ vs $[Ar/(S/A)]$.⁷²



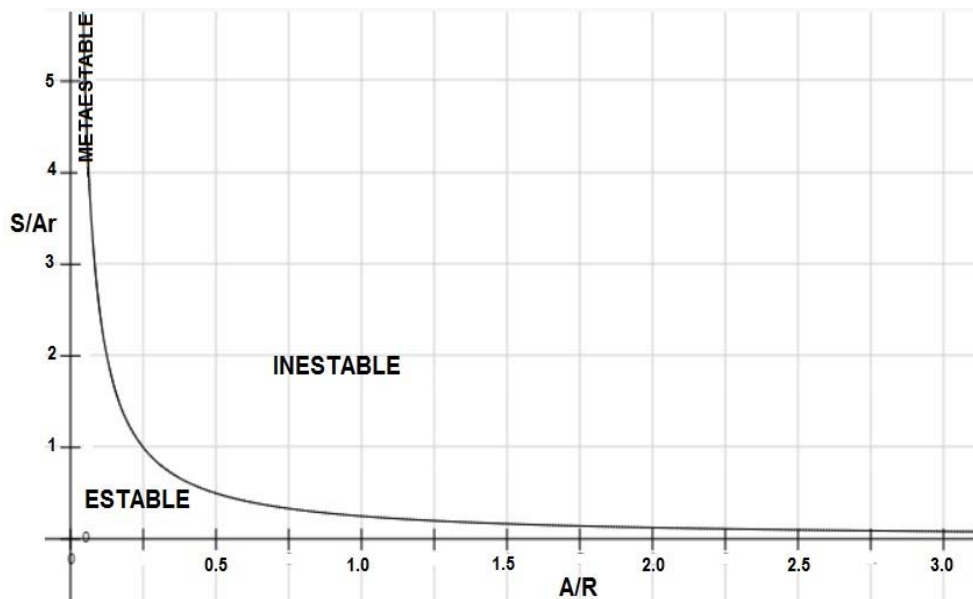
1.4.8.4. Stankiewicz Plot. Este método se emplea teniendo en cuenta una gráfica que relaciona las fracciones de saturados (S), aromáticos (Ar), resinas (R) y asfaltenos (A), en el eje Y se ubica la relación de (Saturados/Aromáticos) y en el eje X (Asfaltenos/ Resinas) siendo este uno de los empleados para estimar la estabilidad de cualquier muestra de crudo. Este método tiene confiabilidad del

⁷¹ SEPULVEDA GAONA, J. A., BONILLA MANRIQUE, J. P., & MEDINA MAJÉ, Y. Predicción de la Estabilidad de los Asfaltenos Mediante la Utilización del Análisis SARA para Petróleos Puros. Stability Prediction for Asphaltenes Using SARA Analysis for Pure Petroleum .En: Ingeniería Y Región, 2010. Vol. 7. N°1. p.1-7.

⁷² SEPULVEDA. Op.Cit.

86% en la determinación de la estabilidad de los asfaltenos en los crudos.⁷³

Figura 24. Método *Stankiewicz Plot*. [(A/R) vs (S/Ar)]



⁷³STANKIEWICZ, A., & Flannery, M. Prediction of Asphaltene Deposition Risk in E&P Operations. En: PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL CONFERENCE ON PETROLEUM PHASE BEHAVIOR AND FOULING. 2002. p. 410–416

2. TÉCNICAS INSTRUMENTALES

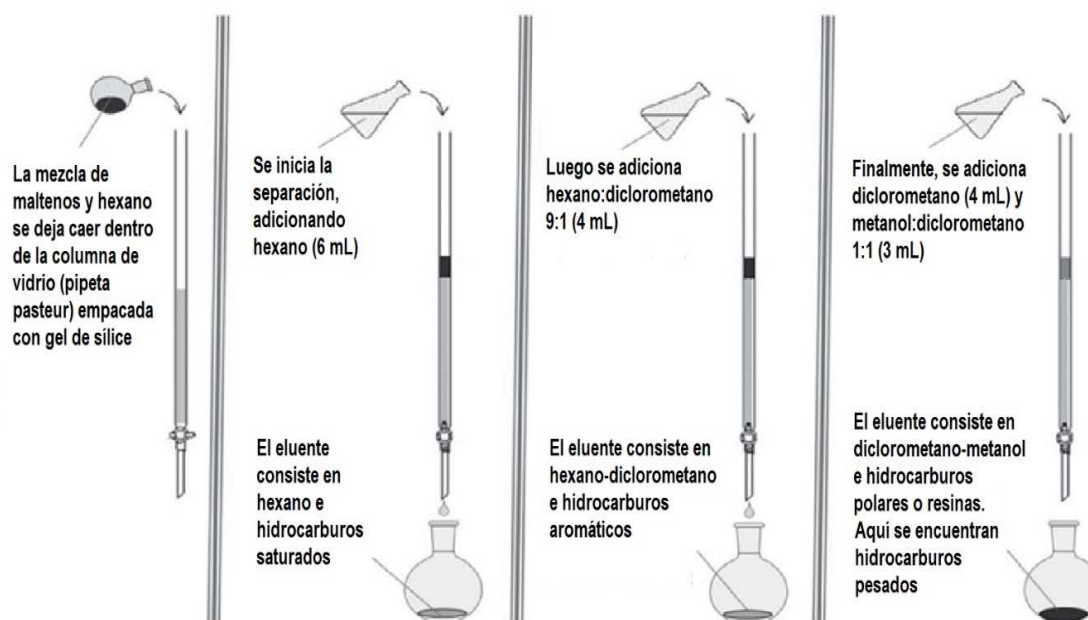
2.1. FRACCIONAMIENTO SARA

El fraccionamiento SARA es una herramienta que proporciona la caracterización de las fracciones más pesadas del crudo; basándose en la diferencia de solubilidad, polaridad y peso molecular de los constituyentes presentes en el petróleo se puede conocer el contenido de las fracciones Saturada, Aromática, Resinas y Asfaltenos de una muestra de crudo.⁷⁴ Para llevar a cabo este procedimiento y obtener del crudo las cuatro fracciones principales, en primer lugar, se deben precipitar los asfaltenos y separar esta fracción de los maltenos usando *n*-pentano, a diferencia de la norma ASTM D6560 donde se usa *n*-heptano, ya que los valores obtenidos experimentalmente no difieren significativamente para los efectos del actual proyecto; para la separación de las fracciones que conforman los maltenos, se usa la cromatografía líquida por elución en columna abierta; su funcionamiento radica en la separación de los componentes de la muestra en una columna empacada con gel de sílice que hace las veces de adsorbente y fase estacionaria; la elución es hecha por un solvente, que actúa como fase móvil. Las fracciones eluyen a medida que se va aumentando la polaridad del solvente usado. (Ver **Figura 15**).

Figura 15. Cromatografía líquida por elución en columna. Aislamiento de compuestos saturados, aromáticos y resinas según sus propiedades de elución sobre gel de sílice.⁷⁵

⁷⁴ GARRETO, M. do S. E. *Determinação do início de precipitação dos asfaltenos em petróleos brasileiros e implicações na estabilidade de misturas de petróleos*. Trabajo de Maestría. São Luís. Universidade Federal do Maranhão. Facultad de Química. 2006. 13 p

⁷⁵ STASHENKO, E., MARTÍNEZ, J. R., & CASTRILLÓN, J. Aplicación del método de dispersión de matriz en fase sólida al aislamiento de hidrocarburos de rocas bituminosas. En: Boletín de Geología, 2014. Vol. 36. N°1, p. 29–35.



2.2. CROMATOGRAFÍA DE GASES.

La cromatografía de gases es un método físico de separación de mezclas de sustancias volátiles basado en la distribución de los constituyentes de la mezcla entre una fase móvil y una fase estacionaria. Está conformado de cuatro sectores de vital importancia para la obtención del resultado y la eficacia del análisis. El primer bloque es el sistema de aplicación de la muestra; el segundo, es el sistema de la separación; el tercero, es el sistema de detección, y el último, es el sistema de análisis de datos⁷⁶. En la Figura 16 se encuentran señaladas las partes del sistema cromatográfico.

El sistema de aplicación de la muestra, garantiza la transferencia de la muestra a la columna cuantitativamente, y se requiere que esté en excelentes condiciones para evitar contaminación y fugas. Por otra parte, la columna cromatográfica es fundamental, porque es donde se realiza la separación de los componentes de la

⁷⁶ GROB, R., & BARRY, E. Modern practice of gas chromatography. (4th ed., p. 888). New York: John Wiley. 2004.

mezcla. Dicha separación está basada en que las constantes de distribución, K_D , de los componentes entre la fase estacionaria y móvil sean distintas; la calidad de la separación depende de las condiciones operacionales (temperatura, velocidad de fase móvil, presión, etc.), además de escoger correctamente las dimensiones de la columna (diámetro interno D.I., longitud, L) tipo de fase estacionaria, polaridad, composición química entre otros factores⁷⁷.

El sistema de detección permite distinguir entre las moléculas presentes en el analito y las del gas de la fase móvil, las cuales no son registradas por el detector. La señal surge de la medición de alguna de las propiedades físicas del sistema (corriente iónica, fluorescencia, conductividad térmica, emisión fotónica, etc) y es proporcional a la cantidad de masa de los analitos que surgen de la columna. Por último, el sistema de datos es el que integra todo el sistema cromatográfico porque permite: (1) controlar y establecer parámetros operacionales; (2) obtener datos experimentales; (3) almacenarlos y reprocesarlos en el momento de la corrida cromatográfica o después. Todo esto, se realiza a través de un *software* especializado, interfaces, sistema de cómputo y convertidores análogo-digitales y digital-análogos, que ajustan y recogen las tareas realizadas por las partes del sistema cromatográfico con las partes operacionales.⁷⁸

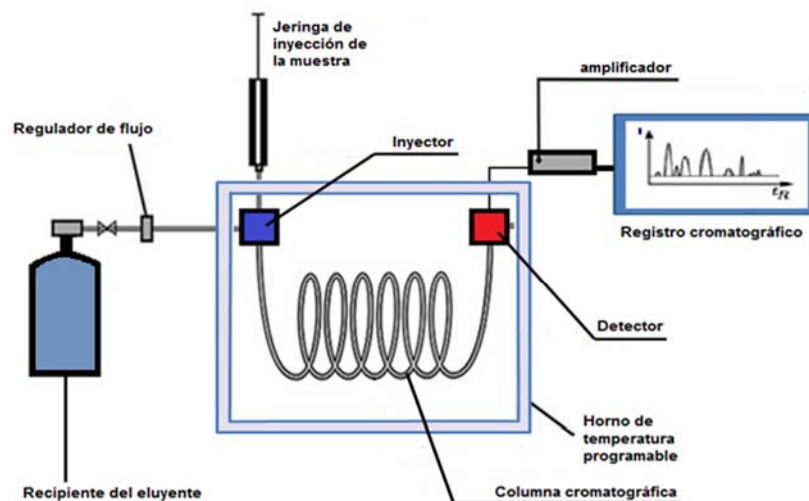
Según el estado de agregación de la fase estacionaria, se conocen dos modos de cromatografía de gases. Si la fase estacionaria es sólida, se le conoce como cromatografía gas-sólido (GSC); en esta, la separación se da por la adsorción de los analitos en los sitios activos de la superficie adsorbente (sílice, alúmina, tamiz molecular). Si la fase estacionaria es líquida, se le conoce como cromatografía gas-líquido (GLC), en este caso la separación se da por la repartición del analito entre las dos fases, en un proceso de absorción.⁷⁹

⁷⁷ STASHENKO, E. E., & MARTÍNEZ, J. R.. GC-MS: más de un analizador de masas, ¿para qué? En: *Scientia Chromatographica*, 2010. Vol 2. N° 4, p. 23–46.

⁷⁸ STASHENKO. Op.Cit.

⁷⁹ STASHENKO, E. E., & MARTÍNEZ, J. R. Algunos aspectos prácticos para la identificación de analitos por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas. En: *Scientia Chromatographica*, 2002. Vol. 2. N° 1, p. 29–47.

Figura 16. Esquema general de un cromatógrafo de gases.⁸⁰

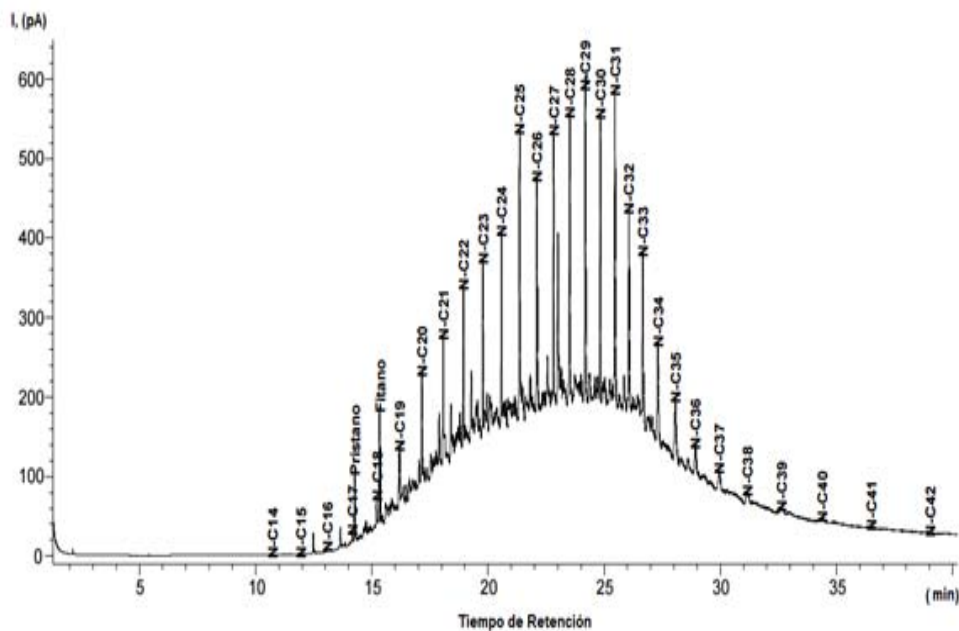


2.3. CROMATOGRAFÍA DE GASES PARA CRUDO TOTAL: *WHOLE OIL*

El análisis de crudo total consiste en la inyección de crudo previamente diluido, en un cromatógrafo de gases. Como resultado se obtiene un perfil cromatográfico (Ver **Figura 17**), el cual contiene una variedad de información con la cual se puede conocer el tipo de kerógeno, el ambiente de sedimentación, la cantidad de hidrocarburos livianos y pesados, entre otros datos.

⁸⁰ MONTOYA, S. A., & PÁEZ, C. A. Documentación de la técnica de cromatografía de gases en el análisis de hidrocarburos alifáticos en aguas residuales. Pereira. Trabajo de grado de Tecnología Química. Universidad Tecnológica de Pereira. Facultad de Tecnología. 2012. 43 p.

Figura 17. Cromatograma del crudo del pozo Lisama-146.⁸¹



2.4. CROMATOGRAFÍA DE GASES DE ALTA TEMPERATURA (HTGC).

La GC tiene ventajas como su alta eficiencia, su alta sensibilidad, la velocidad de análisis su fácil combinación con otras técnicas analíticas, verbigracia, espectrometría de masas. Es por esto que es utilizada con frecuencia para el análisis de crudos y sus derivados. La dificultad que presenta la GC convencional es que tiene una estabilidad térmica de columna y de fase estacionaria alrededor de los 325 °C y el análisis se limita a cadenas alifáticas menores que 35 carbonos.⁸² Este hecho, limita las aplicaciones de la GC al análisis de alcanos de cadenas mayores que 40 carbonos, lo cual ha sido relevante especialmente en áreas como la geoquímica orgánica y del petróleo.

⁸¹ OREJUELA, P.. Caracterización de la gravedad API en el campo Lisama (Valle Medio del Magdalena) a partir de la pirólisis Rock-Eval VI. Trabajo de grado de Geología. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físico-químicas. 2011. p. 73

⁸² ZENG, H., ZOU, F., LEHNE, E., ZUO, J. Y., & ZHANG, D. Gas Chromatograph Applications in Petroleum Hydrocarbon Fluids. En: Advanced Gas Chromatography- Progress in Agricultural, Biomedical and Industrial Applications, 2012. p. 363–388.

En la **Figura 17** se puede observar que los picos cromatográficos se reducen en intensidad después de las cadenas mayores que 35 carbonos, lo que pretende corregirse usando la cromatografía de gases de alta temperatura.

La presencia de hidrocarburos de alto peso molecular en los crudos ha sido conocida desde hace varias décadas. Particularmente, se conocen por su capacidad para precipitarse y formar taponamiento en tuberías y líneas de producción⁸³. Los avances de los últimos dos decenios han permitido un mejoramiento en la capacidad de las columnas capilares de la cromatografía de gases, lo que ha permitido alcanzar temperaturas más altas (350-450°C), siendo posible, la caracterización de hidrocarburos con cadenas de hasta 120 carbonos.⁸⁴ Los materiales que principalmente se usan en la columna de HTGC son la sílice fundida y el acero inoxidable. El acero tiene buenas propiedades mecánicas a altas temperaturas pero puede tener considerables efectos catalíticos y de adsorción, por lo tanto, es necesario utilizar un material de recubrimiento interno de desactivación que esté entre el acero y la fase estacionaria. También es necesario un material de recubrimiento sobre la columna de sílice fundida para garantizar su flexibilidad. Algunos materiales usados para este fin son la poliimida y el aluminio, con temperaturas máximas de 430 °C y de 480 °C respectivamente⁸⁵. Por su parte, los polímeros de carborano-siloxano son los más usados para la fase estacionaria por su termoestabilidad. El método de inyección de columna en frío es preferible por su capacidad para evitar discriminar la mayoría de componentes no-volátiles⁸⁶

Por otra parte, el método de detección más usado en HTGC es la detección de ionización de llama (FID por sus siglas en inglés) aunque también en trabajos

⁸³ GARCÍA, M. del C. Paraffin Deposition in Oil Production. En: *SPE*, 64992, 2001. p. 1–7.

⁸⁴ PHILP, R. P., BISHOP, A. N., DEL RIO, J. C., & ALLEN, J.. Characterization of high molecular weight hydrocarbons (>C 40) in oils and reservoir rocks. Geological Society Special Publication, 1995. Vol. 86 (June 2007), p. 71–85.

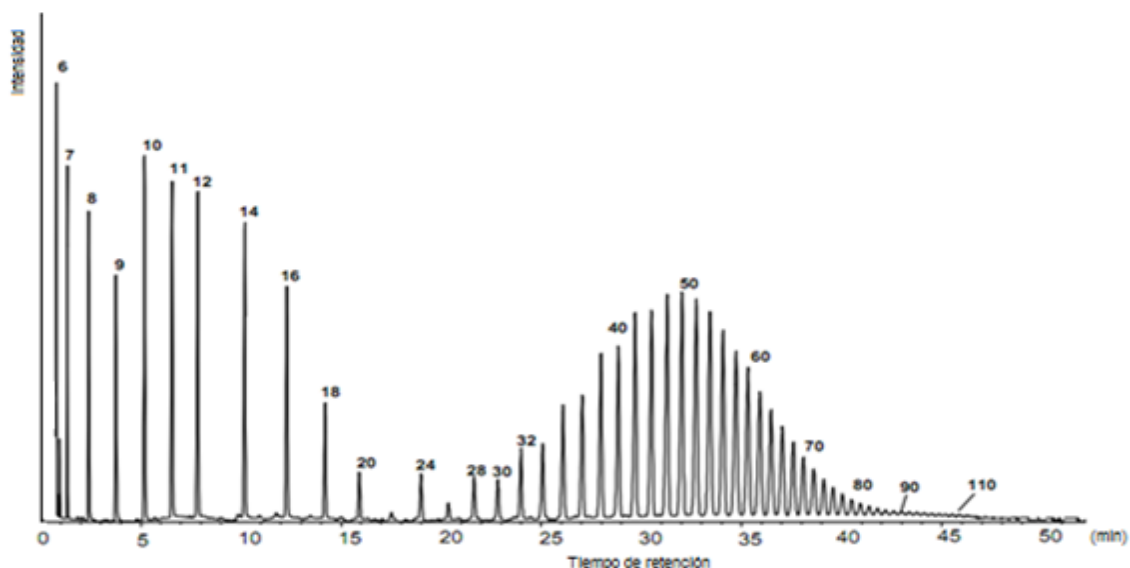
⁸⁵ KAAL, E., & JANSSEN, H. G.. Extending the molecular application range of gas chromatography. En: *Journal of Chromatography A*, 2008. Vol. 1184. N° (1–2), p. 43–60

⁸⁶ DAMASCENE, L. M. I., CARDOSO, J. N., & COELHO, R. B. High Temperature Gas Chromatography on Narrow Bore Capillary Columns, En: *Scientia Chromatographica*. 1992. p. 256–259

como Hsieh. et. al.⁸⁷ donde acoplaron GC a espectrometría de masas mientras que en otros⁸⁸ usaron la detección por emisión atómica (AED por sus siglas en inglés).

En consecuencia, los componentes individuales de alto peso molecular en los crudos y específicamente de las parafinas o ceras, se pueden evaluar por medio de esta técnica. La GC convencional que se puede apreciar en la **Figura 17**, se puede contrastar con el cromatograma de la **Figura 18** obtenido a partir de HTGC donde se resalta la resolución de los picos cromatográficos correspondientes a cadenas de más de 35 carbonos que no se pueden observar con detalle usando temperaturas por debajo de los 325° C.

Figura 18. Cromatograma modelo de un crudo con presencia de parafinas de alto peso molecular, obtenido por HTGC.⁸⁹



⁸⁷ HSIEH. Op. Cit.

⁸⁸ ASMUSSEN, C., & STAN, H. J. Determination of non-ionic surfactants of the alcohol polyethoxylate type by means of high temperature gas chromatography and atomic emission detection. *HRC En: Journal of High Resolution Chromatography*, 1998. Vol. 21. N° 11, p. 597–604.

⁸⁹ Helpful Hints and Tricks for High Temperature GC Analysis. Agilent Technologies. En: <https://www.agilent.com/cs/library/eseminars/Public/High%20Temperature%20GC%20Analysis.pdf>

3. METODOLOGÍA

La metodología que se desarrolló para llevar a cabo el total de los objetivos formulados estuvo dividida en cuatro fases.

3.1. FASE 1: REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Para iniciar el proyecto fue necesario recopilar, y analizar información sobre las aplicaciones de la geoquímica en la producción de hidrocarburos. Con esta información se pretendía profundizar en el conocimiento de las técnicas instrumentales empleadas en esta área, y sobre la afectación en la producción de fenómenos como la deposición de orgánicos que consiste en la precipitación de asfaltenos y/o parafinas. Además, se hizo la revisión de tesis de pregrado, maestría, trabajos previos, informes, libros y artículos para comprender los mecanismos geológicos y químicos implicados en la generación, migración, maduración y producción de petróleo. Se encontró que la precipitación por acetona para la extracción de cristales de cera del crudo, propuesta por Burger *et. al.*⁹⁰ y modificada por Hsieh *et. al.*⁹¹ era el método de preparación de muestras que se podía implementar, para posteriormente inyectarlas al cromatógrafo de gases y de este modo, analizar la composición de parafinas de alto peso molecular.

3.2. FASE 2: RECEPCIÓN DE MUESTRAS

Durante esta etapa se realizó una revisión de las muestras disponibles, fue recibido el material a analizar, que correspondió a: una muestra del crudo de referencia y 17 muestras más, las cuales estaban repartidas en cuatro cuencas:

⁹⁰ BURGER, E. D., PERKINS, T. K., & STRIEGLER, J. H. Studies of Wax Deposition in the Trans Alaska Pipeline. *En: Journal of Petroleum Technology*, 1981. Vol. 33 (June), p. 1075–1086.

⁹¹ HSIEH. Op. Cit.

Valle del Magdalena Medio, Catatumbo, Llanos Orientales y Valle Superior del Magdalena (Ver **Tabla 1**). Dichas muestras se seleccionaron previa revisión bibliográfica, que permitiera verificar campos de Ecopetrol donde se hayan generado problemas de precipitación de asfaltenos y/o parafinas. Las muestras fueron entregadas por parte del Instituto Colombiano del Petróleo (ICP).

Tabla 1. Muestras de crudo para analizar

Cuenca	Código de muestra	Gravedad API apróx.
Valle Medio del Magdalena	CRY 1102	32
	CRY 1116	34
	LSY 1158	30.2
	LSY 1118	27.7
	YGY 1182	21
	YGY 1113	21
	IBZY	27
Catatumbo	STY 1123	31
	STY 1103	35
	TBY 1191	43
	TBY 1366	35
Valle Superior del Magdalena	ALY 1125	24
	ALY 1135	25.2
Llanos Orientales	RBY 1222	16.5
	RBY 1145	17
	CCY 1113	8.6
	CCY 1116	10

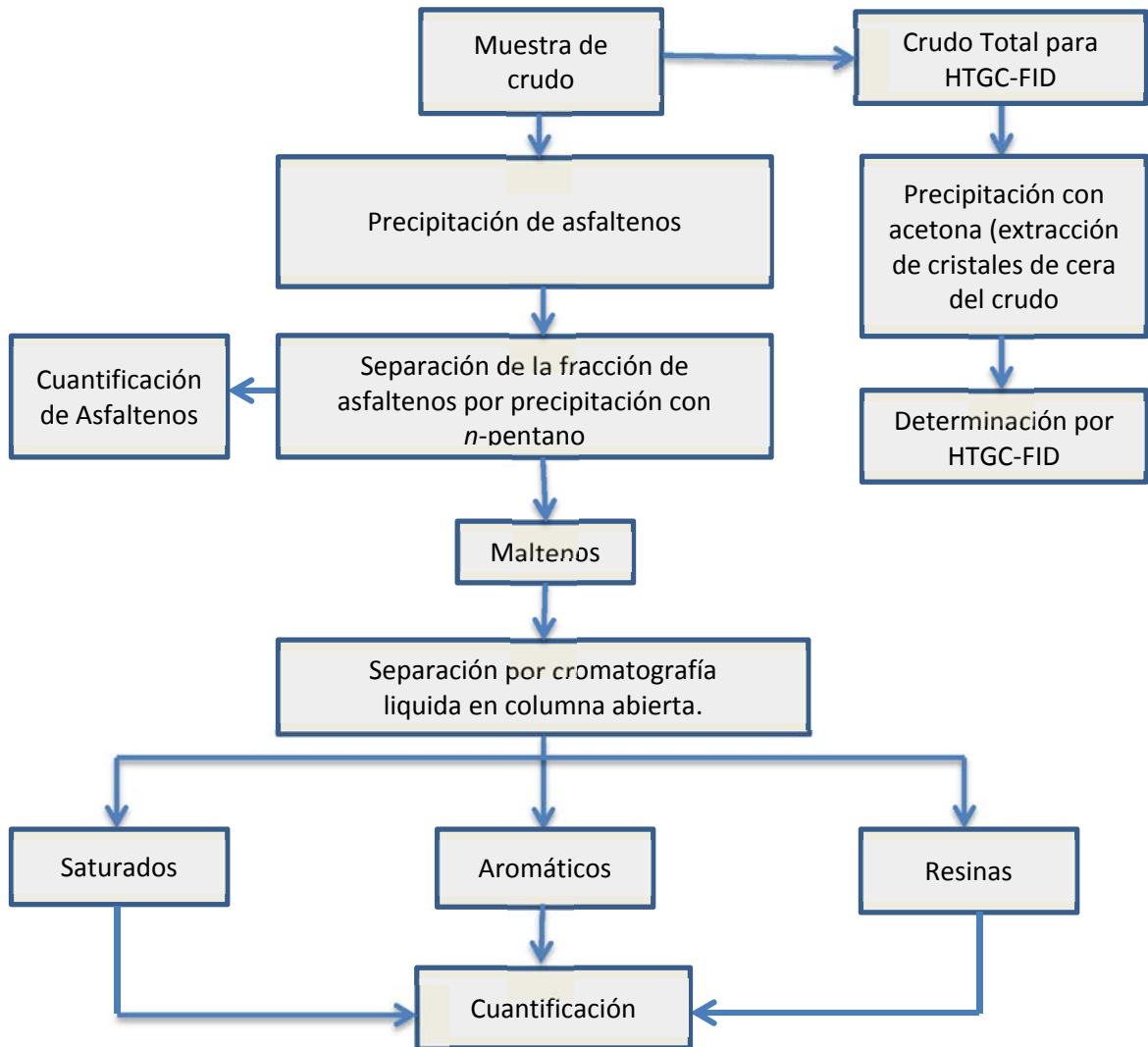
3.3. FASE 3: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Ruta analítica

En la **Figura 19**, se registra el procedimiento experimental con el cual se desarrolló el proyecto de investigación. Sugiere dos rutas que se desarrollaron en

tiempos diferentes. El fraccionamiento S.A.R.A., y la preparación y posterior inyección de las muestras de crudo, por HTGC-FID

Figura 19. Diagrama del procedimiento experimental.



3.3.1. Crudo total (*Whole Oil*). El análisis usando HTGC-FID fue de gran importancia para la caracterización geoquímica de las muestras de crudo, ya que una vez obtenido un perfil cromatográfico se pudo evaluar el tipo de parafinas presentes y evaluar su abundancia relativa de acuerdo con la longitud de sus cadenas lineales y dos isoprenoides de referencia: el pristano y el fitano. Para ocho muestras de los campos objeto de estudio, se pesaron 30 mg (c.a.) de crudo y se diluyeron con 700 mL de disulfuro de carbono. Finalmente, las muestras diluidas, se inyectaron manualmente al cromatógrafo de gases con detector FID (GC-FID/5890N *Agilent Technologies Inc.*) (Ver **Figura 20**), un volumen por muestra de 1 μL , a una temperatura de 340 $^{\circ}\text{C}$, en una columna DBT-1 (5 m x 0.32 mm x 0.25 μm , *Agilent Technologies Inc.* 2013031). La programación de temperatura fue: 45 $^{\circ}\text{C}$ (1 min), velocidad de calentamiento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, hasta 400 $^{\circ}\text{C}$ (40 min).

Figura 20. Cromatógrafo de gases con detector de ionización en llama. GC-FID/5890N *Agilent Technologies Inc.*



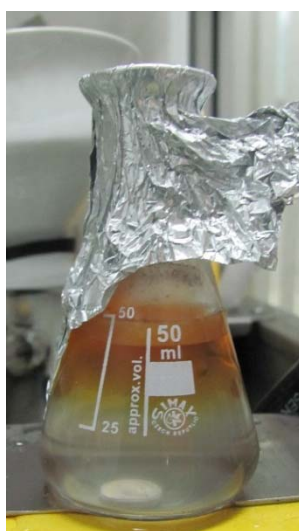
3.3.2. Precipitación con acetona para extracción de cristales de cera del crudo

Este procedimiento consiste en el uso de solventes y bajas temperaturas para precipitar las parafinas del crudo. Los solventes son éter y acetona, los cuales permiten que las parafinas pierdan solubilidad en el crudo, y al ser sometido a una temperatura cercana a los $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, forman cristales que dependiendo de la muestra, pueden llegar a tomar colores que varían desde blanco y el amarillo, hasta el café oscuro y el negro. El primer paso, fue pesar 1 g de crudo en un erlenmeyer, que se calentó en una placa de calentamiento y se le adicionaron 7 mL de éter del petróleo, luego, se retiró de la plancha y se le agregaron lentamente 22 mL de acetona, se procedió a tapar la muestra, y se mantuvo en ultrasonido durante 10 minutos (ver **Figura 21a**); posteriormente, se introdujo junto con un recipiente que contenía una mezcla de acetona-éter, en un baño refrigerante que contenía una mezcla de agua-propilenglicol y que fue graduado para descender hasta $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$; esta temperatura se mantuvo durante 2 horas (ver **Figura 21b**). Finalmente, la muestra se extrajo y se filtró al vacío en un embudo Buchner que se dispuso con un filtro de fibra de vidrio; los cristales de ceras parafínicas fueron recogidos con una espátula y puestos en un vial para su cuantificación y posterior identificación (ver **Figura 21c**).

Figura 21. Secuencia de cristalización de parafina. **A).** Antes de someterse a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 2 horas; **B).** Antes de la filtración al vacío; **C).** Concentrados y dispuestos para ser cuantificados e identificados.



A).



B).



C).

3.3.3. Precipitación de asfaltenos. Se pesó 1 g de crudo y se mezcló con 30 mL de *n*-pentano. Luego en un balón de fondo redondo, se pusieron en reflujo con 250 mL de *n*-pentano por 1.5 h, seguido de 1 h de reposo. A continuación, se filtró en papel de filtro franja azul ($\phi=0.20\ \mu\text{m}$), y se lavó con 25 mL de *n*-pentano para diluir posibles residuos. El precipitado obtenido mediante reflujo y filtración con *n*-pentano se empacó en un cartucho de celulosa y se introdujo en un cuerpo *Soxhlet*. El lavado se realizó con 250 mL de *n*-pentano hasta que el solvente dentro del cuerpo *Soxhlet* resultó incoloro; así se obtuvieron los maltenos. Los asfaltenos se recolectaron, al cambiar el solvente por 250 mL de diclorometano (ver **Figura 22**). Por último, se eliminaron residuos de solvente en la mezcla, usando el rotoevaporador a 40 °C, tanto con el balón de maltenos, como de asfaltenos, y se cuantificaron. Este procedimiento se realizó por duplicado para todas las muestras, y el crudo de referencia.

Figura 22. Procedimiento para la precipitación de asfaltenos.



3.3.4. Fraccionamiento de maltenos. Para obtener las fracciones de saturados, aromáticos y resinas, se realizó el fraccionamiento por cromatografía líquida de elución en columna abierta. Se pesaron 30 mg de maltenos, y se incorporaron en la columna previamente empacada con 8 cm de gel de sílice (ver **Figura 23**). Los compuestos saturados se eluyeron con 6 mL de hexano, los compuestos aromáticos con 4 mL de una mezcla de hexano-diclorometano en relación (9:1), finalmente, para extraer las resinas se adicionaron 4 mL de diclorometano y 3 mL de una mezcla de metanol-diclorometano en relación (1:1). Finalmente, se eliminó el solvente de las mezclas obtenidas y se cuantificaron por peso. Este procedimiento se realizó por duplicado para las 17 muestras y el crudo de referencia.

Figura 23. Cromatografía líquida de columna abierta para el fraccionamiento de maltenos. La columna consiste en una pipeta Pasteur empacada con gel de sílice. El gel de sílice es la fase estacionaria y los solventes hacen las veces de fase móvil.



4. RESULTADOS

4.1. PRECIPITACIÓN DE ASFALTENOS Y FRACCIONAMIENTO SARA

En la **Tabla 2** se reportan por duplicado los porcentajes en peso de asfaltenos y maltenos de las 17 muestras analizadas usando el solvente *n*-pentano a diferencia de la ASTM D6560 que usa *n*-heptano, para separar la fracción de asfaltenos de los maltenos. Se ha logrado observar una marcada relación entre la pérdida de

fracciones livianas en los crudos y su gravedad API alta, esto debido a la mayor cantidad de componentes livianos en crudos de gravedad API. La cantidad de crudo recuperado se halla entre 77 y 99 %; esto varía según la composición y volatilidad de cada crudo.

Tabla 2. Porcentajes (%p/p) de las fracciones obtenidas de las muestras de crudo procedentes de las Cuencas: Valle del Magdalena Medio, Catatumbo, Valle Superior del Magdalena y Llanos Orientales.

Localización	Código de muestras	% Asfaltenos	% Maltenos	% Crudo Recuperado
Cuenca Valle del Magdalena Medio	CRY 1102	1.8 ± 0.6	87.5 ± 1.5	90 ± 1.6
	CRY 1116	1.1 ± 0.2	82.0 ± 0.75	84 ± 1
	LSY 1158	2.70 ± 0.004	85 ± 4.5	88 ± 5
	LSY 1118	2.70 ± 0.03	86 ± 0.03	89 ± 1
	YGY 1182	9.00 ± 0.02	77 ± 1	86 ± 1
	YGY 1113	2.00 ± 0.003	96.5 ± 0.5	98.5 ± 0.5
	IBZY	5.75 ± 0.5	91 ± 1.4	96.5 ± 2.3
Cuenca Catatumbo	STY 1123	2.45 ± 0.013	88 ± 1.2	91.0 ± 0.8
	STY 1103	10 ± 1	88 ± 0.8	98.0 ± 0.5
	TBY 1191	0.46 ± 0.03	77 ± 1	77 ± 1
	TBY 1366	8.8 ± 0.1	84 ± 0.4	92.5 ± 0.4
Cuenca Valle Superior del Magdalena	ALY 1125	6 ± 1.3	83 ± 1.07	89 ± 1
	ALY 1135	3.50 ± 0.22	80.00 ± 0.02	83.0 ± 1.7
Cuenca Llanos Orientales	RBY 1222	16 ± 1	83 ± 1.1	99 ± 1
	RBY 1145	20 ± 1.83	71 ± 1.33	91 ± 1.6
	CCY 1113	21.50 ± 0.35	73 ± 1.5	94.0 ± 0.8
	CCY 1116	26 ± 1	73.0 ± 0.2	99.0 ± 0.2

Determinación del fraccionamiento S.A.R.A. para las 17 muestras

En la siguiente tabla se reportan los porcentajes de las cuatro fracciones de los crudos usando cromatografía líquida de columna abierta (SARA).

Tabla 3. Porcentajes (%p/p) de las fracciones de saturados (S), aromáticos (Ar), resinas (R) y asfaltenos (A) obtenidas de las muestras de crudo empleando análisis S.A.R.A.

Código de Muestras	%Saturados	%Aromáticos	%Resinas	%Asfaltenos
ICRY 1120	65	24	9	2
ICRY 1116	61.5	21.5	16	1.1
ILSY 1158	58.2	17.7	21.4	2.7
ILSY 1118	55.5	15.6	26.2	2.7
IYGY 1182	33.5	27.5	30	9
IYGY 1113	36.5	25	36.5	2.
IBZY	32	27	35	6
ISTY 1123	50	25.5	22	2.5
ISTY 1113	75	11	4	10
ITBY 1191	73	11	15.5	0.5
ITBY 1366	54	17	20	9
IALY 1125	45	23	26.5	5.5
IALY 1135	62	17	17	3.5
IRBY 1222	42	23	18	16
IRBY 1145	36	27	17	20
ICCY 1113	21	28	30	21
ICCY 1116	19	25	30	26

Las muestras CRY 1102, CRY 1116, LSY 1158, LSY 1118, STY 1103, TBY 1191 y ALY 1135 tienen alto contenido de su fracción de saturados y tienen un bajo contenido de asfaltenos lo que corresponde a la naturaleza de crudos parafínicos; la literatura menciona que a mayor cantidad de saturados, la muestra tiende a ser inestable. Se puede observar que muestras como YGY 1182, YGY 1113, IBZY, ALY 1125, tienen un contenido más distribuido entre sus fracciones de saturados, aromáticos y resinas; y las muestras RBY 1222, RBY 1145, CCY 1113 y CCY 1116 poseen un alto contenido en su fracción de asfaltenos lo que es natural por corresponder a crudos de la cuenca de los Llanos Orientales.

Tabla 4. Fraccionamiento S.A.R.A. y relación entre los parámetros físico-químicos.

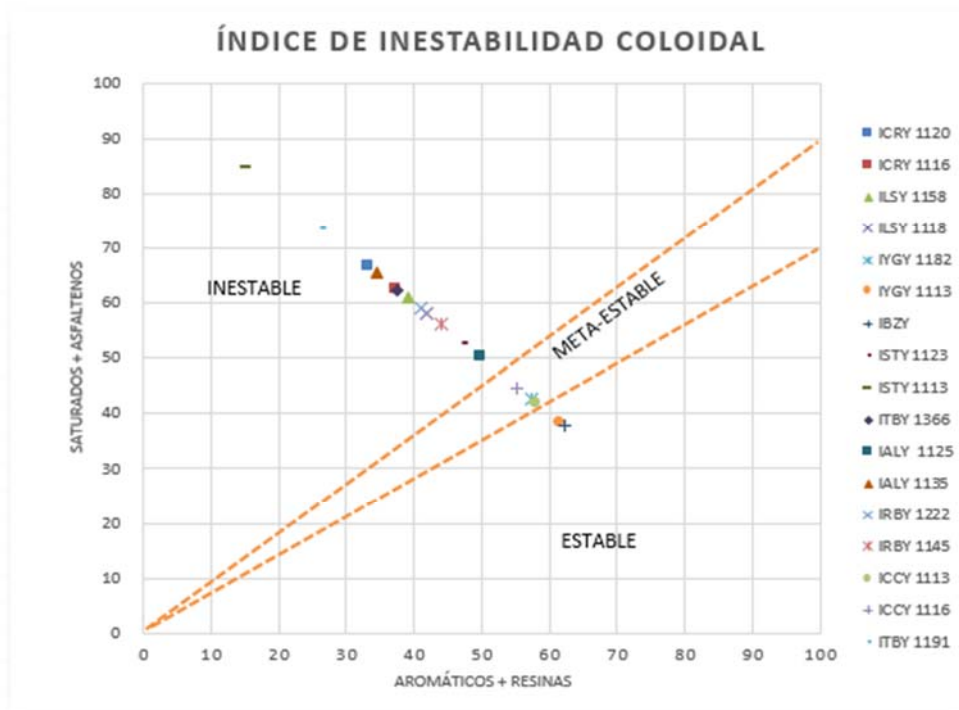
Código de Muestras	Res/Asf	Sat/Aro	Sat/Asf	Aro/Asf	Aro/ (Sat/Asf)	(Res/Asf)/ (Sat/Aro)	Res*(Aro/Sat)	(Sat*Aro) /Asf
ICRY 1120	5.15	2.73	35.84	13.12	0.66	1.9	3.4	853
ICRY 1116	14.06	2.87	55	19	0.4	4.9	5.5	1168
ILSY 1158	7.86	3.3	21.4	6.5	0.83	2.4	6.5	377
ILSY 1118	9.75	3.57	20.64	5.78	0.75	2.73	7.35	321
IYGY 1182	3.33	1.23	3.76	3.06	7.3	2.71	24.3	103
IYGY 1113	17.2	1.47	17.2	11.71	1.45	11.7	24.9	427
IBZY	6.11	1.18	5.6	4.73	4.7	5.17	29.7	151
ISTY 1123	8.88	1.96	20.5	10.45	1.25	4.52	11.07	525
ISTY 1113	0.4	6.67	7.63	1.14	1.47	0.06	0.59	85.8
ITBY 1191	33.35	6.62	160	24.15	0.07	5.04	2.31	1767
ITBY 1366	2.3	3.1	6.11	1.98	2.84	0.74	6.53	106
IALY 1125	4.95	1.95	8.32	4.26	2.76	2.53	13.7	191
IALY 1135	4.76	3.5	17.53	5.01	1	1.36	4.8	310
IRBY 1222	1.1	1.84	2.6	1.4	9	0.6	9.8	60
IRBY 1145	0.84	1.33	1.8	1.36	15.1	0.63	12.63	49
ICCY 1113	1.4	0.73	0.96	1.31	29.3	1.9	40.6	27
ICCY 1116	1.17	0.75	0.72	0.96	34.4	1.55	40.2	18.05

Los diferentes parámetros fisicoquímicos se pudieron relacionar gracias a los datos obtenidos del fraccionamiento S.A.R.A., y de sus diferencias se pudo analizar la estabilidad de los asfaltenos, ya que la inestabilidad no puede ser asociada únicamente a un solo parámetro. Según Sepúlveda la estabilidad se define a partir de las siguientes tendencias: entre más grande sea la proporción de saturados, la muestra presenta inestabilidad, del mismo modo ocurre con la fracción de asfaltenos y la relación $(Ar/(S*A))$; por consiguiente los parámetros restantes se comportan de modo inverso.

4.2. Evaluación del criterio de estabilidad de los asfaltenos

4.2.1. Índice De Inestabilidad Coloidal

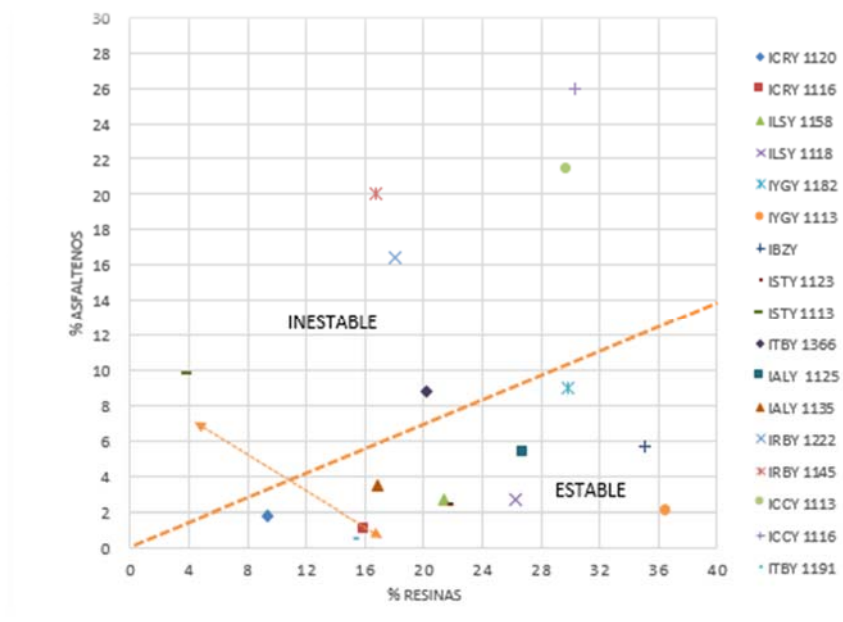
Figura 34. Índice de inestabilidad coloidal de los crudos colombianos analizados



La relación másica de la suma de los asfaltenos y sus floculantes (ácidos grasos saturados), y la suma de sus peptizantes (resinas y compuestos aromáticos), han permitido estimar la estabilidad de las muestras estudiadas, se puede observar que cuando aumenta la fracción de saturados y asfaltenos, el CII aumenta como se observa en la **Figura 24** para las muestras CRY 1102, CRY 1116, LSY 1158, LSY 1118, STY 1123, STY 1113, TBY 1191, TBY 1366, ALY 1125, ALY 1135, RBY 1222, RBY 1145, al aumentar el CII estas muestras presentan problemas de inestabilidad, a diferencia de las muestras YGY 1113 y BZY que al aumentar la fracción de aromáticos y resinas estas ayudaran a estabilizar los asfaltenos. En el caso de las tres muestras YGY 1182, CCY 1113, CCY 1116 se encuentran en la zona de meta-estables debido a que la suma de la fracciones saturados y asfaltenos y aromáticos y resinas son relativamente iguales. Este método tiene un porcentaje de confiabilidad del 77 %.

4.2.2. Relación asfaltenos/resinas

Figura 25. Relación Asfaltenos/Resinas



Cuando la relación másica asfaltenos/resinas está por debajo del valor umbral 0.35, el crudo se considera estable, es decir, los crudos que se encuentran por debajo de la línea punteada naranja son los que cumplen esta característica; este método que relaciona el porcentaje en peso de asfaltenos versus el porcentaje en peso de resinas como lo muestra la **Figura 25**, permitió estimar que las muestras CRY 1102, CRY 1116, LSY 1158, LSY 1118, YGY 1182, YGY 1113, BZY, STY 1123, TBY 1191, ALY 1125, ALY 1135 son estables; esto debido a que contienen mayor porcentaje en peso de resinas que de asfaltenos, conociendo que las resinas son las responsables de mantener en estabilidad coloidal a los asfaltenos, por el contrario, al no tener la presencia suficiente de resinas existen mayores probabilidades de que se presente mayor contacto de moléculas de asfaltenos en áreas libres de resina, formando un cúmulo asfáltico de dos partículas que se difundirá en el sistema, este sería el caso de las muestras STY 1103, TBY 1366, RBY 1222, RBY 1145, CCY 1113, CCY 1116 se encuentran en la zona de inestabilidad. Este método tiene un porcentaje de confiabilidad del 69 %.

4.2.3. Método Stability Cross-Plot

Figura 4. Método *Stability Cross Plot 1* $[(R/A)/(S/Ar)]$ vs $[Ar/A]$

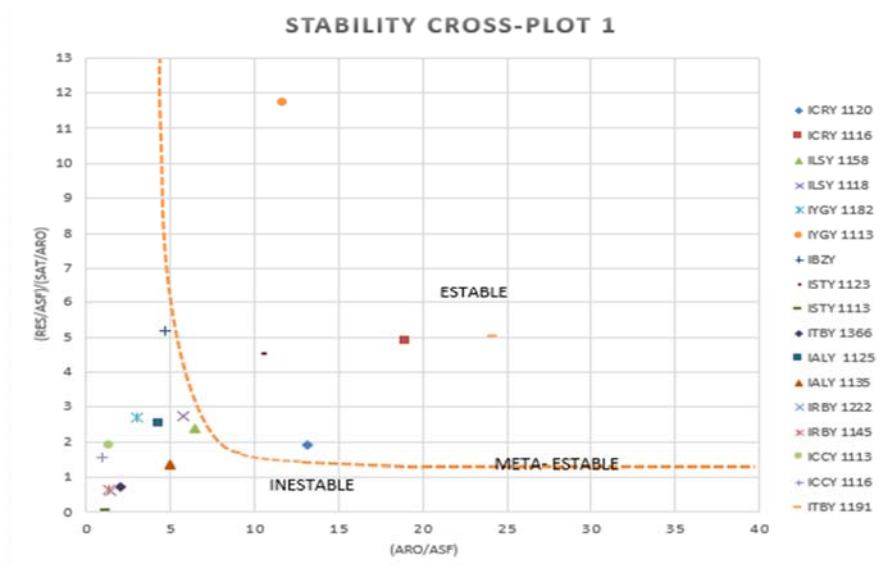


Figura 5. Método *Stability Cross Plot 2* $[(R/A)/(S/Ar)]$ vs $[R/A]$

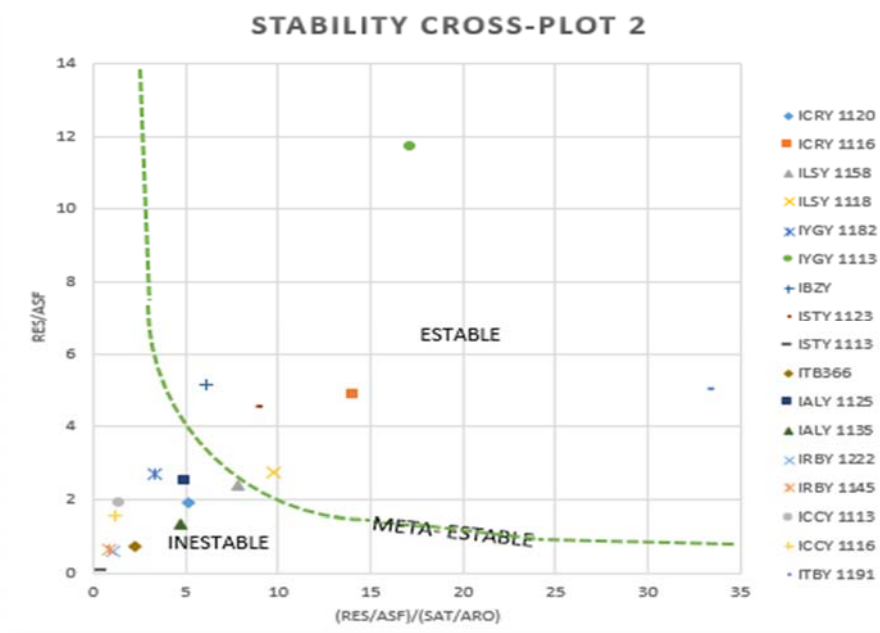


Figura 6. . Método *Stability Cross Plot 3* [(S/Ar) vs [R/A]

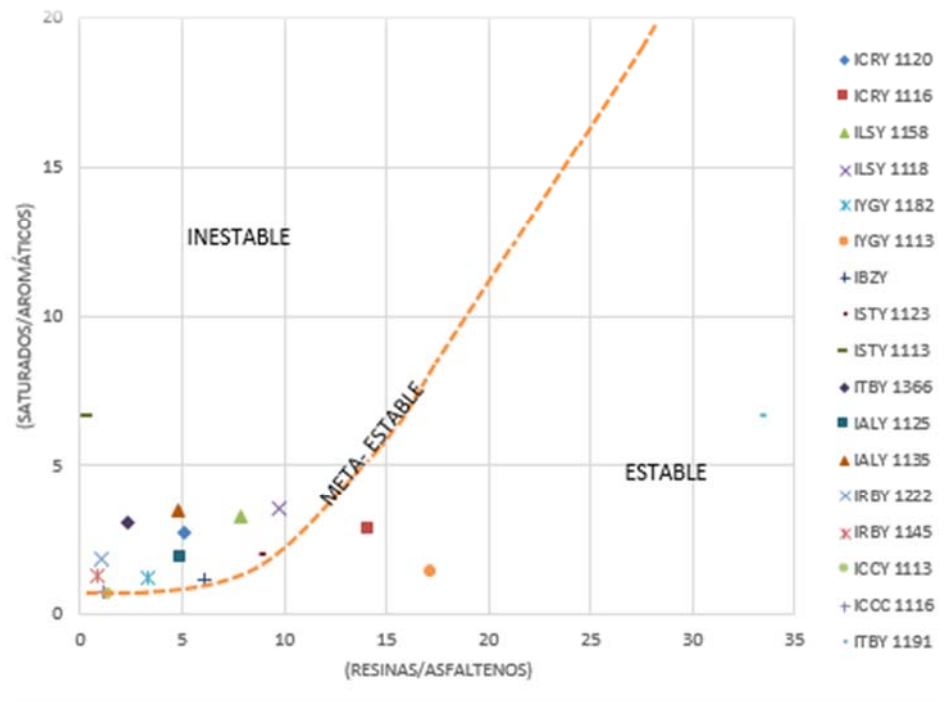
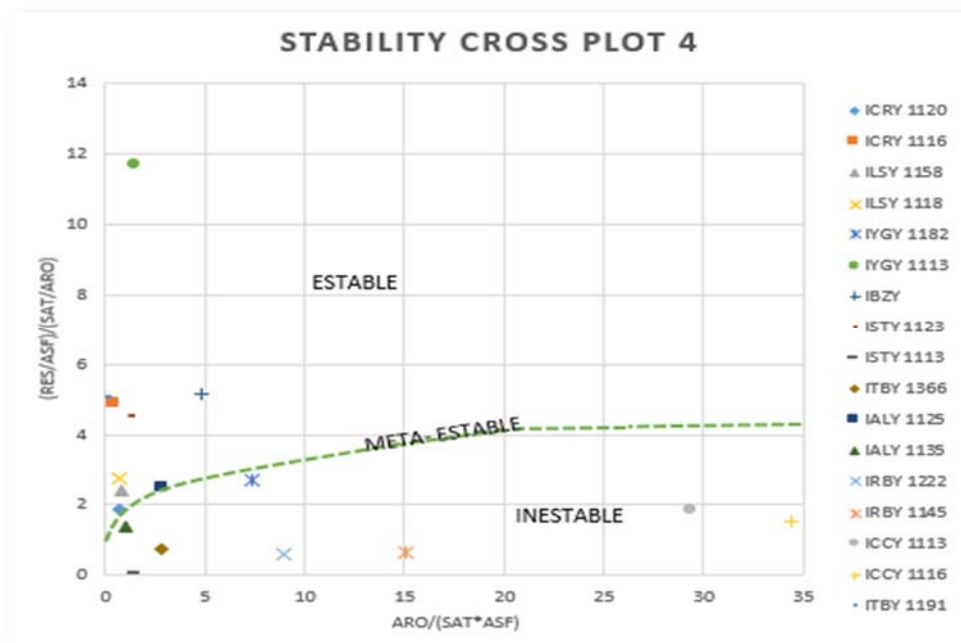


Figura 7. . Método *Stability Cross Plot 4* [(R/A)/(S/Ar)] vs [Ar/(S/A)]



Al relacionar los diferentes parámetros fisicoquímicos del fraccionamiento S.A.R.A., el método conduce a un análisis cualitativo y cuantitativo final, promediando los resultados obtenidos de cada gráfica, con respecto al criterio final de estabilidad, obteniendo que: la gráfica (a) que relaciona los parámetros físico-químicos $[(RES/ASF)/(SAT/ARO)]$ vs $[ARO/ASF]$ obtiene un porcentaje de confiabilidad del 76,5%, la gráfica (b) que relaciona los parámetros físico-químicos $[(RES/ASF)/(SAT/ARO)]$ vs $[RES/ASF]$ obtiene un porcentaje de confiabilidad del 100%, la gráfica (c) relaciona los parámetros físico-químicos $[SAT/ARO]$ vs $[RES/ASF]$ obtiene un porcentaje de confiabilidad del 65% y la gráfica que relaciona los parámetros físico-químicos $[(RES/ASF)/(SAT/ARO)]$ vs $[ARO/(SAT/ASF)]$ obtiene un porcentaje de confiabilidad del 82% todos estos porcentajes de confiabilidad son con respecto a la decisión final del método. Como coincidencia, para el criterio final del método, la **Figura 29** coincide en el 100% con el resultado del método.

Como se mencionó anteriormente en la sección de obtención de las relaciones de los parámetros fisicoquímicos, según Sepúlveda⁹², la estabilidad se define a partir de las siguientes tendencias: entre más grande sea la proporción de saturados, la muestra presenta inestabilidad, del mismo modo ocurre con la fracción de asfaltenos y la relación $(Ar/(S^*A))$; por consiguiente los parámetros restantes se comportan de modo inverso.

Los resultados obtenidos en el *Stability Cross Plot*, por sus cuatro formas de evaluar, se promediaron y se obtuvo un veredicto final (**Ver Tabla 5**), siendo este el método con el más alto porcentaje de confiabilidad con 92 %.

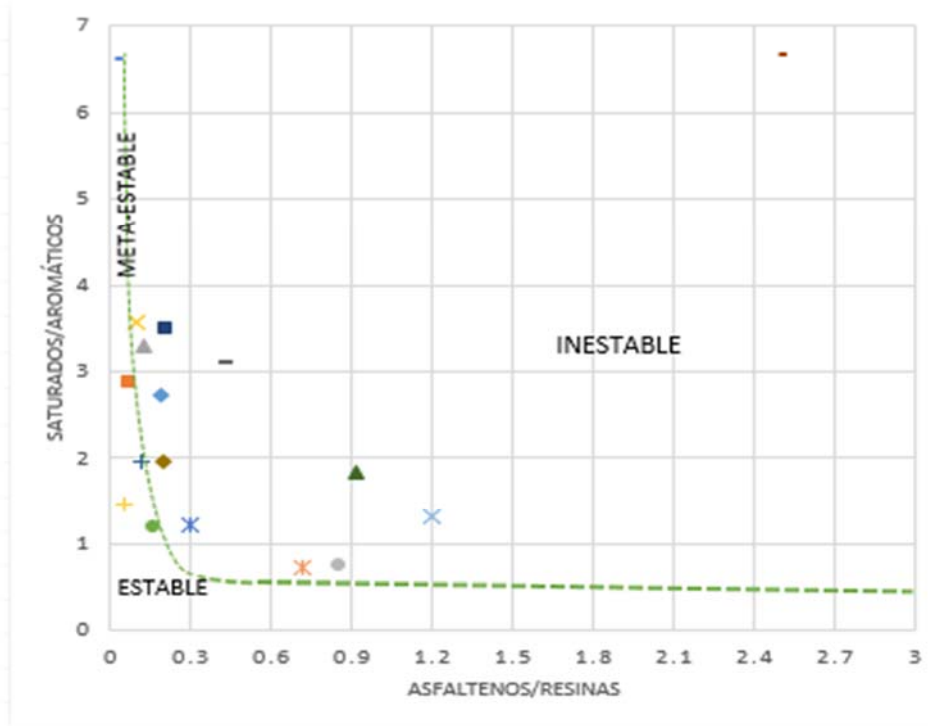
⁹² SEPÚLVEDA. Op. Cit.

Tabla 5. Análisis cuantitativo y cualitativo, de cada uno de los métodos SCP1, SCP2, SCP3, SCP4, planteados por Sepúlveda, que permiten tomar un criterio final.

Código de Muestras	SCP 1	SCP 2	SCP 3	SCP 4	Análisis cuantitativo y Cualitativo
	PREDICCIÓN	PREDICCIÓN	PREDICCIÓN	PREDICCIÓN	
CRY 1102	ESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	META-ESTABLE	INESTABLE
CRY 1116	ESTABLE	ESTABLE	ESTABLE	ESTABLE	ESTABLE
LSY 1158	META-ESTABLE	META-ESTABLE	INESTABLE	ESTABLE	META-ESTABLE
LSY 1118	META-ESTABLE	ESTABLE	INESTABLE	ESTABLE	ESTABLE
YGY 1182	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE
YGY 1113	ESTABLE	ESTABLE	ESTABLE	ESTABLE	ESTABLE
BZY	META-ESTABLE	ESTABLE	META-ESTABLE	ESTABLE	ESTABLE
STY 1123	ESTABLE	ESTABLE	INESTABLE	ESTABLE	ESTABLE
STY 1113	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE
TBY 1191	ESTABLE	ESTABLE	ESTABLE	ESTABLE	ESTABLE
TBY 1366	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE
ALY 1125	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	META-ESTABLE	INESTABLE
ALY 1135	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE
RBY 1222	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE
RBY 1145	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE
CCY 1113	INESTABLE	INESTABLE	META-ESTABLE	INESTABLE	INESTABLE
CCY 1116	INESTABLE	INESTABLE	META-ESTABLE	INESTABLE	INESTABLE

4.2.4. Stankiewicz Plot

Figura 30. Stankiewicz Plot para las 17 muestras objeto de estudio



Como se observa en la **Figura 30**, la muestra YGY 1113 está en la zona estable; las muestras CRY 1116, LSY 1118, BZY, TBY 1191, STY 1123 se encuentran en la zona meta-estable; y las muestras CRY 1102, LSY 1158, YGY 1182, STY 1113, TBY 1366, ALY 1125, ALY 1135, RBY 1222, RBY 1145, CCY 1113, CCY 1116 en la zona inestable.

La zona por debajo de la línea punteada verde indica que el crudo se mantendrá estable en toda la gama de proporciones de saturados/aromáticos, lo que demuestra que la estabilidad del crudo podría ser independiente de la cantidad de saturados o aromáticos, si hay suficiente resina peptizando a los asfaltenos en el aceite. Este fenómeno es bastante similar a la zona denominada como de "resina

controlada"⁹³, ya que las moléculas de resinas generan una especie de envoltura protectora alrededor de los asfaltenos y evitan su agregación y posterior deposición, por repulsión estérica. Aunque, hay una zona donde no hay suficiente resina para dispersar los asfaltenos y por lo tanto, la relación de saturados/aromáticos debería mantener valores bajos para mantener la estabilidad.

Criterio final de predicción entre los cuatro métodos. En la **Tabla 6** se puede ver la comparación del criterio de predicción de la estabilidad de los asfaltenos según el criterio final de cada uno de los métodos usados.

Tabla 6. Comparativo de los criterios deducidos de los cuatro métodos

CRITERIOS DE ESTABILIDAD	SCP	SP	CII	A/R	Análisis cualitativo y Cuantitativo
% de confiabilidad	92%	86%	72%	69%	
Código de Muestras	PREDICCIÓN	PREDICCIÓN	PREDICCIÓN	PREDICCIÓN	PROM
CRY 1112	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	ESTABLE	INESTABLE
CRY 1116	ESTABLE	META-ESTABLE	INESTABLE	ESTABLE	ESTABLE
LSY 1158	META-ESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	ESTABLE	INESTABLE
LSY 1118	ESTABLE	META-ESTABLE	INESTABLE	ESTABLE	ESTABLE
YGY 1182	INESTABLE	INESTABLE	META-ESTABLE	ESTABLE	INESTABLE
YGY 1113	ESTABLE	ESTABLE	ESTABLE	ESTABLE	ESTABLE
BZY	ESTABLE	META-ESTABLE	ESTABLE	ESTABLE	ESTABLE
STY 1123	ESTABLE	META-ESTABLE	INESTABLE	ESTABLE	ESTABLE
STY 1113	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE
TBY 1191	ESTABLE	META-ESTABLE	INESTABLE	ESTABLE	ESTABLE
TBY 1366	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE
ALY 1125	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	ESTABLE	INESTABLE
ALY 1135	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	ESTABLE	INESTABLE
RBY 1222	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE
RBY 1145	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE
CCY 1113	INESTABLE	INESTABLE	META-ESTABLE	INESTABLE	INESTABLE
CCY 1116	INESTABLE	INESTABLE	META-ESTABLE	INESTABLE	INESTABLE

⁹³ STANKIEWICZ. Op. Cit.

4.3. IDENTIFICACIÓN DE PARAFINAS DE ALTO PESO MOLECULAR

Identificación por cromatografía de gases de alta temperatura para crudo total

Para las muestras de los campos objeto de estudio, se pesó una cantidad que se mantuviera en la relación (3:70) [masa/volumen] usando como solvente disulfuro de carbono. Finalmente, las muestras diluidas, se inyectaron manualmente al cromatógrafo de gases con detector FID (GC-FID/5890N *Agilent Technologies Separation System Inc.*) (Ver **Figura 20**).

El análisis cromatográfico arrojó los siguientes perfiles cromatográficos. (Ver **Figuras 31- 38**)

El perfil cromatográfico de la muestra LSY 1118 que pertenece a un campo de la Cuenca del Valle Medio del Magdalena, evidencia que, solo presenta abundancia en parafinas de las cadenas más cortas reduciéndose paulatinamente hasta C₃₆, esto indica que es poco probable que presente problemas por precipitación de parafinas y es consecuente en el sentido que la muestra proviene de un campo donde se conoce que se presentan problemas por precipitación de asfaltenos y no de parafinas.

Los perfiles de las muestras TBY 1191 y TBY 1366 que pertenecen a un mismo campo son de un crudo parafínico. La primera tiene un bajo contenido de asfaltenos mientras que la segunda tiene un porcentaje relativamente alto. La muestra TBY 1191 evidencia abundancia en las parafinas de cadenas más cortas demostrado por su alta intensidad mientras que la muestra TBY 1366 tiene una intensidad significativamente mas baja. El crudo de TBY 1191 está caracterizado por pertenecer a una familia de crudos que tienen gravedades API entre 40.6 y 54.6° API y bajo contenido de azufre (0.03% - 0.10%) y están asociados a areniscas y calizas cretácicas y donde la Fm. La Luna es la generadora. Los

aceites de esta familia de acuerdo a los análisis realizados con biomarcadores fueron generados a partir de materia orgánica de afinidad marina⁹⁴.

El perfil de la muestra ALY 1135 es de un campo del Valle Superior del Magdalena donde históricamente se han presentado algunos problemas por deposición de parafinas, es un crudo de base mixta en cuyo cromatograma se evidencia una alta intensidad de parafinas hasta C30 para luego disminuir hasta C40. La alta intensidad en los picos de esta muestra indica una clara predisposición a generar depósitos orgánicos generados por las parafinas.

El perfil cromatográfico de la muestra BZY es de un crudo de un campo del Valle Medio del Magdalena, donde es muestran picos intensos hasta C32, para luego disminuir rápidamente hasta C38. Las parafinas abundantes en esta muestra podrían indicar una posible tendencia de este crudo a la precipitación de parafinas.

La muestra STY 1123 en su cromatograma se puede ver que tiene unos picos intensos hasta C29, disminuyendo en C30 y C31, tomando valores más pequeños hasta C38. Esta muestra proviene de un campo de la Cuenca del Catatumbo.

La muestra CRY 1116 proveniente de un campo del Valle Medio del Magdalena donde históricamente se ha presentado la disminución de la producción y el cierre de pozos por problemas con la deposición de parafinas, evidencia en su perfil, intensidad decreciente en los picos y viéndose parafinas hasta C38. Las parafinas abundantes se presentan hasta C33 las cuales se conocen por su tendencia a la precipitación ante cambios termodinámicos.

Finalmente, la muestra YGY 1182 de un crudo proveniente de la Cuenca del Valle Medio del Magdalena, evidencia poca intensidad en los picos cromatográficos lo que indica que es poco probable que pueda presentar problemas de producción por deposición de parafinas.

⁹⁴ ZAPPA. Op. Cit.

Figura 31. Perfil cromatográfico obtenido por GC-FID, método HTGC, crudo proveniente del campo LSY 1118, columna DB SimDis (5m x 0,530 mm x 0,15 μ m).

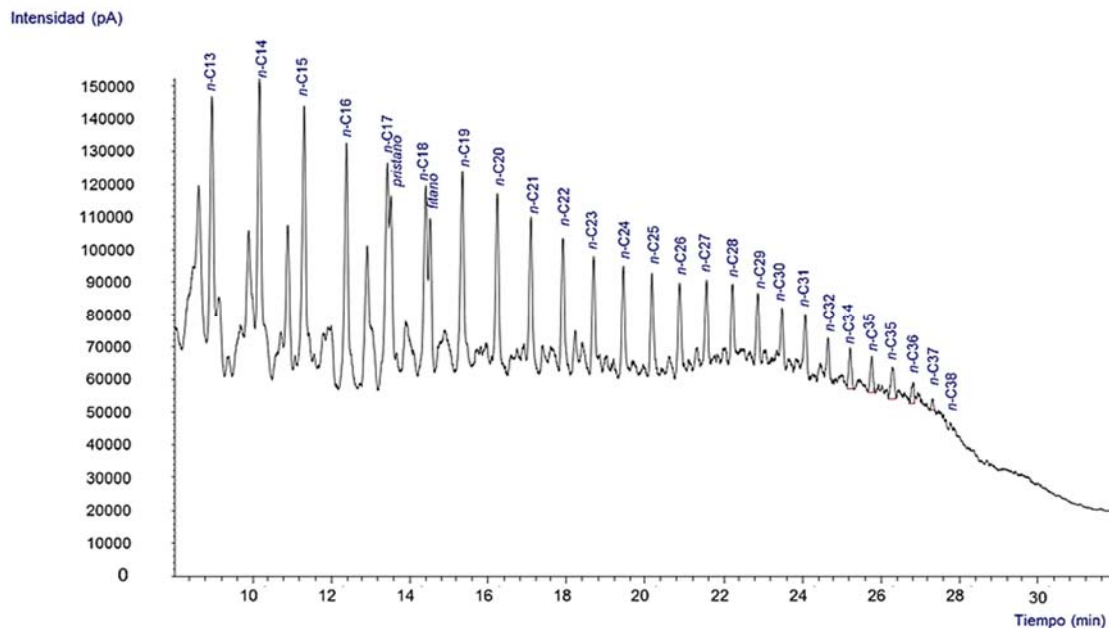


Figura 38. Perfil cromatográfico obtenido por GC-FID, método HTGC, crudo proveniente del campo TBY 1191, columna DB SimDis (5m x 0,530 mm x 0,15 μ m).

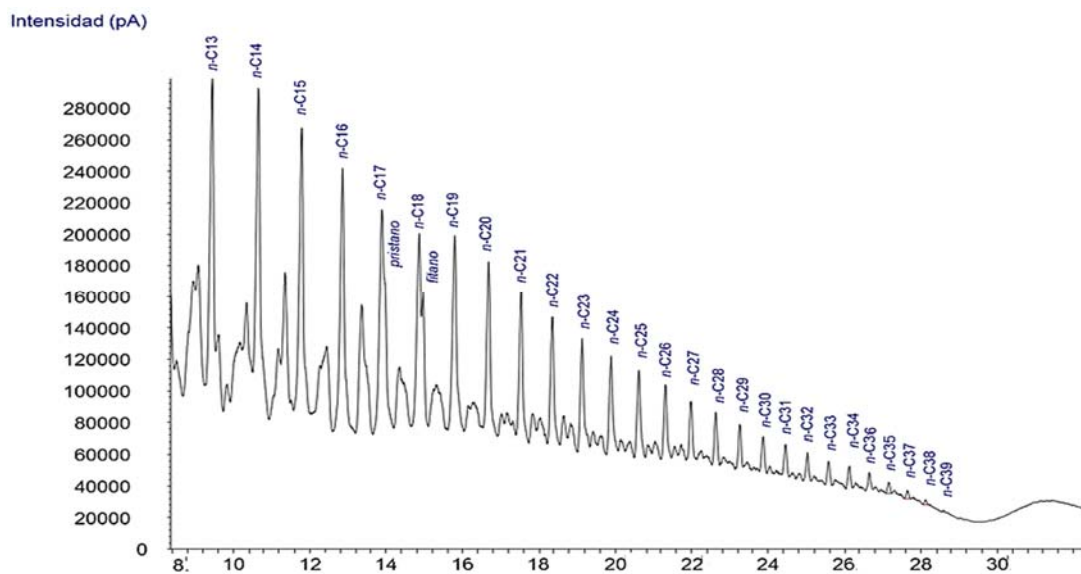


Figura 9. Perfil cromatográfico obtenido por GC-FID, método HTGC, crudo proveniente del campo CRY 1116, columna DB SimDis (5m x 0,530 mm x 0,15 μ m).

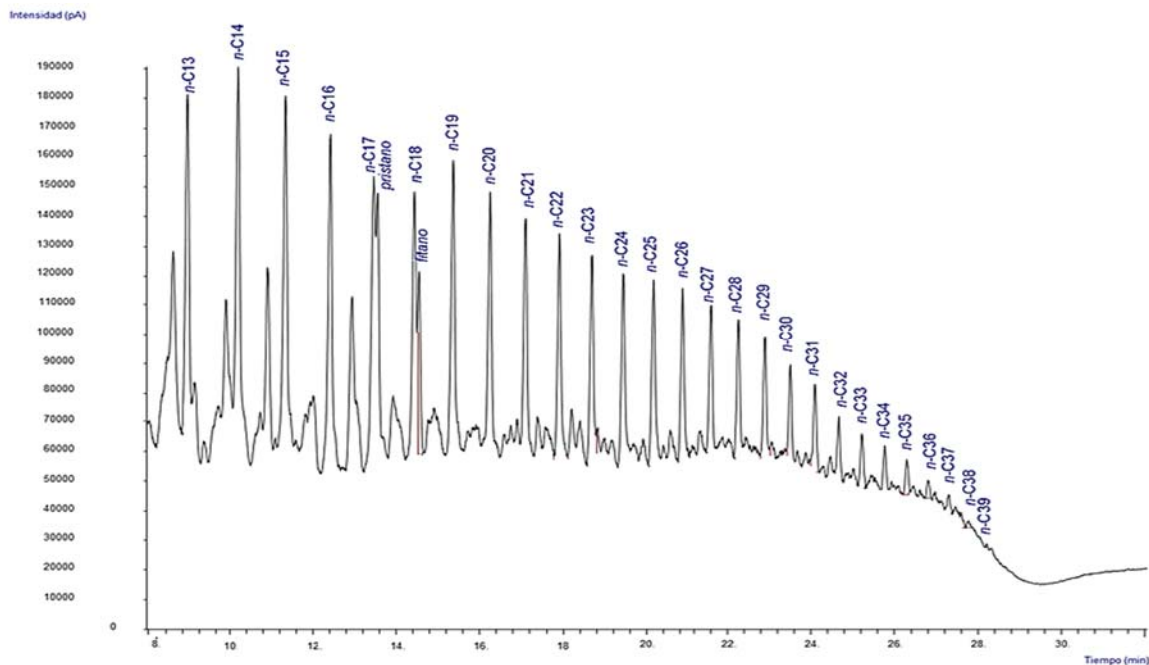


Figura 10. Perfil cromatográfico obtenido por GC-FID, método HTGC, crudo proveniente del campo TBY 1366, columna DB SimDis (5m x 0,530 mm x 0,15 μ m).

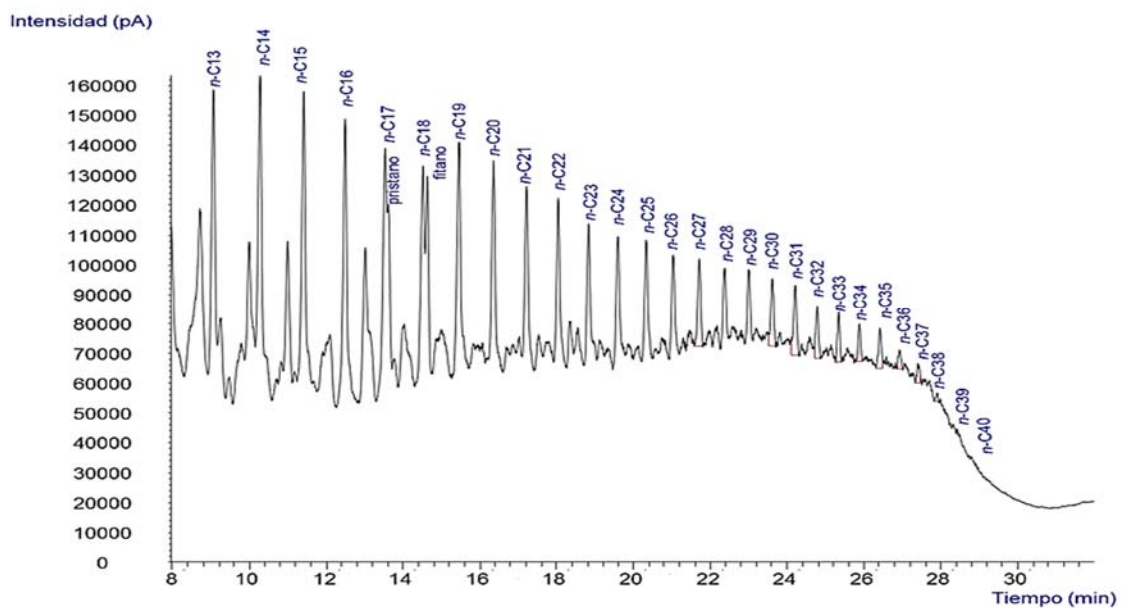


Figura 11. Perfil cromatográfico obtenido por GC-FID, método HTGC, crudo proveniente del campo ALY 1135, columna DB SimDis (5m x 0,530 mm x 0,15 µm).

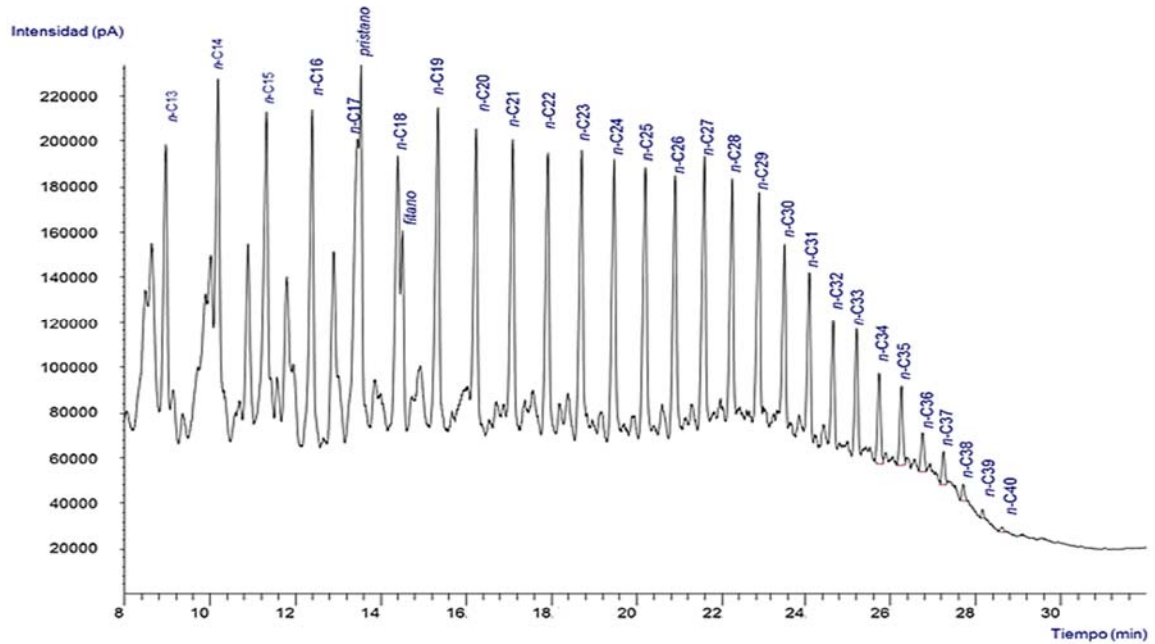


Figura 12. Perfil cromatográfico obtenido por GC-FID, método HTGC, crudo proveniente del campo BZY, columna DB SimDis (5m x 0,530 mm x 0,15 µm).

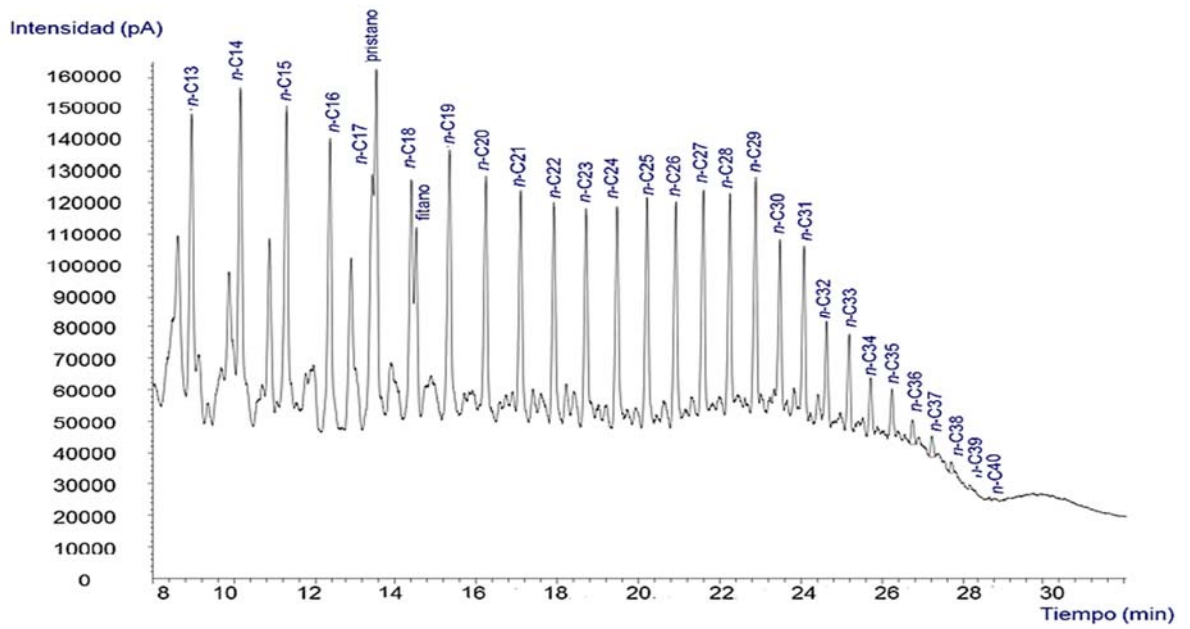


Figura 13. Perfil cromatográfico obtenido por GC-FID, método HTGC, crudo proveniente del campo STY 1123, columna DB SimDis (5m x 0,530 mm x 0,15 μm).

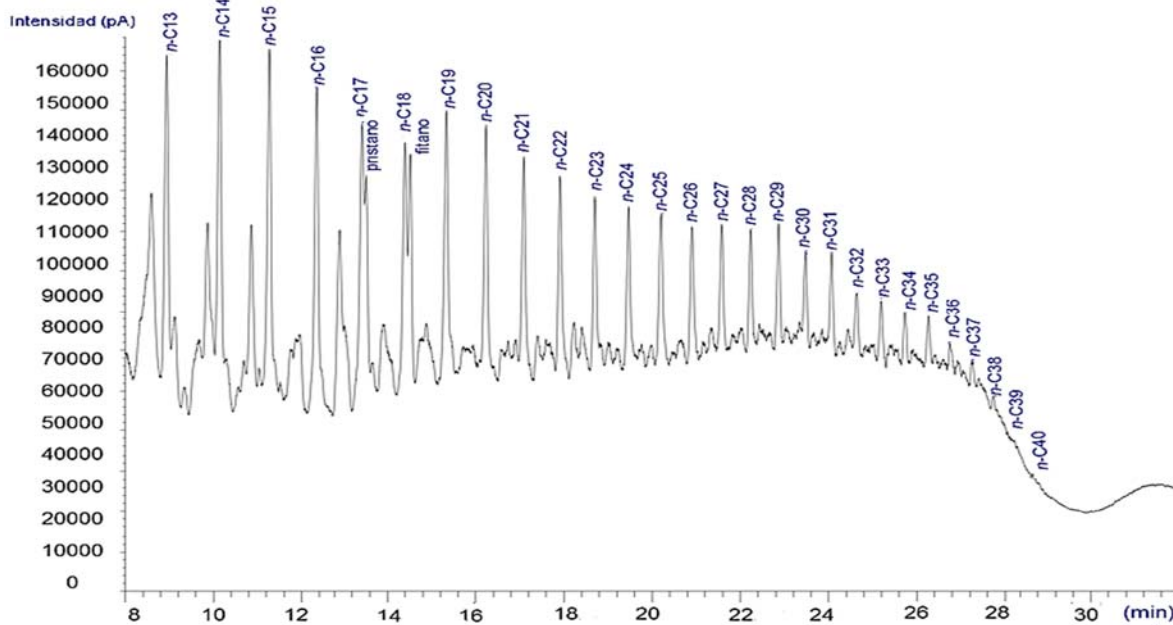
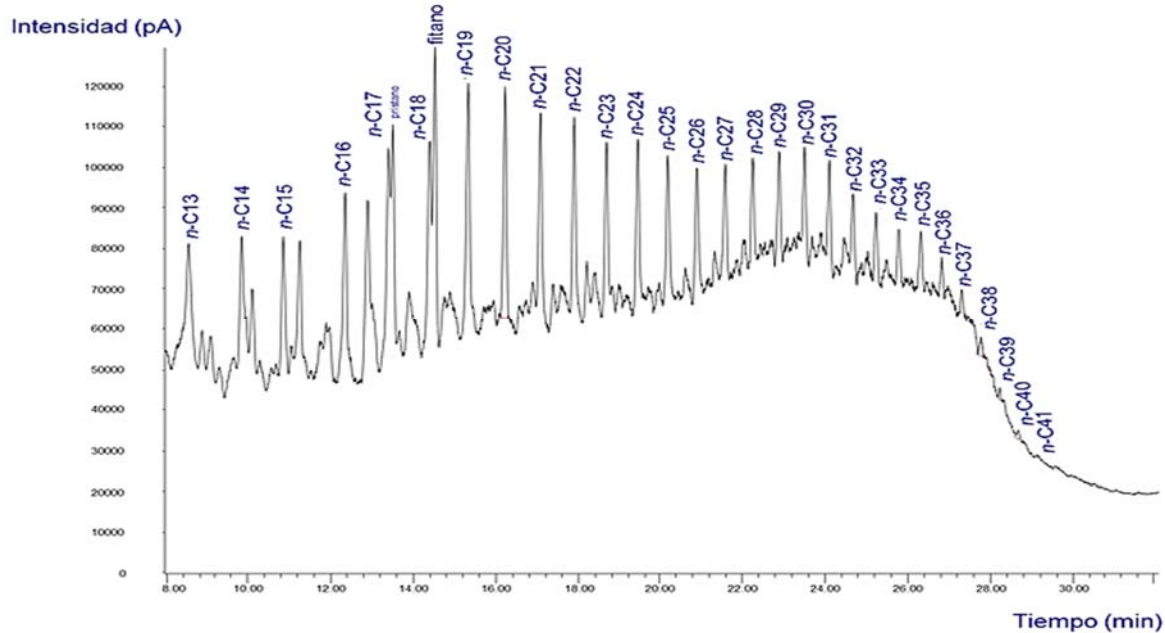


Figura 14. Perfil cromatográfico obtenido por GC-FID, método HTGC, crudo proveniente del campo YGY 1182, columna DB SimDis (5m x 0,530 mm x 0,15 μm).



4.4. IDENTIFICACIÓN POR HTGC

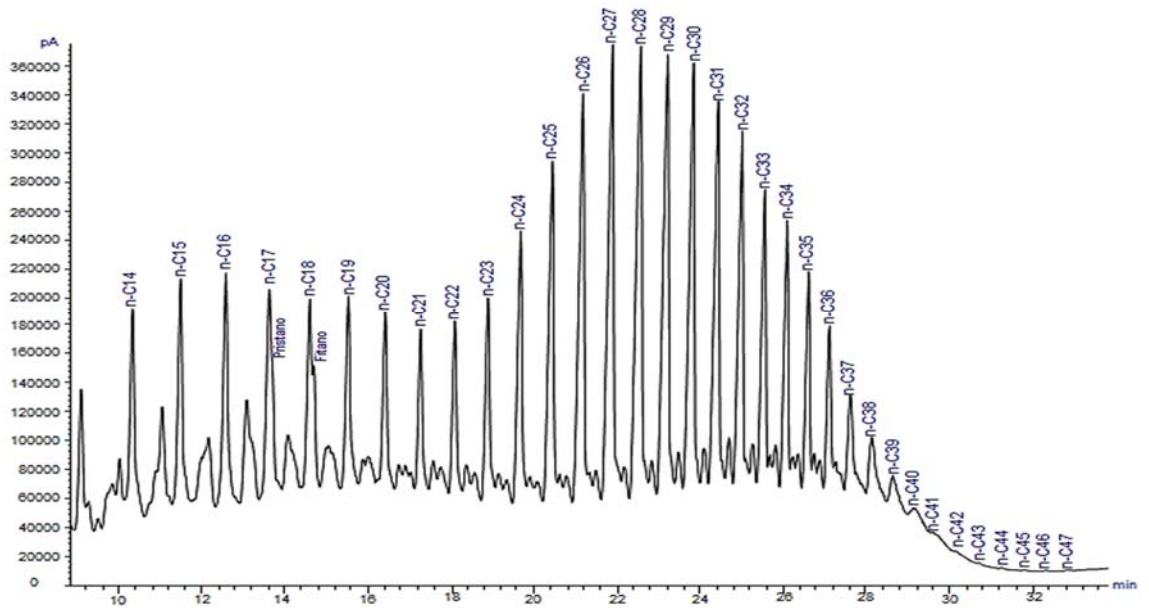
El análisis de los perfiles cromatográficos, obtenidos mediante la previa aplicación de la técnica de precipitación con acetona, evidencia la presencia de parafinas de alto peso molecular hasta n-C₄₇ para los crudos correspondientes a TBY 1191, YGY 1113, CRY 1116 e YGY 1182 (ver **Figuras 39-42**), y se identifican parafinas entre n-C₃₅ hasta n-C₄₁ (Ver Anexos 1-para los crudos: LSY 1158, ALY 1125, ALY 1135, STY 1123, CRY 1102, STY 1103, CCY 1113, LSY 1118, RBY 1222, RBY 1145. Los cromatogramas pertenecientes a YGY 1182, YGY 1113, STY 1123, RBY 1222, RBY 1145, CCY 1113, LSY 1158, presentan una línea base elevada lo que refleja que son crudos alterados por procesos de biodegradación, además se puede decir que son crudos de base asfáltica a excepción del crudo STY 1123, y tienen baja presencia de parafinas, los demás son crudos que no presentan biodegradación o son crudos ligeramente biodegradados. Los perfiles cromatográficos provenientes de los diferentes campos en los cuales se lograron identificar parafinas desde n-C₃₅ hasta n-C₄₁ se pueden encontrar en los anexos.

De este análisis se puede observar que las parafinas se registran con una mejor resolución y se pueden apreciar con una mayor intensidad, lo que indica que el uso de la técnica por precipitación de acetona si permite concentrar las parafinas de alto peso molecular para posteriormente ser analizadas por cromatografía de gases.

Se hicieron varios ensayos para verificar bajo qué condiciones se podía obtener una mejor resolución, inyectando las muestras de ceras parafínicas con otros solventes como diclorometano y acetona, pero fueron descartadas por quedar demostrado que el uso del disulfuro de carbono permitía una mejor definición de los picos cromatográficos. No se establecieron cambios en el método cromatográfico el cual estaba establecido previamente por los expertos del ICP. Pero queda por definirse si modificando algunas condiciones al sistema cromatográfico se puede obtener una mejor resolución y quizá observar cadenas de carbono mucho más largas, por ejemplo, la longitud de la columna por una

más larga para obtener una mejor separación de los componentes, modificar la temperatura del detector por una más alta y/o hacer más lenta la rampa de calentamiento como se ha hecho en otras investigaciones.⁹⁵⁹⁶

Figura 15. Perfil cromatográfico obtenido por GC-FID, método HTGC, precipitación con acetona, crudo proveniente del campo TBY 1191, columna DB SimDis (5m x 0,530 mm x 0,15 µm).



⁹⁵ HSIEH. Op. Cit.

⁹⁶ PHILP. Op. Cit.

Figura 16. Perfil cromatográfico obtenido por GC-FID, método HTGC, precipitación con acetona, para el crudo proveniente del campo YGY 1113, columna DB SimDis (5m x 0,530 mm x 0,15 μ m).

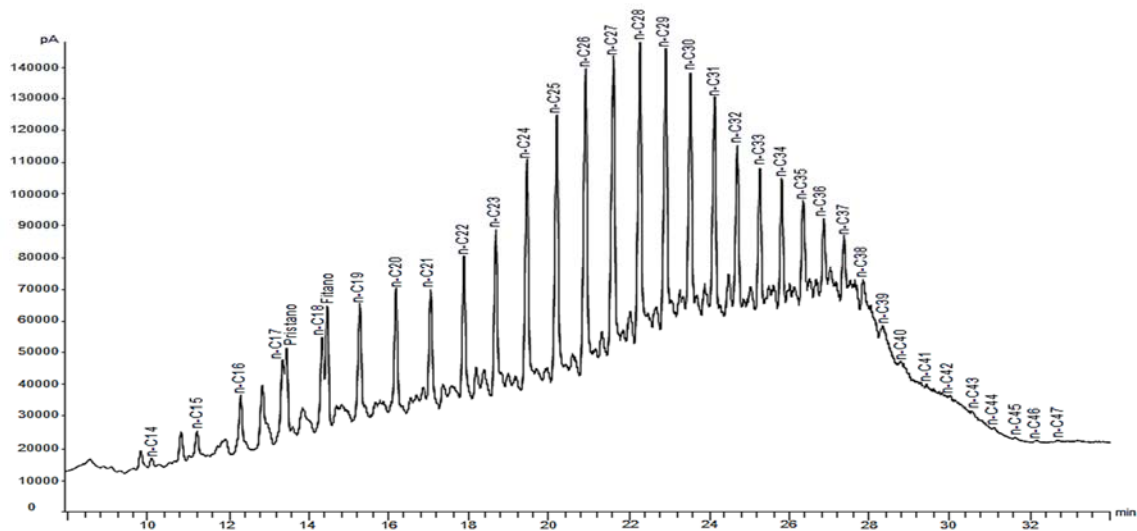


Figura 41. Perfil cromatográfico obtenido por GC-FID, método HTGC, precipitación con acetona, para el crudo proveniente del campo YGY 1182, columna DB SimDis (5m x 0,530 mm x 0,15 μ m).

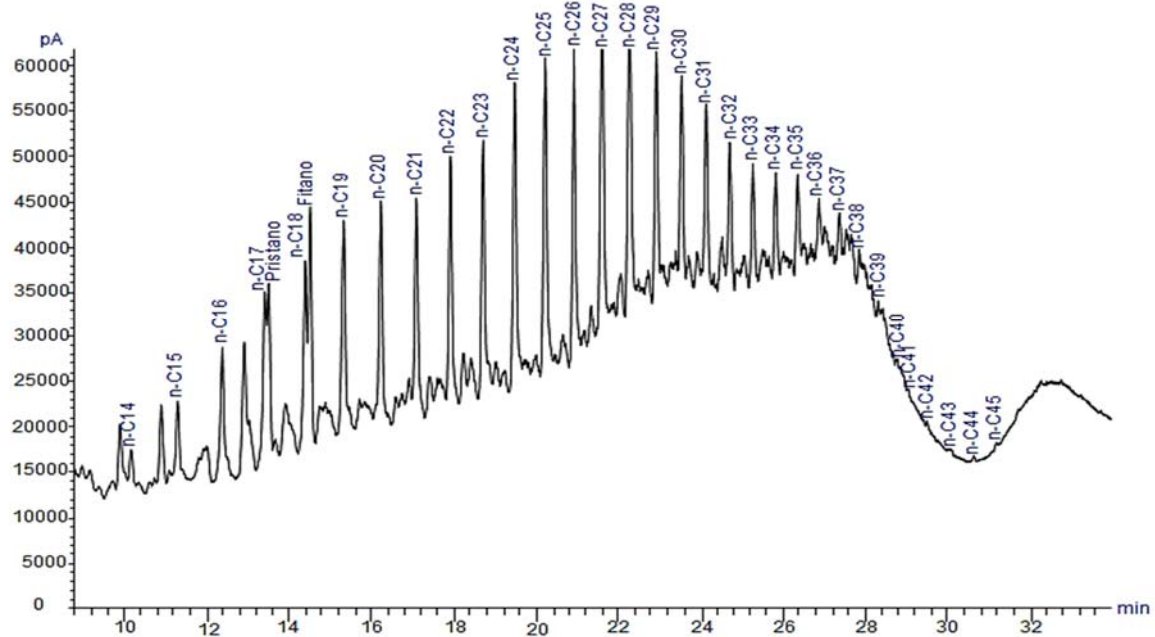
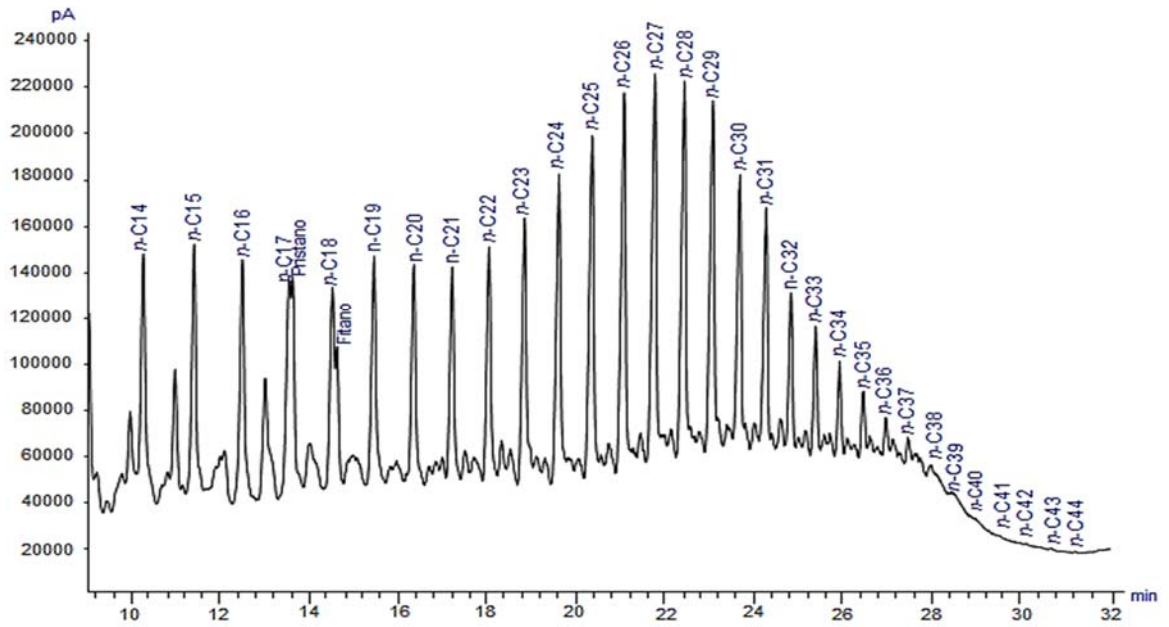


Figura 17. Perfil cromatográfico obtenido por GC-FID, método HTGC, precipitación con acetona, para el crudo proveniente del campo CRY 1116, columna DB SimDis (5m x 0,530 mm x 0,15 μ m).



5. CONCLUSIONES

- Se logró establecer el porcentaje composicional de cada familia mediante el análisis S.A.R.A. pudiendo caracterizar las fracciones del crudo; basándose en la diferencia de solubilidad, polaridad y peso molecular de los constituyentes presentes en el petróleo, y con estos valores se pudo aplicar los métodos escogidos para la determinación de estabilidad de los asfaltenos en las 17 muestras de crudos realizadas: *STABILITY CROSS-PLOT*, ASFALTENOS/RESINAS, INDICE DE INESTABILIDAD COLOIDAL y *STANKIEWICZ PLOT*, indicando que la estabilidad de los asfaltenos en el crudo es un fenómeno que no depende exclusivamente de una relación entre estos parámetros fisicoquímicos sino que deben asociarse con varios de ellos y que debe hacerse una evaluación cuantitativa-cualitativa de los métodos para dar un criterio final fiable.
- Se pudo verificar que la precipitación con acetona para la concentración de las ceras parafínicas disueltas en el crudo, es un método efectivo para la preparación de las muestras de crudo para su posterior evaluación por HTGC.
- Se confirmó la presencia de parafinas de alto peso molecular en cuatro muestras, entre n-C₄₂ hasta n-C₄₇ para los crudos correspondientes a TBY 1191, YGY 1113, CRY 1116 e YGY 1182, identificadas por cromatografía de gases de altas temperaturas, empleando previamente precipitación con acetona para la preparación de muestras.

- Se confirmó que los crudos con bajo porcentaje de parafinas y mayor contenido de asfaltenos según el análisis S.A.R.A., no registran parafinas de alto peso molecular según los resultados obtenidos por HTGC.

6. RECOMENDACIONES

- Realizar una investigación posterior modificando las condiciones cromatográficas entre ellas: el largo de columna, la temperatura del detector y/o del inyector, o la rampa de calentamiento; para verificar de qué manera se obtiene una mejor resolución. Dicho estudio debería poder tener acceso a muchos más crudos parafínicos o de base mixta para realizarles precipitación con acetona y determinar la presencia de ceras con cadenas de carbono que superen los 40 carbonos.
- Realizar un **desasfaltado** las muestras que tengan un porcentaje mayor al 1 % de asfaltenos, que no fuera obtenido por medio de la precipitación convencional de asfaltenos, porque el uso del *n*-pentano o *n*-heptano, puede generar que las parafinas de alto peso molecular se precipiten junto a los asfaltenos, lo que dificultaría la gran medida la identificación de dichos compuestos por HTGC.
- Incluir en un estudio posterior la toma de muestras de depósitos orgánicos de campos en los que se registre este problema y hacerle la preparación de muestras para evidenciar la presencia de estos compuestos de alto peso molecular.
- La precisión del análisis S.A.R.A. es mejor cuanto menor cantidad de componentes volátiles presenta la muestra, por ello se debería tener especial cuidado durante la precipitación de asfaltenos con la temperatura de la plancha de calentamiento, para evitar la pérdida de estos componentes junto con el solvente usado, para obtener unos resultados lo más cerca posible a los valores reales.

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] ALAYON, M.. Asfaltenos. Ocurrencia y floculación. En: *Cuadernos FIRP*, 2004. p. 9–16. Retrieved from http://aulavirtual.monagas.udo.edu.ve/file.php/81/Material_para_el_tercer_examen/S369PP_Asfaltenos.pdf
- [2] ARIZA LEÓN, E. Determinacion del umbral de cristalización de las parafinas en el crudo del Campo Colorado. Trabajo de grado de maestría. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisico-químicas. 2008. p. 36-39.
- [3] ASMUSSEN, C., & STAN, H. J. Determination of non-ionic surfactants of the alcohol polyethoxylate type by means of high temperature gas chromatography and atomic emission detection. *HRC En: Journal of High Resolution Chromatography*, 1998. Vol. 21. N° 11, p. 597–604.
- [4] ASTM. Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products. 1984. 1, 5, 2–9.
- [5] BOHORQUEZ, Natalia. Influencia de la estructura de los asfaltenos en la precipitación de parafinas en los depósitos del campo Colorado. Trabajo de grado de maestría. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisico-químicas 2015. p. 10,15,18.
- [6] BOUKADI, A., PHILP, R. P., & THANH, N. X. Characterization of paraffinic deposits in crude oil storage tanks using high temperature gas chromatography. *En: Applied Geochemistry*, 2005. Vol. 20. N° 10, p. 1974–1983.
- [7] BURGER, E. D., PERKINS, T. K., & STRIEGLER, J. H. Studies of Wax Deposition in the Trans Alaska Pipeline. *En: Journal of Petroleum Technology*, 1981. Vol. 33 (June), p. 1075–1086.
- [8] C.E REISTLE, J., & BLADE, O. C. (1932). Paraffin and Congealing Oil Problem.
- [9] CHAVARRÍA, S. D., & NIÑO, A.. Evaluación del Daño a la Formación Productora por Precipitación de Parafinas y Asfaltenos en el Campo Colorado. Trabajo de grado Ingeniería de Petróleos. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisico-químicas. 2010. p. 22, 24, 28.
- [10] DAMASCENE, L. M. I., CARDOSO, J. N., & COELHO, R. B. High Temperature Gas Chromatography on Narrow Bore Capillary Columns, *En: Scientia Chromatographica*. 1992. p. 256–259.
- [11] DELGADO, J. G. Asfaltenos composición, agregación, precipitación. laboratorio de formulación, interfases, reología y procesos. En: *Cuadernos FIRP*, 2006. Vol. 1, p- 38.

- [12] DESHANAVAR, U. B., RAFEEN, M. S., RAMASAMY, M., & SUBBARAO, D.. Crude oil fouling: A review. En: *Journal of Applied Sciences*, 2010.
- [13] DIAZ, H., & LOZA, J. Precipitación de parafinas y asfaltenos, causas, prevención y soluciones. Trabajo de grado de Ingeniería de Petróleos. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingeniería de Petróleos. 1995. p. 24,28.
- [14] ESCALIER, J. C., BOULET, R., COLIN, J. M., FRANCE, E. L. F., PETROLE, I. F. D. U., & FRANCE, T. Characterization of Heavy Crude Oils and Petroleum Residues. En: Review of the Results Obtained By the Asvahl Analytical Group, 1988. Vol. 10, p. 37–41.
- [15] GARCÍA, M. del C. Paraffin Deposition in Oil Production. En: *SPE*, 64992, 2001. p. 1–7.
- [16] GARRETO, M. do S. E. *Determinação do início de precipitação dos asfaltenos em petróleo brasileiros e implicações na estabilidade de misturas de petróleo*. Trabajo de Maestría. São Luís. Universidade Federal do Maranhão. Facultad de Química. 2006. 13 p..
- [17] GROB, R., & BARRY, E. (2004). *Modern practice of gas chromatography* (4th ed., p. 888). New York: John Wiley.
- [18] GUPTA, A. K., & SEVERIN, D. Characterization of Petroleum Waxes By High Temperature Gas Chromatography - Correlation With Physical Properties. En: *Petroleum Science and Technology*, 1997. Vol.15. N^o 9–10, p. 943–957.
- [19] HAMMAMI, A., RATULOWSKI, J., & COUTINHO, J. A. P. Cloud Points: Can We Measure or Model Them? En: *Petroleum Science and Technology*, 2003. Vol. 21. N^o (3–4), p. 345–358.
- [20] HAN, S., HUANG, Z., SENRA, M., HOFFMANN, R., & FOGLER, H. S. Method to determine the wax solubility curve in crude oil from centrifugation and high temperature gas chromatography measurements. En: *Energy and Fuels*, 2010. Vol.24. N^o 3, p. 1753–1761.
- [21] HSIEH, M., PHILP, R. P., & DEL RIO, J. Characterization of high molecular weight biomarkers in crude oils. En: *Organic Geochemistry*, 2000. Vol 31. N^o 12, p. 1581–1588.
- [22] IHTSHAM HASHMI, M., & GHOSH, B. Dynamic asphaltene deposition control in pipe flow through the application of DC potential. En: *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 2015. Vol.5. N^o 1, p. 99–108.
- [23] JU, B., LUAN, Z., WU, Z., & LU, G. A Study of Removal of Organic Formation Damage by Experiments and Modeling Approaches. En: *SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition*. Society of Petroleum Engineers. 2001.

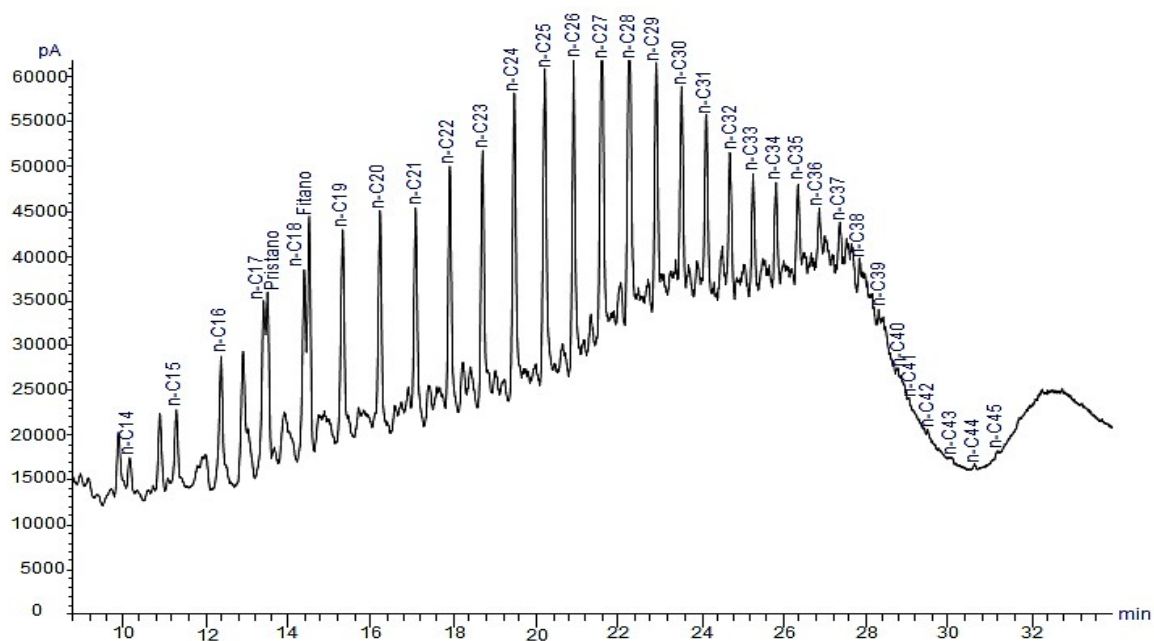
- [24] KAAL, E., & JANSSEN, H. G.. Extending the molecular application range of gas chromatography. En: *Journal of Chromatography A*, 2008. Vol. 1184. N° (1–2), p. 43–60.
- [25] KUMAR, S., GUPTA, A. K., & AGRAWAL, K. M.. Studies on Carbon Number Distribution of High Melting Microcrystalline Waxes. En: *Petroleum Science and Technology*, 2003. Vol 2. N° (7–8), p. 1253–1263.
- [27] MARTÍNEZ, R; AMAYA, M. Aplicación de un tratamiento químico para el control de parafina en la tubería de producción en el crudo del Campo Escuela Colorado. Trabajo de grado de Ingeniería de Petróleos. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisico-químicas. 2010. 36 p
- [28] MONGER-MCCLURE, T. G., TACKETT, J. E., & MERRILL, L. S. Comparisons of Cloud Point Measurement and Paraffin Prediction Methods. En: *SPE Production & Facilities*, 1999. Vol 14. N°1, p. 4–16
- [29] MONTOYA, S. A., & PÁEZ, C. A. Documentación de la técnica de cromatografía de gases en el análisis de hidrocarburos alifáticos en aguas residuales. Pereira. Trabajo de grado de Tecnología Química. Universidad Tecnológica de Pereira. Facultad de Tecnología. 2012. 43 p.
- [30] MOURA, L. G. M., SANTOS, M. F. P., ZILIO, E. L., ROLEMBERG, M. P., & RAMOS, A. C. S. Evaluation of indices and of models applied to the prediction of the stability of crude oils. En: *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2010. Vol. 74. N° 1–2, p. 77–87.
- [31] NAVARRETE, J. C., & Cediell, F. A. *Estudio de factibilidad con el aceite liviano de ciclo para la remoción de depósitos orgánicos. Aplicado a campo colombiano.* Trabajo de grado de Ingeniería de Petróleos. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisico-químicas. 2010. 34 p.
- [32] OREJUELA, P.. Caracterización de la gravedad API en el campo Lisama (Valle Medio del Magdalena) a partir de la pirólisis Rock-Eval VI. Trabajo de grado de Geología. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisico-químicas. 2011. p. 73.
- [33] OSCHMANN, H. J., PRAHL, U., & SEVERIN, D. Separation of Paraffin From Crude Oil By Supercritical Fluid Extraction. En: *Petroleum Science and Technology*, 1998. Vol.16. N° (1–2), p. 133–143.
- [34] OSPINO, G. Aspectos Generales Del Daño De Formacion Por Deposición De Asfaltenos En Yacimientos De Petróleo. Trabajo de grado de Ingeniería de Petróleos. Medellín. Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín. Facultad de Minas. 2009. p. 10.

- [35] PADILLA, D. L., & WATT, K. E. *Precipitación de asfaltenos: Técnicas de predicción y control Asphaltene precipitation: En: Prediction and Control Techniques*. 2015. Universidad de San Buenaventura.
- [36] PFEIFFER, J. P., & SAAL, R. N. J.. Asphaltic bitumen as colloid system. *Sixteenth Colloidal Symposium*, 1939. Vol. 2, p. 139–149.
- [37] PHILP, R. P., BISHOP, A. N., DEL RIO, J. C., & ALLEN, J.. Characterization of high molecular weight hydrocarbons (>C 40) in oils and reservoir rocks. *Geological Society Special Publication*, 1995. Vol. 86 (June 2007), p. 71–85.
- [38] QUAN, Q., GONG, J., WANG, W., & WANG, P. The Influence of Operating Temperatures on Wax Deposition During Cold Flow and Hot Flow of Crude Oil. *En: Petroleum Science and Technology*, 2016. Vol. 33, p. 272–277.
- [39] QUAN, Q., WANG, W., WANG, P., ZHOU, Y., & GONG, J. Wax Deposition of Water-in-crude Oil Emulsion in a Flow-loop Apparatus. *En: Petroleum Science and Technology*, 2015. Vol.33. Nº 5, p. 520–526.
- [40] RAI, R., SARKAR, B., & DALAL, V. Multiphase Transportation of High Waxy Crudes. *En: SPE Advanced Technology Series*, 1996. Vol. 4. Nº 1, p. 178–184.
- [41] RINCÓN, A. C., CABRALES, L. T., RESTREPO, A., & CALDERÓN, Z. Asfaltenos , un daño severo en yacimientos altamente sub- saturados de aceite volátil. *En: Fuentes: El Reventón Energético*, 2011. Vol. 9 Nº 2, p. 73–85.
- [42] RODRIGUEZ, L., & CASTAÑEDA, M. Estudio de los fenómenos de cristalización de parafinas en el comportamiento fluido dinámico de crudos parafínicos. *En: Ciencia, Tecnología Y Futuro*, 2001. Vol 2. Nº 2, p. 65–79.
- [43] SANJAY, M., SIMANTA, B., & KULWANT, S. Paraffin Problems in Crude Oil Production And Transportation: A Review. *En: SPE Production & Facilities*, 1995. Vol. 10. Nº 1, p. 50–54.
- [44] SEPULVEDA GAONA, J. A., BONILLA MANRIQUE, J. P., & MEDINA MAJÉ, Y.. Predicción de la Estabilidad de los Asfaltenos Mediante la Utilización del Análisis SARA para Petróleos Puros . Stability Prediction for Asphaltenes Using SARA Analysis for Pure Petroleum .*En: Ingeniería Y Región*, 2010. Vol. 7. Nº1. p.1-7.
- [45] SIMPSON, T. P. Crystallising Point of Paraffin W a x . *En: A. P. BJERREGAARD, CXXVIII(9)*, 1925. Vol 1. Nº 1. p. 1462–1469.
- [46] SINNATHAMB, C. M., NOR, N. M., & AHMAD, M. Z. Fouling Characteristic and Tendencies of Malaysian Crude Oils Processing. *En: Journal of Applied Sciences*, 2011. Vol 11. Nº 10, p. 1815–1820.
- [47] SRIVASTAVA, S. P., TANDON, R. S., VERMA, P. S., SAXENA, A. K., JOSHI, G. C., & PHATAK, S. D. Crystallization behaviour of n-paraffins in Bombay-High middle-distillate wax/gel. *En: Fuel*, 1992. Vol. 71 Nº 5, p. 533–537.

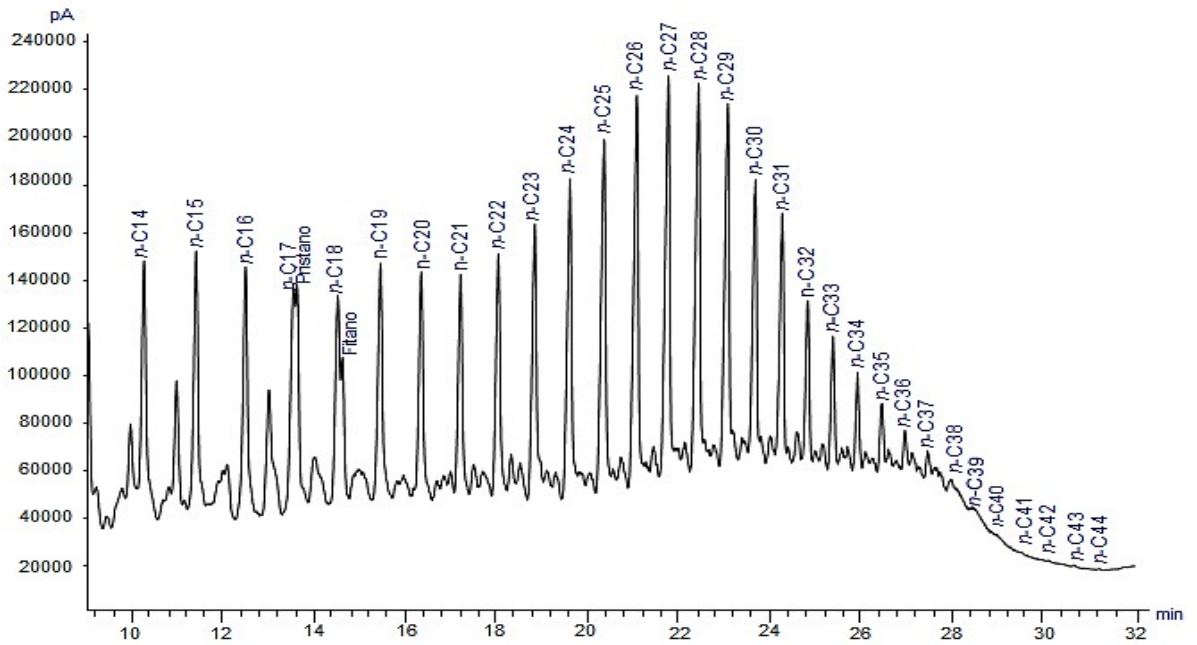
- [48] STANKIEWICZ, A., & Flannery, M. Prediction of Asphaltene Deposition Risk in E&P Operations. En: PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL CONFERENCE ON PETROLEUM PHASE BEHAVIOR AND FOULING. 2002. p. 410–416.
- [49] STARK, J. L., & ASOMANING, S. Crude Oil Blending Effects on Asphaltene Stability in Refinery Fouling. En: *Petroleum Science and Technology*, 2003. Vol. 21. N° 3–4, p. 569–579.
- [50] STASHENKO, E. E., & MARTÍNEZ, J. R. Algunos aspectos prácticos para la identificación de analitos por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas. En: *Scientia Chromatographica*, 2002. Vol. 2. N° 1, p. 29–47.
- [51] STASHENKO, E. E., & MARTÍNEZ, J. R.. GC-MS: más de un analizador de masas, ¿para qué? En: *Scientia Chromatographica*, 2010. Vol 2. N° 4, p. 23–46.
- [52] STASHENKO, E., MARTÍNEZ, J. R., & CASTRILLÓN, J. Aplicación del método de dispersión de matriz en fase sólida al aislamiento de hidrocarburos de rocas bituminosas. En: *Boletín de Geología*, 2014. Vol. 36. N°1, p. 29–35.
- [53] TEJERO, V. H. Caracterización de parafinas a través de métodos no convencionales. Trabajo de grado de Ingeniería de Petróleos. Ciudad de México. Universidad Autónoma de México. Facultad de Ingeniería. 2011. 22 p
- [54] THANH, N. X., HSIEH, M., & PHILP, R. P. Waxes and asphaltenes in crude oils. En: *Organic Geochemistry*, 1999. Vol. 30. N° (2–3), p. 119–132.
- [55] VENKATESAN, R., ÖSTLUND, J. A., CHAWLA, H., WATTANA, P., NYDÉN, M., & FOGLER, H. S. The effect of Asphaltenes on the Gelation of Waxy Oils. En: *Energy and Fuels*, 2003. Vol. 17. N° 6, p. 1630–1640.
- [56] VILLABONA CARVAJAL, C. A., & GONZÁLEZ GARCÍA, D. P. Mejora de la movilidad del crudo parafínico mediante campos magnéticos. Trabajo de grado de Ingeniería Electrónica. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisico-mecánicas. 2009. 30 p.
- [57] WIEHE, I. Process chemistry of petroleum macromolecules. 2008. (1st ed., pp. 350–360). Ed. CRC Press.
- [58] YEN, A., YIN, Y. R., & ASOMANING, S.. Evaluating Asphaltene Inhibitors: Laboratory Tests and Field Studies. SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, (Cii), 2001. p. 1–7.
- [59] ZAPPA, L. F. Geología, Geofísica y Geoquímica de la cuenca Catatumbo. Trabajo de grado de Geología. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisico-químicas. 2009. 25 p
- [60] ZENG, H., ZOU, F., LEHNE, E., ZUO, J. Y., & ZHANG, D. Gas Chromatograph Applications in Petroleum Hydrocarbon Fluids. En: *Advanced Gas Chromatography- Progress in Agricultural, Biomedical and Industrial Applications*, 2012. p. 363–388.

ANEXOS

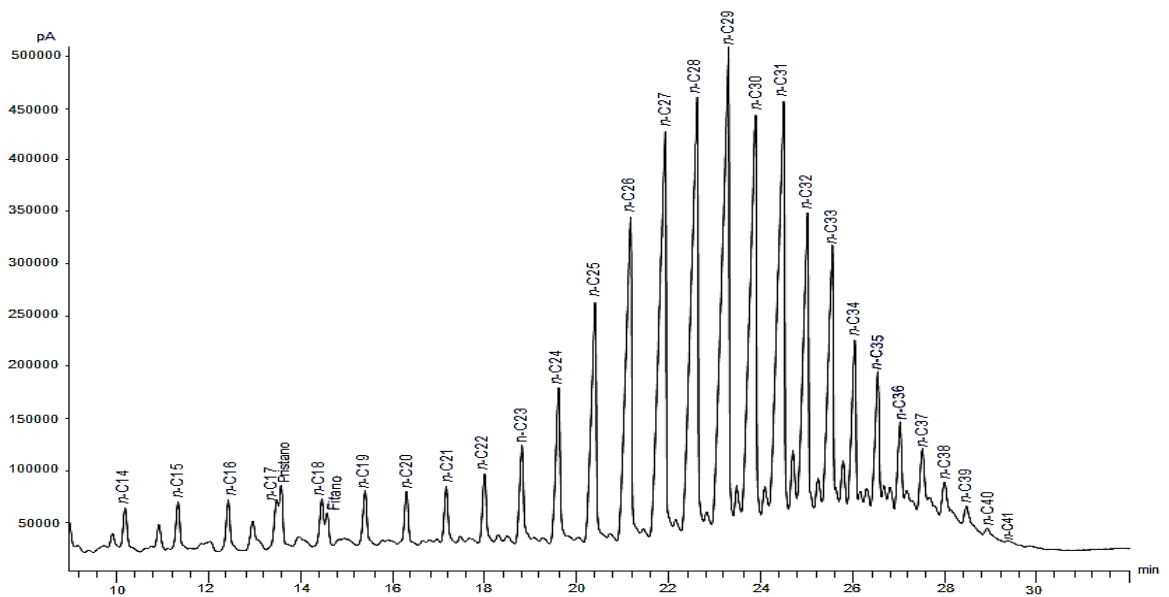
Anexos. Perfiles cromatográficos de los campos obtenidos YGY 1182, CRY 1116, LSY 1158, ALY 1125, ALY 1135, STY 1123, CRY 1102, STY 1103, CCY 1113, LSY 1118, RBY 1222, RBY 1145, método HTGC, empleando precipitación con acetona.



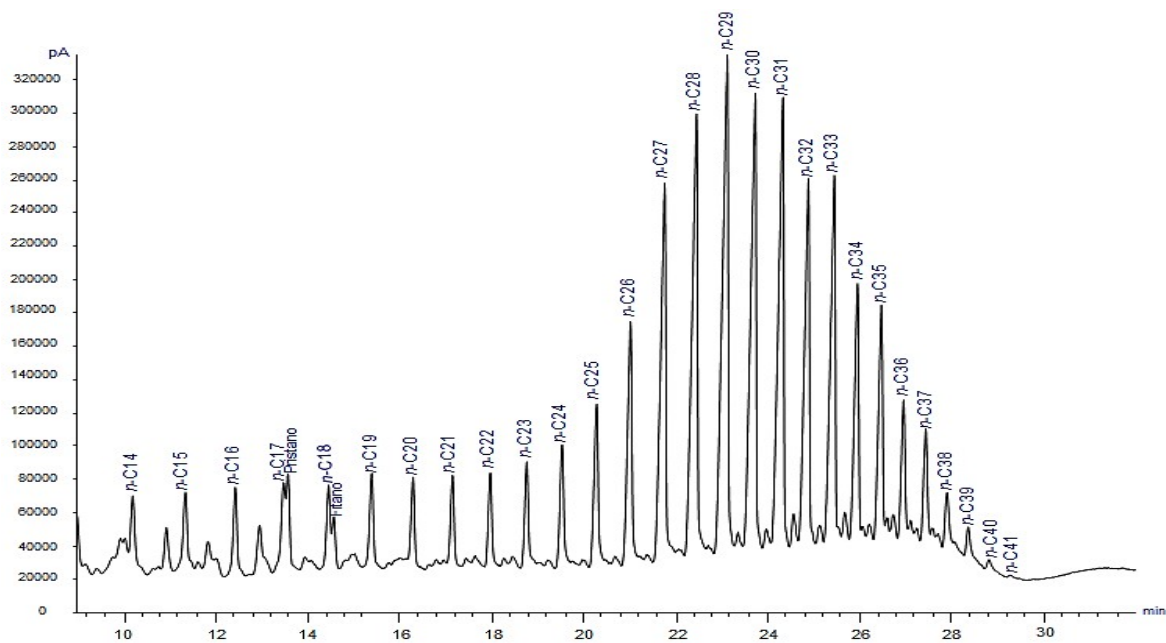
Anexo A. Perfil cromatográfico obtenido por GC-FID, método HTGC, precipitación con acetona, para el crudo proveniente del campo YGY 1182, columna DB SimDis (5m x 0,530 mm x 0,15 µm).



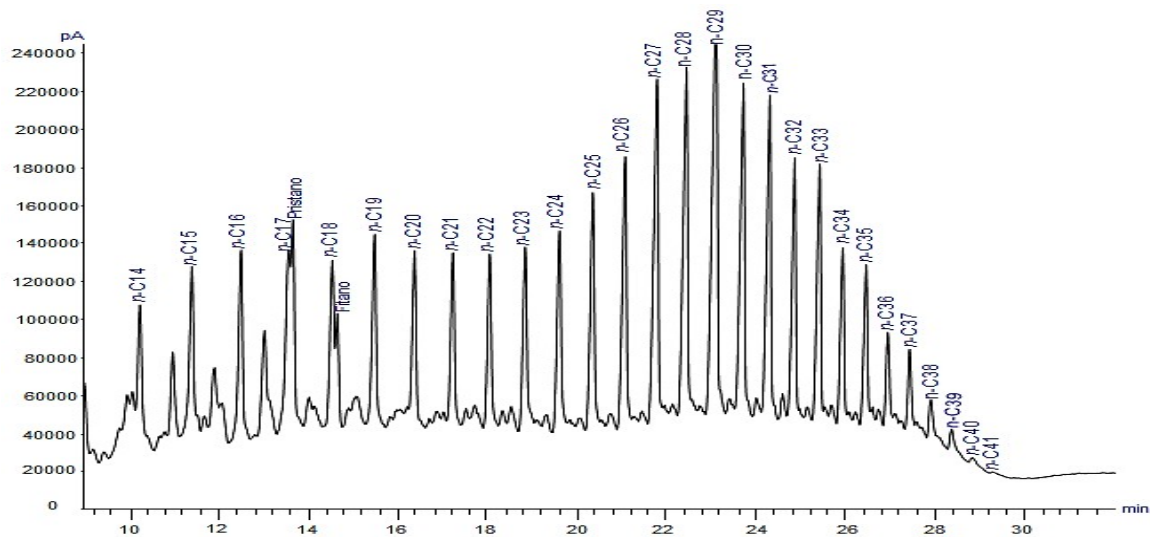
Anexo B. Perfil cromatográfico obtenido por GC-FID, método HTGC, precipitación con acetona, para el crudo proveniente del campo CRY 1116, columna DB SimDis (5m x 0,530 mm x 0,15 μ m).



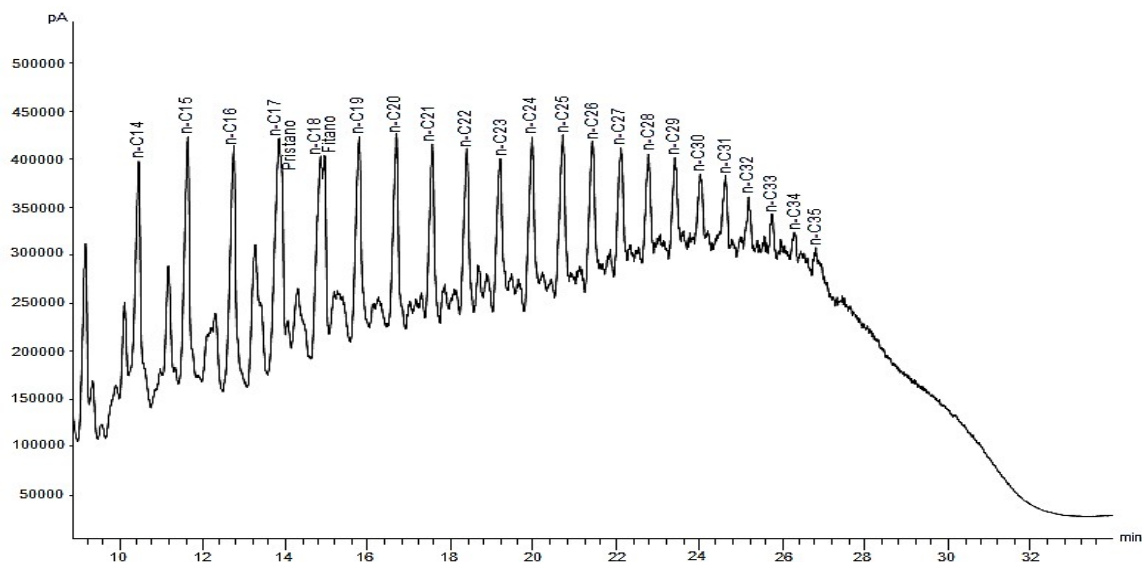
Anexo C. Perfil cromatográfico obtenido por GC-FID, método HTGC, empleando precipitación con acetona, crudo proveniente del campo LSY 1158, columna DB SimDis (5m x 0,530 mm x 0,15 μ m).



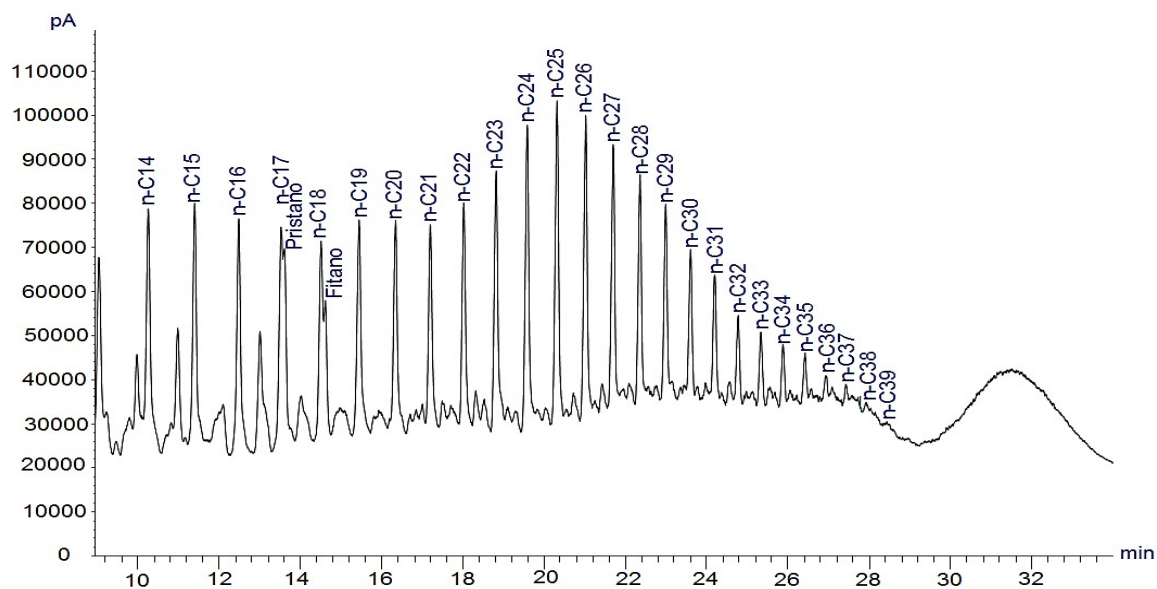
Anexo D. Perfil cromatográfico obtenido por GC-FID, método HTGC, precipitación con acetona, crudo proveniente del campo ALY 1135, columna DB SimDis (5m x 0,530 mm x 0,15 μ m).



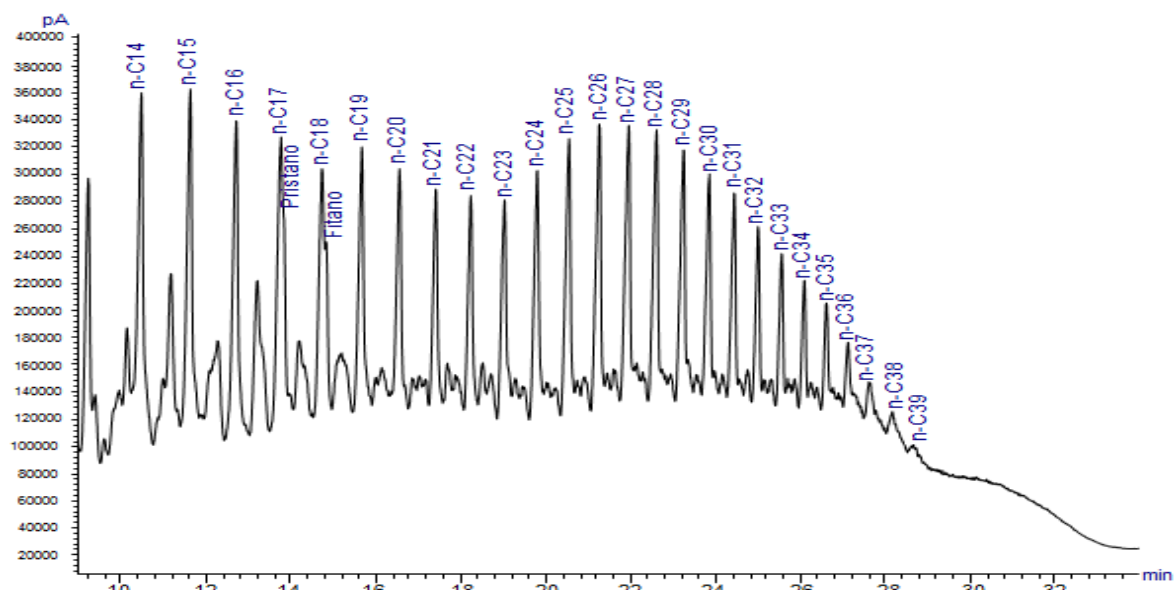
Anexo E. Perfil cromatográfico obtenido por GC-FID, método HTGC, precipitación con acetona, crudo proveniente del campo IALY 1125, columna DB SimDis (5m x 0,530 mm x 0,15 μ m).



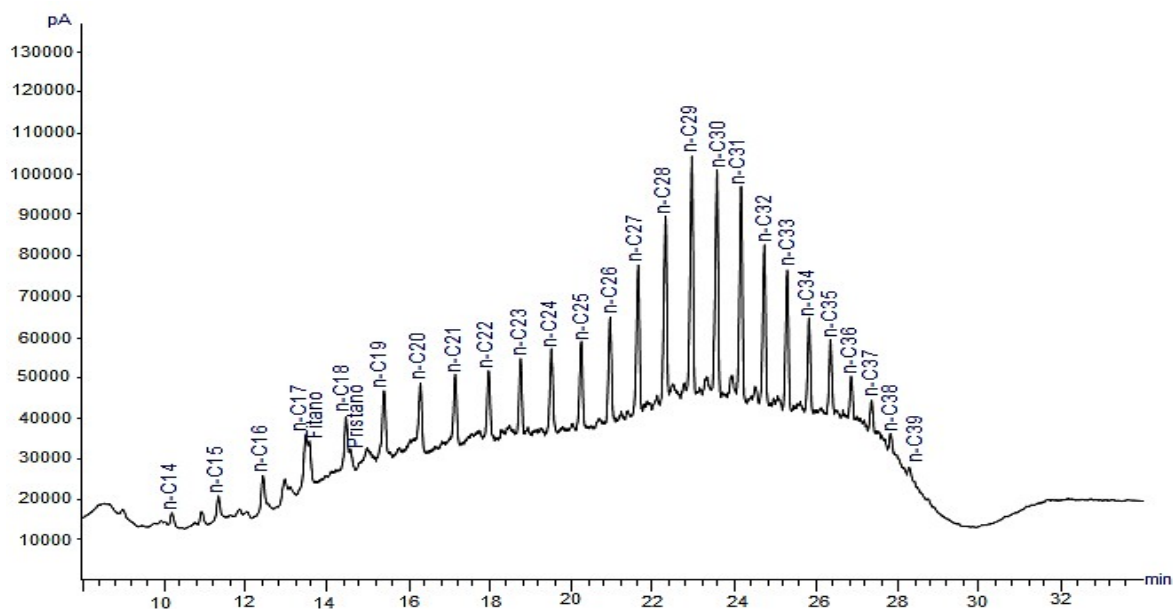
Anexo F. Perfil cromatográfico obtenido por GC-FID, método HTGC, precipitación con acetona, crudo proveniente del campo ISTDY 1123, columna DB SimDis (5m x 0,530 mm x 0,15 μ m).



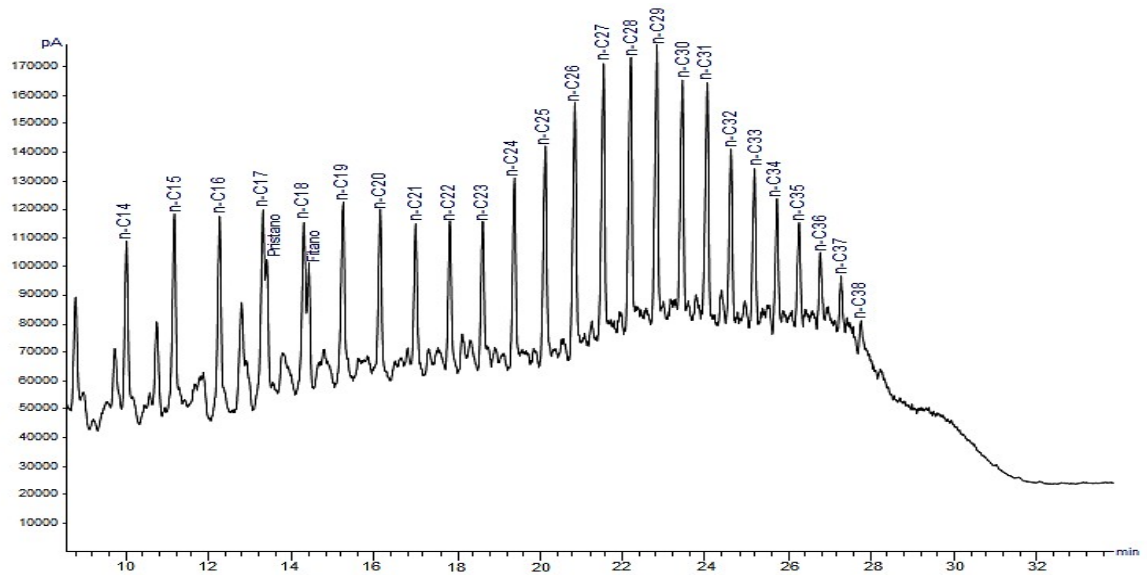
Anexo G. Perfil cromatográfico obtenido por GC-FID, método HTGC, precipitación con acetona, crudo proveniente del campo CRY 1102, columna DB SimDis (5m x 0,530 mm x 0,15 μ m).



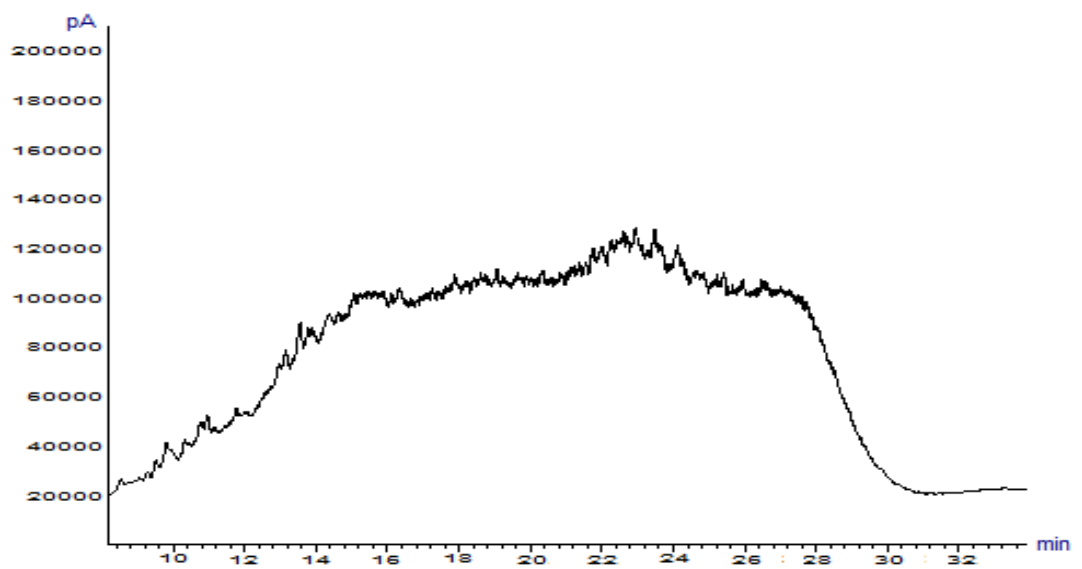
Anexo H. Perfil cromatográfico obtenido por GC-FID, método HTGC, precipitación con acetona, crudo proveniente del campo STY 1103, columna DB SimDis (5m x 0,530 mm x 0,15 μ m).



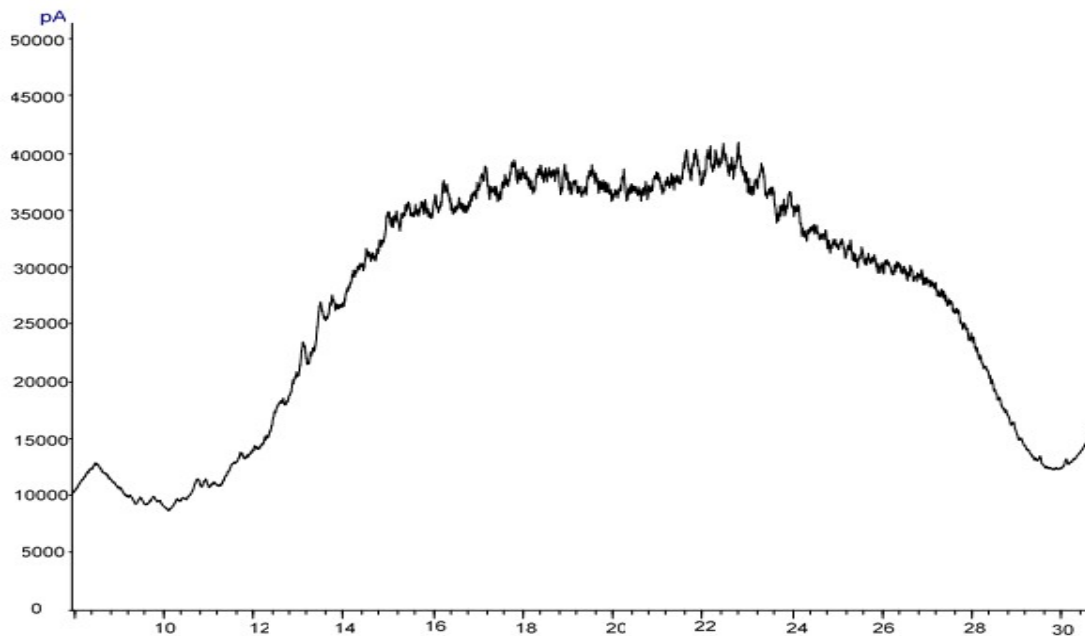
Anexo I. Perfil cromatográfico obtenido por GC-FID, método HTGC, precipitación con acetona, crudo proveniente del campo CCY 1113, columna DB SimDis (5m x 0,530 mm x 0,15 μ m).



Anexo J. Perfil cromatográfico obtenido por GC-FID, método HTGC, precipitación con acetona, crudo proveniente del campo LSY 1118, columna DB SimDis (5m x 0,530 mm x 0,15 μ m).



Anexo K. Perfil cromatográfico obtenido por GC-FID, método HTGC, precipitación con acetona, crudo proveniente del campo RBY 1222, columna DB SimDis (5m x 0,530 mm x 0,15 μ m).



Anexo L. Perfil cromatográfico obtenido por GC-FID, método HTGC, precipitación con acetona, crudo proveniente del campo RBY 1245, columna DB SimDis (5m x 0,530 mm x 0,15 μ m).