



CT&F Ciencia, Tecnología y Futuro

ISSN: 0122-5383

ctyf@ecopetrol.com.co

ECOPETROL S.A.

Colombia

Navarro, Lina; Álvarez, Mario; Grosso, Jorge Luis; Navarro, Uriel
Separación y caracterización de resinas y asfaltenos provenientes del crudo castilla. Evaluación de su
interacción molecular

CT&F Ciencia, Tecnología y Futuro, vol. 2, núm. 5, diciembre, 2004, pp. 53-67

ECOPETROL S.A.

Bucaramanga, Colombia

Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=46520503>

- Cómo citar el artículo
- Número completo
- Más información del artículo
- Página de la revista en redalyc.org

redalyc.org

Sistema de Información Científica

Red de Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal

Proyecto académico sin fines de lucro, desarrollado bajo la iniciativa de acceso abierto

SEPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE RESINAS Y ASFALTENOS PROVENIENTES DEL CRUDO CASTILLA. EVALUACIÓN DE SU INTERACCIÓN MOLECULAR

Lina Navarro^{1*}, Mario Álvarez¹, Jorge-Luis Grosso² y Uriel Navarro^{*3}

¹Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Santander, Colombia

²Universidad Autónoma de Bucaramanga, Facultad de Ingeniería en Energía, Bucaramanga, Santander, Colombia

³Ecopetrol S.A. – Instituto Colombiano del Petróleo, A.A. 4185 Bucaramanga, Santander, Colombia
e-mail: linacons@intercable.net.co e-mail: unavarro@ecopetrol.com.co

(Recibido Septiembre 17 de 2004; Aceptado Noviembre 2 de 2004)

El estudio de las resinas y los asfaltenos, las fracciones más pesadas del petróleo, se ha convertido en un área de interés, debido a la abundancia de crudos pesados en Colombia y en América Latina. En este trabajo se estudió la composición química de las fracciones pesadas del crudo Castilla, se evaluaron algunos de sus parámetros moleculares y se evidenció la interacción entre la resina extraída del crudo con los asfaltenos del crudo original. Para este propósito, se realizó, la precipitación, a nivel de planta piloto, del agregado resina-asfalteno (R-A), por adición y mezcla a condiciones controladas, de un solvente parafínico, proveniente de la refinería de Apiay, denominado Apiasol. Mediante extracción Soxhlet con el mismo solvente, se separó la resina I del agregado R-A. La resina II, definida como la fracción soluble que hace parte de los maltenos, se separó del crudo desasfaltado, por cromatografía de columna abierta, utilizando alúmina como soporte según el método Saturado, Aromáticos, Resinas (SAR). Las fracciones de resinas y los asfaltenos obtenidos, se caracterizaron por: Resonancia Nuclear Magnética (RNM), FT-IR, Difracción de Rayos X (DRX), análisis elemental (C, H, N, S), contenido de metales (Ni y V), distribución del peso molecular por Cromatografía de Permeación por Gel (GPC), y peso molecular promedio por Osmometría de Presión Vapor (VPO). Los resultados obtenidos, evidencian que la resina I que forma parte del agregado es de menor peso molecular promedio que la resina II presente en la fracción de maltenos. Adicionalmente, se encuentran algunos cambios en el análisis elemental entre las resinas. Por otro lado y teniendo en cuenta las teorías existentes respecto a las interacciones moleculares entre estas fracciones, se encontró que las resinas I separadas del agregado R-A, al adicionarse al crudo estabilizan sus asfaltenos. Esta evaluación se realizó, analizando el punto de floculación del crudo y sus mezclas con 1,9% y 3,8% de resina I, cuando son tituladas con un agente precipitante, en una celda NIR que trabaja a alta presión y temperatura.

Palabras claves: resinas I, resinas II, asfaltenos, DRX, FT-IR, GPC, VPO, RNM, interacciones moleculares, crudos pesados.

* A quien debe ser enviada la correspondencia

The study of resins and asphaltenes, the heaviest fractions of oil, has become an area of interest due to the abundance of heavy crude oils in Colombia and Latin America. We studied the chemical composition of the heavy fractions of Castilla crude oil, evaluated some of its molecular parameters and found evidence of the interaction between the resin extracted from the crude with the asphaltenes of the original crude. With this objective, we carried out at the pilot plant level precipitation of the resin-asphaltene (R-A) aggregate by adding and mixing under controlled conditions, a paraffin solvent, from the Apiay refinery, called Apiasol. By extracting Soxhlet with the same solvent, resin I of aggregate R-A was separated. Resin II defined as the soluble fraction that is part of the maltenes, was separated from the deasphalted crude by open column chromatography, using alumina as support, according to the SAR method (Saturated, Aromaticis, Resins). The fractions of resins and the asphaltenes obtained, were characterized by: Nuclear Magnetic Resonance (NMR), FT-IR, DRX, elementary analysis (C, H, N, S), metal content (Ni and V), distribution of molecular weight by GPC, and average molecular weight by VPO. The results obtained show evidence that resin I which is part of the aggregate has less average molecular weight than resin II which is present in the fraction of maltenes. In addition, some changes were found in the elementary analysis of among the resins. On the one hand, and taking into account the existing theories of molecular interactions among these fractions, it was found that the resins I separated from the R-A aggregate, when added to the crude, they stabilize their asphaltenes. This evaluation was carried out by analyzing the flocculation point of the crude and its mixtures with 1,9% and 3,8% of resin I, when they are titrated with a precipitating agent in an NIR cell that works with high pressure and temperature.

Keywords: *resins I, resins II, asphaltenes, DRX, FT-IR, GPC, VPO, NMR, molecular interaction, heavy crude.*

INTRODUCCIÓN

Recientemente se ha generado un gran interés sobre el estudio de la composición (Layrisse *et al.*, 1984) y estructura (Murgich *et al.*, 1996; Murgich *et al.*, 2001) de las resinas y su efecto en la estabilidad de los asfaltenos del crudo (Carnahan *et al.*, 1999; Goual *et al.*, 2002; Hammami *et al.*, 1998). Algunos autores han desarrollado estudios de separación y caracterización fisicoquímica de resinas I y II, por fraccionamiento del crudo (Carnahan *et al.*, 1999). Estas resinas han sido utilizadas para modificar la estabilidad de los asfaltenos del mismo y otros crudos, tomando como parámetro de calidad el punto de floculación de los asfaltenos. Se ha encontrado que las propiedades estabilizantes de las resinas dependen del tipo de crudo con el que sean mezcladas y que su efectividad se hace mayor cuando se mezcla con el crudo del cual provienen (Carnahan *et al.*, 1999). Goual y Firoozabadi (2002), separaron las resinas de cuatro crudos, midieron su momento dipolar y evaluaron el efecto al adicionarlas nuevamente al mismo crudo; encontrando un efecto positivo en la estabilidad de los asfaltenos, donde las resinas con un alto momento dipolar, son más efectivas en la reducción de la cantidad de asfaltenos precipitados con nC_5 . Hammami y sus colaboradores (1998) separaron por Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC) resinas provenientes de un crudo del Mar del Norte, a las que llamaron resinas I y resinas II, ambas extraídas del Aceite Desasfaltado (DAO) del Crudo. Aunque los autores no especifican las diferencias en su separación, encontraron que al ser mezcladas con el crudo, incrementan, en forma diferente, el punto de floculación de los asfaltenos del mismo crudo. Estas diferencias en la estabilización de los asfaltenos del crudo, se atribuyen posiblemente, a la presencia de centros de carácter básico en la estructura de las resinas II y a las especies covalentes y/o aromáticas polares presentes. Sin embargo, los estudios realizados no muestran claridad del mecanismo, por el cual las resinas adicionadas a los crudos estabilizan los asfaltenos, ni sobre la preferencia de las resinas I para precipitar en los agregados.

El objetivo principal de este trabajo es caracterizar profundamente las resinas I y II y los asfaltenos del crudo pesado más representativo de Colombia, el Castilla, comparando sus propiedades fisicoquímicas y moleculares. A partir de esta información se estudia

el papel de las resinas como “solubilizadores” de los asfaltenos del crudo y en su precipitación en presencia de un solvente de naturaleza parafínica (Apiasol) a condiciones específicas de presión y temperatura.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales

El crudo utilizado proviene del campo Castilla (departamento del Meta, Colombia) y sus propiedades se muestran en la Tabla 1. El solvente empleado para la precipitación de los asfaltenos del crudo y para la separación de las resinas I del agregado resina-asfalto, se denomina Apiasol, es un solvente parafínico, compuesto principalmente por $n-C_5$ e iso- C_5 , proveniente del campo Apiay (departamento del Meta, Colombia) (Tabla 1).

El uso del Apiasol como solvente para precipitar los asfaltenos, esta fundamentado en la aplicación industrial del proceso de desasfaltado para mejorar el crudo Castilla. Grosso *et al.* (2003) demostraron que el Apiasol, precipita más asfaltenos que el n -heptano, por lo que produce un aceite desasfaltado con mejores propiedades fisicoquímicas, como menor contenido de metales, de azufre, nitrógeno y mejores propiedades reológicas.

Se utilizaron además: Alúmina Merck para cromatografía en columna, grado de actividad 1. Tetrahidrofurano (THF) del 99,995% de pureza desgasificado con helio durante 30 minutos para cromatografía de permeación por gel (GPC). Todos los demás solventes empleados fueron de grado analítico.

Metodología experimental

Separación de las fracciones

En esta sección se describen los procedimientos utilizados para la separación de: agregados resina-asfalto, asfaltenos, resinas I y resinas II del crudo Castilla y los métodos utilizados para su caracterización y la evaluación del efecto de las resinas I en la estabilidad de los asfaltenos del crudo. La Figura 1 esquematiza el procedimiento de separación del crudo.

De acuerdo con los resultados obtenidos por Grosso *et al.* (2003), el Apiasol precipita alrededor del 20% \pm

Tabla 1. Caracterización del crudo Castilla y del solvente Apiasol¹

| CRUDO | | | | APIASOL | | | | | | |
|----------------------------|-------|----------------------|-------|----------------|---------------|--------|--------|----------|----------------------|-------|
| Propiedades Físicas | | Destilación Simulada | | Plano resumido | Parafinas | | % Peso | % Vol | Destilación Simulada | |
| Densidad a 15 °C, g/cc | 0,98 | % Vol | °C | | | n-C5 | 31,016 | 31,560 | % Vol | °C |
| °API | 13,4 | PIE | 53,9 | | | n-C6 | 5,288 | 5,110 | PIE | 0,7 |
| Cenizas, %p | 0,093 | 5 | 157,5 | | | n-C7 | 0,461 | 0,429 | 10 | 24,8 |
| Carbón Conradson, %p | 15,17 | 10 | 236,2 | | Total | 37,731 | 38,162 | 20 | 26,1 | |
| Insolubles n-C7, %p | 15,5 | 15 | 278,4 | | Iso-parafinas | i-C5 | 41,139 | 42,310 | 30 | 27,7 |
| Insolubles n-C5, %p | 18,98 | 20 | 312,4 | | | i-C6 | 12,679 | 12,298 | 40 | 29,1 |
| Nitrógeno Total, ppm | 4664 | 25 | 343 | | | i-C7 | 1,335 | 1,245 | 50 | 34,9 |
| Viscosidad a 50°C, cSt | 971,9 | 30 | 371,4 | | | Total | 55,395 | 56,100 | 60 | 35,9 |
| Viscosidad a 80°C, cSt | 144,6 | 35 | 400,5 | | Aromaticos | a-C6 | 0,290 | 0,210 | 70 | 37,0 |
| Viscosidad a 100°C, cSt | 58 | 40 | 427,8 | a-C7 | | 0,160 | 0,117 | 80 | 60,0 | |
| Indice de refracción, 20°C | 1,57 | 45 | 454,1 | Total | | 0,455 | 0,331 | 90 | 69,1 | |
| Azufre Horiba-D 4294 | 2,16 | 50 | 482,6 | Naftenos | | N-C5 | 1,304 | 1,114 | PFE | 110,3 |
| Metales, ppm | | 55 | 514,7 | | N-C6 | 3,632 | 3,049 | | | |
| Vanadio | 311,7 | 60 | 548,8 | | N-C7 | 1,311 | 1,100 | °API | 88,4 | |
| Niquel | 78,2 | % Rec | 60,1 | | Total | 6,379 | 5,372 | ρ (15°C) | 0,6434 | |

1% de agregados del crudo Castilla, valor que coincide con sus insolubles en nC₅. En cada corrida en la planta piloto se utilizaron 700 g de crudo y para facilitar su manejo a través del sistema, se realizó una premezcla a 50°C, 20% del solvente y durante 1 hora. El tiempo óptimo de sedimentación para obtener los asfaltenos libres de DAO residual, se determinó mediante ensayos a 0, 2 y 15 horas de reposo. Se encontró que el 20% m de los asfaltenos del crudo Castilla en este tipo de solvente se obtiene con un tiempo de sedimentación de 15 horas.

Agregado resina-asfalteno (R-A). Se denomina “agregado”, al precipitado obtenido después de la mezcla del crudo con el solvente de precipitación. Los agregados del crudo Castilla se precipitaron con Apiasol en relación solvente carga 5/1, a presión atmosférica y a una temperatura de 35°C. Posteriormente son recu-

perados por filtración al vacío, en forma de torta en un embudo Buchner con filtro Schleicher & Schuell 589¹ de 185 mm de diámetro. Cada torta de agregado se lavó cuidadosamente hasta lograr la claridad del solvente, el cual se evaporó en una cabina a temperatura ambiente y hasta peso constante. En este estudio se realizaron 40 corridas en la planta piloto, obteniéndose 5600 g del agregado.

Asfaltenos. Son obtenidos después de someter el agregado a la extracción Soxhlet, donde se separan las resinas I. Los asfaltenos se secaron de la misma manera que los agregados.

Resinas I. Son las resinas que forman parte del agregado (Figura 1) y se obtienen por extracción Soxhlet con Apiasol durante un tiempo de 72 horas. Las resinas son recuperadas de la mezcla Apiasol – Resina I, por destila-

¹ Análisis realizados en Laboratorios Ecopetrol - ICP.

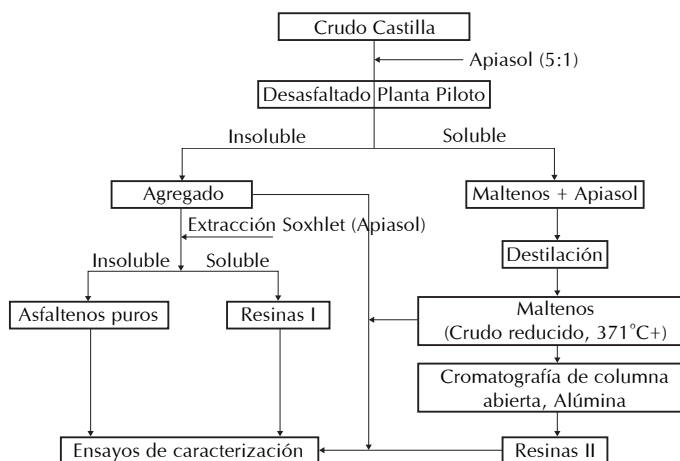


Figura 1. Diagrama de flujo para la separación del crudo Castilla en cuatro fracciones

ción del solvente a 80°C, en la unidad atmosférica de 50 litros. El solvente remanente se eliminó en un rotavapor en atmósfera inerte, por un periodo de tres horas.

Resinas II. Son obtenidas del Crudo reducido del DAO por cromatografía de columna abierta, (norma ASTM D 4124), donde se emplean columnas cromatográficas de vidrio de 50 cm de largo y 30 mm de diámetro interno. Debido a que la columna empleada es la mitad del tamaño de la descrita en la norma, se trabajó con la mitad de la muestra y se utilizó como fase sólida alúmina activada a 400°C por 16 horas. Para purificar estas resinas y retirar los aromáticos presentes, se realizó una segunda extracción, bajo las mismas condiciones.

Ensayos de caracterización

Análisis elemental

Se realizó en un analizador Perkin Elmer 2400, utilizando Acetanilida y Cistina como patrones. Para asegurar la ausencia de solvente y de humedad, las muestras fueron maceradas y colocadas por una hora en un horno a 40°C.

Espectroscopía infrarroja (FT-IR)

Los análisis de FTIR se realizaron en un espectrofotómetro Perkin Elmer 2000, con un número de barridos de 32. Las muestras sólidas (asfaltenos y agregados), se analizaron en pastillas de KBr al 2% m . Las resinas I

y II, se analizaron en dilución con CCl_4 al 1% m, utilizando el método de impregnación en película sobre celdas del mismo material y evaporación del solvente. Los espectros se manejaron con el programa GRAMS 32, para corrección de línea base y deconvolución de las bandas.

Difracción de rayos-X

Los perfiles de difracción fueron adquiridos en un difractómetro Rigaku D/MAX IIIB, equipado con un monocromador de grafito de haz curvo, un detector de centelleo de TII, una ranura de divergencia de $0,1^\circ$ y de recepción de $0,3\text{ mm}$. Se trabajó en el rango de 5 a 90° , usando la radiación $\text{K}\alpha_1$ del cobre ($\lambda=1,54056\text{ nm}$) a 40 kV , 20 mA , con paso de barrido de $0,02^\circ$ y un tiempo de 2 s/paso . Los difractogramas obtenidos fueron manipulados con el programa PowderX para hacer el suavizado y restar el fondo a los perfiles de difracción. Posteriormente, se utilizó el programa XFit para hacer la deconvolución de las bandas de difracción y obtener los parámetros necesarios para calcular las propiedades estructurales.

Peso molecular

Se determinó por dos técnicas: Cromatografía de Permeación por Gel (GPC), y Osmometría de Presión Vapor (VPO). Los pesos moleculares por GPC, se midieron en un Cromatógrafo líquido WATERS, con automuestreador 717 Plus, bomba binaria WATERS

600, detector de arreglo de diodos PDA 996 y detector de Índice de Refracción WATERS 2414. El análisis se realizó a 35°C, con Tetrahidrofurano (THF) como eluyente a un flujo de 1ml/min y un volumen de inyección de 10 µl. La fase estacionaria utilizada fue estireno divinilbenceno: GPC8 y GPC13.

Los pesos moleculares por VPO, se determinaron en un equipo KNAUER K-7000. Se utilizó tolueno como solvente de dilución. Las medidas se realizaron a 80°C. Como patrón de calibración se utilizó poliestireno de 2050. Las concentraciones fueron preparadas en el rango de 1 a 10 mg/ml.

Resonancia magnética nuclear

Los análisis de Resonancia Magnética Nuclear (NMR) de protones ^1H -NMR y el de ^{13}C -NMR, fueron realizados en el espectrómetro BRUKER de 400 MHz en las siguientes condiciones: Protones: las muestras se disolvieron en Cloroformo deuterado entre 3-5% w y secuencias de pulsos con anchos de 90°. Los espectros se archivaron después de 16 barridos. Para el Carbono 13, las muestras se disolvieron en Cloroformo deuterado con Cr (acac) 30,1 M, secuencias de pulsos con anchos de 90° y desacoplamiento de protones sólo durante la adquisición de datos para eliminar las distorsiones debidas al NOE. Los espectros se archivaron después de 2000 barridos. En ambos tipos de espectros se utilizó el Trimetilsiloxano (TMS) como referencia para asignación de la escala de desplazamiento químico.

Preparación de las mezclas crudo resinas I

Se prepararon mezclas de 4000 g de crudo con concentración de 1,9 y 3,8% m de resinas I. Tanto el crudo original como las mezclas con resinas I, se homogenizaron a 50°C, 2000 rpm y un tiempo de contacto de 5 horas en el recipiente de sedimentación de la planta piloto, manteniendo durante todo el tiempo del mezclado una atmósfera de N_2 .

Punto de floculación de asfaltenos “onset”

El crudo Castilla y las mezclas crudo Castilla - resinas I, se evaluaron en el equipo NIR para estudios termodinámicos de crudos vivos del Instituto Colombiano del Petróleo (ICP). Los ensayos fueron realizados a 165 psi y 50°C. Para el análisis se cargaron en la celda 20 ml de la muestra titulando con adiciones lentas y sucesivas de 2 ml de Apiasol, con agitación de una hora y registran-

do lecturas de luz transmitida en función del titulante adicionado cada 15 minutos, una lectura repetida era tomada como efectiva. La longitud de onda emitida por la fuente, esta en el rango de 1034 +/- 5 nanómetros. Las lecturas registradas por el fotómetro fueron almacenadas para la realización de la curva correspondiente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de este estudio permiten concluir que el crudo Castilla contiene 17% m de asfaltenos, 2,8% m de resinas I, 16,5% m de resinas II. El agregado R-A, obtenido con el solvente apiasol, corresponde al 19,8% m del crudo. En la Tabla 2 se presentan los resultados obtenidos en el análisis elemental, contenido de metales y peso molecular obtenidos por GPC y VPO.

Análisis elemental

Las dos resinas tienen un contenido de azufre muy similar, mientras que las resinas II presentan el doble del contenido de nitrógeno, de oxígeno y de metales (Ni-V), lo que permite concluir que ésta resina debe presentar un mayor número de centros polares.

La disminución en la relación H/C entre los agregados y los asfaltenos se debe a la extracción de las resinas, que son estructuras con una mayor relación H/C. Los asfaltenos presentan la menor relación H/C (1,14), lo que indica su mayor grado de insaturación y un mayor contenido de anillos aromáticos.

El análisis elemental encontrado en este trabajo para los asfaltenos y las resinas I y II del crudo Castilla, está dentro del rango reportado para crudos pesados venezolanos como el Boscan y Cerro Negro (Layrisse *et al.*, 1984; Carnahan *et al.*, 1999; Speight, 1991), a pesar de que para su separación se utiliza $n\text{-C}_7$, solvente con un mayor poder de disolución que el empleado en este trabajo (Tabla 1). Speight (1991) reporta que los asfaltenos separados de diferentes crudos venezolanos tienen un contenido de carbono que oscila entre 84 y 85% m y de hidrógeno entre 7,6 y 8,3% m, resultados que concuerdan con los de éste trabajo. Este comportamiento es un indicio de la validez de la hipótesis que sostiene que los asfaltenos de crudos vírgenes, poseen una composición definida, en cuanto al contenido de carbono e hidrógeno, afirmación que no se cumple para el contenido de heteroátomos (Speight, 1991).

Tabla 2. Composición elemental, contenido de metales y peso molecular de las fracciones estudiadas.

| Fracción | Composición Elemental, % | | | | | | Ni y V, ppm | | PM (daltons) | |
|-----------|--------------------------|------|------|------|---------|------|-------------|--------|--------------|------|
| | C | H | S | N | O (Dif) | H/C* | V | Ni | SEC | VPO |
| Agregado | 84,0 | 8,8 | 4,11 | 1,30 | 1,6 | 1,26 | 1320,27 | 345,60 | 1795 | 1123 |
| Asfalteno | 84,4 | 8,0 | 4,51 | 1,46 | 1,4 | 1,14 | 1530,30 | 403,94 | 2008 | 2132 |
| Resina I | 83,6 | 10,4 | 3,56 | 0,50 | 2,0 | 1,49 | 111,25 | 40,40 | 897 | 516 |
| Resina II | 81,8 | 9,5 | 3,76 | 1,04 | 3,9 | 1,40 | 257,10 | 73,90 | 1312 | 697 |

Realizando un balance de los heteroátomos en los asfaltenos y en las resinas, se puede afirmar que en el crudo Castilla el 67% del azufre, el 91% del nitrógeno, el 92,5% del vanadio y el 98,9% del níquel, se encuentran concentrados en estas fracciones.

Peso molecular

Los valores encontrados varían con el método empleado para su medición (Tabla 2), resultados que concuerdan con la literatura. Sin embargo, los valores obtenidos por VPO no coinciden con los reportados en estudios anteriores (Layrisse *et al.*, 1984; Speight, 1991; Buenrostro *et al.*, 2002; Altgelt y Boduszynski, 1994), pues se encuentran entre 3000 y 5000 daltons, a pesar de utilizar solvente de la misma naturaleza (benceno) del empleado en este trabajo (tolueno). Es posible que el factor más influyente, en el incremento de los pesos moleculares medidos en solventes aromáticos, sean las concentraciones utilizadas en su medición (Yarranton *et al.*, 2000). Los pesos moleculares promedio encontrados por GPC, son similares a los reportados por la literatura (Peramanu *et al.*, 1999).

A pesar de tener resultados por dos métodos, no es posible realizar una comparación entre ellos, pues el principio de cada una de las técnicas es completamente diferente. Por VPO, se determina el peso molecular promedio, mientras que por GPC, a pesar de que se obtiene un promedio, su valor refleja la distribución de la gran variedad de familias de moléculas que hacen parte de estas fracciones pesadas del crudo. De cualquier manera, los valores encontrados se pueden utilizar para proponer un rango de pesos moleculares y hacer algunas conclusiones.

Los resultados obtenidos por los dos métodos, permiten concluir, contrario a lo que se podría pensar, que las resinas I que precipitan atrapadas en las moléculas

más pesadas, los asfaltenos, tienen un menor peso molecular que las resinas II, que permanecen con los maltenos, resultado que concuerda con lo encontrado por Layrisse y otros (1984). Los asfaltenos, presentan un mayor peso molecular que los agregados, debido a que de su estructura se ha retirado una fracción más liviana, que amplía el rango de pesos moleculares en los agregados, especialmente hacia la región más baja.

- El peso molecular estimado de los asfaltenos del crudo Castilla oscila entre 2000 y 2200 daltons.
- Los agregados, por tener en su estructura resinas I, tienen un rango de peso molecular más bajo, que puede variar entre 1100 y 1500 daltons.
- Las resinas I tienen un peso molecular promedio que oscila entre 500 y 900 daltons, y las resinas II entre 700 y 1300 daltons.

Análisis estructural por Difracción de Rayos X (DRX)

De acuerdo con trabajos anteriores, las moléculas más aromáticas en el agregado (los asfaltenos), se encuentran formando estructuras similares a un plano y las resinas y sustituciones alquílicas que hacen parte del mismo, se encuentran unidas a ellos, por medio de interacciones moleculares tipo Lifshitz-Van der Waals, dipolo – dipolo, y/o puente de hidrógeno (Speight, 1991; Leon, 2000; Rogel, 2000; Leon, 1998). Al retirar la fracción más liviana del agregado, puede ocurrir un reacomodamiento de la estructura del agregado, generando algunos cambios en los parámetros estructurales obtenidos de las áreas integradas de las bandas γ , 002 y 10 de los difractogramas. Con base en los datos de difracción de rayos-X (Tabla 3) se calculan los parámetros del cristalito, según lo propuesto por Yen *et al.* (1961), que se enumeran y calculan en la Tabla 4.

Tabla 3. Áreas integradas de las bandas γ , 002 y 10 de asfaltenos y agregados

| Banda γ (Alifáticos) | | | |
|-----------------------------|------------------------|-----------------------------|----------------|
| Muestra | Posición (2 θ) | Ancho a Altura Media (FWHM) | Area Integrada |
| Asfalteno | 17,0 | 6,4 | 12231,9 |
| Agregado R-A | 17,5 | 7,4 | 13547,9 |
| Banda 002 (Aromáticos) | | | |
| Asfalteno | 25,4 | 9,3 | 11024,0 |
| Agregado R-A | 25,2 | 9,5 | 8141,8 |
| Banda 10 | | | |
| Asfalteno | 42,2 | 13,1 | 2116,3 |
| Agregado R-A | 42,2 | 13,4 | 2120,9 |

De los resultados obtenidos por DRX, es posible tener una idea general de la estructura del agregado, del asfalteno y sus diferencias, pero es necesario tener en cuenta que para la determinación de la estructura promedio de cualquier fracción, se debe utilizar la integración de todos los resultados.

El ligero incremento del Factor de Aromaticidad (FA), coincide con el resultado obtenido en el peso molecular que muestra la misma tendencia al retirar la fracción de resinas I. La aromaticidad se corrobora con el mayor número de Carbonos Aromáticos por molécula (CA).

Los valores de los parámetros estructurales evaluados para los asfaltenos del crudo Castilla, coinciden con los reportados para asfaltenos de otras proceden-

cias (Speight, 1991) (dm entre 3,6 y 3,8 Å, La entre 6 y 15 Å).

Análisis por espectroscopia infrarroja (IR)

En general, los espectros IR de los asfaltenos, los agregados y las resinas I y II, presentan las mismas bandas, por lo que sólo se muestra un espectro para cada grupo de fracciones (asfaltenos y resinas I). Para el tratamiento de los mismos, se utilizó el software GRAMS 32, realizando la deconvolución de cada una de las zonas del IR.

Los espectros para las fracciones separadas (Figuras 2 y 3), muestran las bandas típicas para hidrocarburos: vibraciones de estiramiento simétrica y asimétrica de enlaces C-H aromáticos, νCH_{AR} (3057-3000 cm^{-1}), estiramiento simétrica y asimétrica de enlaces C-H alifáticos, $\nu\text{CH}_3\text{-CH}_2$ (2922-2852 cm^{-1}), bandas de deformación de los grupos metilo y metileno, δCH_3 (1375-1365 cm^{-1}) y $\delta\text{CH}_3\text{-CH}_2$ (1460-1440 cm^{-1}), las deformaciones de sustitución de los anillos aromáticos, $\gamma\text{CH}_{\text{AR1}}$ (870-860 cm^{-1}), $\gamma\text{CH}_{\text{AR2,3}}$ (800-810 cm^{-1}), $\gamma\text{CH}_{\text{AR4}}$ (760-740 cm^{-1}) y la vibración de deformación de cuatro grupos metilo $\gamma\text{CH}_{2,n}$ (722-727 cm^{-1}) (Buenrostro *et al.*, 2002; Conley, 1972; Dyer, 1965; Langhoff *et al.*, 1998).

Adicionalmente, los agregados y asfaltenos, presentaron una banda amplia entre 3500 y 3200 cm^{-1} , inicialmente atribuida a la humedad de las muestras (Chirsty *et al.*, 1989). La literatura reporta (Speight, 1991) en esta región la presencia de grupos oxigenados con una vibración en 3585 cm^{-1} , pero sólo cuando las muestras son analizadas a bajas concentraciones, normalmente menores del 0,01% m.

Tabla 4. Parámetros estructurales calculados para asfaltenos y agregados

| Parámetros Estructurales Calculados | | | Asfalteno | Agregado |
|--|----------------|---|-----------|----------|
| Factor de aromaticidad | Fa | $A_{002}/(A_{002}+A_{\gamma})$ | 0,5 | 0,4 |
| Distancia interlamilar | dm(Å) | $dm=\lambda/2\text{sen}\theta(002)$ | 3,50 | 3,53 |
| Distancia intercadena | d γ (Å) | $d\gamma=\lambda/2\text{sen}\theta(\gamma)$ | 5,2 | 5,1 |
| Diámetro de las agrupaciones aromáticas | Lc(Å) | $Lc=0,45/B_{1/2}$ | 8,6 | 8,3 |
| Número efectivo de hojas aromáticas asociadas en un agrupamiento | Me | $Me=Lc/dm$ | 2,5 | 2,4 |
| Diámetro promedio de los discos aromáticos | La(Å) | $La=0,92/B_{1/2}$ | 12,5 | 12,1 |
| Carbonos aromáticos por molécula | CA | $CA=La^{2/2,62}$ | 59,2 | 55,9 |

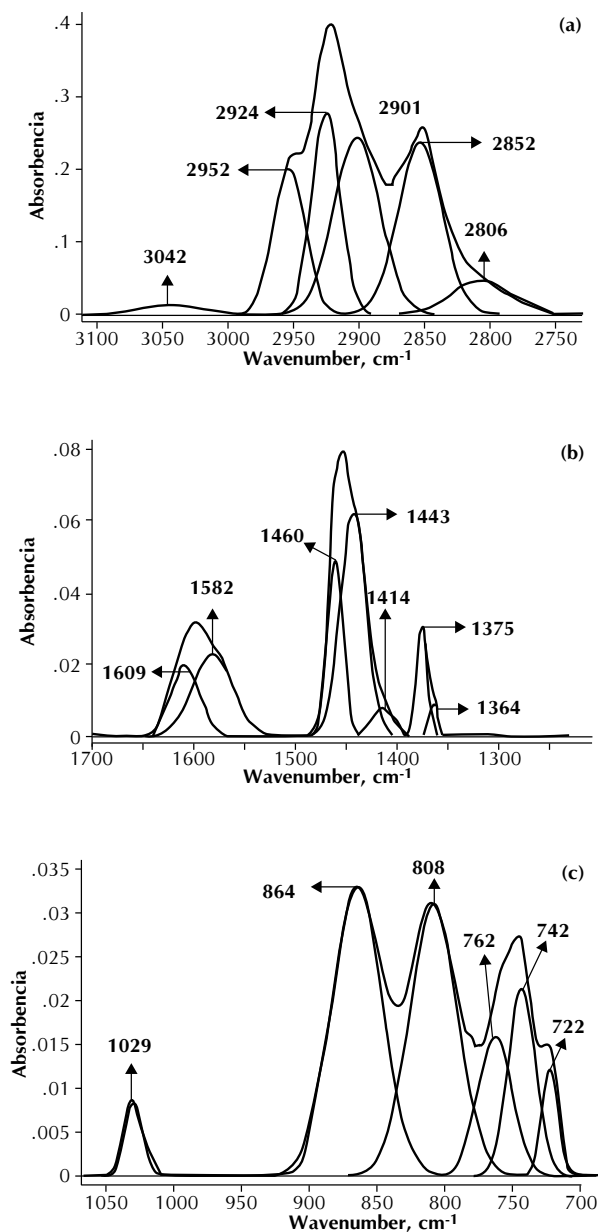


Figura 2. Espectro FT-IR de los asfaltenos. (a) Región del C-H. (b) Región del C=C. (c) Sustituciones fuera del plano

Los resultados muestran una banda definida entre 3437 y 3438 cm^{-1} , que puede asignarse a la presencia de puentes de hidrógeno intermoleculares entre grupos hidroxilo, cuyo desplazamiento se debe a la formación de los puentes de hidrógeno en estos grupos (Speight, 1991). Algunos autores (Speight, 1991) muestran que los asfaltenos presentan bandas de absorción en 1680

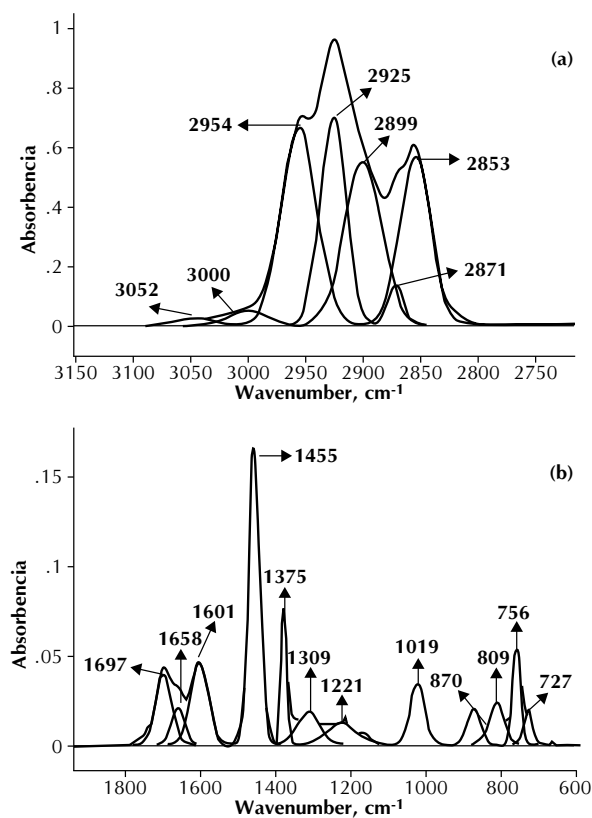


Figura 3. Espectro FT-IR de resinas I. a. Región del C-H. b. Región del C=C y sustituciones fuera del plano

y 1760 cm^{-1} y las atribuyen a presencia de cetonas, que se hacen visibles por acetilación cerca de la función hidroxilo, (que puede servir como un puente de hidrógeno de la cetona), procedimiento que “libera” estas funciones y que corre la vibración hacia 1600 cm^{-1} . Sin embargo, Borrego *et al.* (1996) atribuyen esta banda (1600 cm^{-1}) a vibraciones de estiramiento de carbonos aromáticos C=C. Los espectros de los asfaltenos y agregados de este estudio, muestran bandas de vibración entre 1609-1580 cm^{-1} , que son asignadas a las reportadas por Borrego *et al.* (1996).

Los espectros de las resinas I (Figura 3), presentan en general las mismas bandas de vibración. En la región C=C del espectro, las resinas I presentan algunas bandas adicionales respecto a los asfaltenos. La banda entre 1698 y 1695 cm^{-1} , corresponde a vibración de grupos carbonilo y carboxilo ($\nu\text{C=O}$), banda reportada y asignada al mismo grupo en la literatura (Buenrostro *et al.*, 2002; Borrego *et al.*, 1996; Hudgins and San-

ford, 1998). La banda entre 1658-1655 cm⁻¹, se puede atribuir a vibraciones de funciones oxigenadas en la muestra, que en la literatura son atribuidas a vibraciones de cetonas (posiblemente quinonas) (Buenrostro *et al.*, 2002; Borrego *et al.*, 1996) o funciones ácido (Langhoff *et al.*, 1998). Igualmente, una vibración adicional entre 1300-1308, asignada en la literatura (Buenrostro *et al.*, 2002; Borrego *et al.*, 1996) a modos de vibración de ésteres, ácidos o alcoholes y las bandas entre 1301 y 1000 cm⁻¹, atribuidas a vibraciones de estiramiento de alcoholes y éteres. Para asignar estas bandas a un grupo funcional determinado, se recomienda un estudio más profundo realizando reacciones químicas específicas para cada grupo funcional, pero es claro que éstas vibraciones están relacionadas con funciones oxigenadas, que de acuerdo con el análisis elemental, hay una mayor presencia en la fracción de resinas, con una mayor concentración en las resinas II.

Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

Los espectros de ¹H RMN y ¹³C RMN, fueron integrados para obtener los parámetros estructurales, lo que permite proponer las estructuras promedio y establecer las diferencias entre ellas. La Tabla 5 muestra las zonas de integración y los valores de las áreas integradas y normalizadas de acuerdo con las metodologías propuestas por diferentes autores (Poveda, 2004; Rongbao *et al.*, 1988). Para calcular los parámetros estructurales promedio, se requiere conocer el peso molecular pro-

medio (se utilizó el reportado por GPC) y el análisis elemental (Tabla 6).

Al comparar los parámetros obtenidos para los asfaltenos y los agregados, se obtiene la misma tendencia encontrada en las diferentes técnicas analizadas, donde, en términos generales, los agregados presentan un menor factor de aromaticidad, menor número de carbonos aromáticos por molécula, cadenas alquílicas con un mayor número de carbonos y un menor número de anillos aromáticos por molécula.

Los agregados y los asfaltenos tienen un número similar de hidrógenos por molécula promedio, hidrógenos aromáticos y carbonos aromáticos pericondensados. Por otro lado, el número de carbonos aromáticos catacondensados es mayor en los asfaltenos, lo cual indica un mayor agrupamiento de los anillos aromáticos y una mayor complejidad en la estructura. Los parámetros estructurales promedios calculados por RMN, los principios de la mecánica molecular y la aplicación del programa Hyperchem 7,5 que minimiza la energía de la molécula en el vacío, permiten proponer una de las tantas estructuras posibles para los asfaltenos del crudo Castilla (Figura 4).

Algunos autores (Speight, 1991; Carnahan and Quintero, 1995) reportan estructuras de asfaltenos de crudos pesados venezolanos con un menor número de anillos aromáticos asociados a su estructura (entre 8-10

Tabla 5. Áreas integradas de los espectros ¹H RMN y ¹³C de asfaltenos, agregados, resinas I y II

| Muestra | Agregados | Asfaltenos | Resinas I | Resinas II |
|--------------------------------|-----------|------------|-----------|------------|
| Áreas en RMN - ¹ H | | | | |
| a1 (0,10-1,00) | 0,180 | 0,160 | 0,210 | 0,190 |
| a2 (1,00-2,10) | 0,511 | 0,520 | 0,575 | 0,512 |
| a3 (2,10-5,00) | 0,210 | 0,221 | 0,161 | 0,197 |
| a4 (5,80-9,50) | 0,099 | 0,100 | 0,053 | 0,101 |
| am (5,80-7,20) | 0,034 | 0,037 | 0,021 | 0,025 |
| ap (7,28-9,50) | 0,066 | 0,063 | 0,032 | 0,076 |
| Áreas en RMN - ¹³ C | | | | |
| A1 (5-60) | 0,485 | 0,435 | 0,579 | 0,602 |
| A2 (25-50) | 0,277 | 0,284 | 0,362 | 0,390 |
| A3 (110-129) | 0,202 | 0,215 | 0,207 | 0,173 |
| A4 (129-160) | 0,343 | 0,350 | 0,209 | 0,225 |

SEPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE RESINAS Y ASFALTENOS

Tabla 6. Parámetros estructurales promedios de los asfaltenos, agregados, resinas I y II

| Parámetro Estructural Calculado | Nomenclatura | Agregado | Asfaltenos | Resinas I | Resinas II |
|--|--------------|----------|------------|-----------|------------|
| Número de hidrógenos por molécula promedio | H | 156,7 | 159,4 | 92,5 | 123,7 |
| Número de carbonos por molécula promedio | C | 125,5 | 141,1 | 62,4 | 89,4 |
| Hidrógenos en grupos saturados alfa a un anillo aromático | Halfa | 33,0 | 35,1 | 14,9 | 24,3 |
| Hidrógenos en grupos saturados beta a un anillo aromático | Hbeta | 80,0 | 82,9 | 53,2 | 63,3 |
| Hidrógenos en grupos saturados gamma a anillos aromaticos | Hgamma | 28,3 | 25,4 | 19,5 | 23,5 |
| Hidrógenos aromáticos | Har | 15,5 | 15,9 | 4,9 | 12,4 |
| Carbonos por cadena alquílica incluidos grupos nafténicos | n | 4,3 | 4,1 | 5,9 | 4,6 |
| Carbonos aromáticos por molécula | Car | 68,4 | 79,8 | 26,0 | 35,6 |
| Carbonos saturados por molécula | Cs | 60,9 | 61,3 | 36,2 | 53,8 |
| Carbonos en cadenas alquílicas lineales | Cal | 26,2 | 21,3 | 13,6 | 19,0 |
| Carbonos aromáticos no sustituidos o protonados | Car-us | 15,5 | 15,9 | 4,9 | 12,4 |
| Carbonos aromáticos sustituidos por grupos saturados | Car-s | 14,2 | 15,0 | 6,1 | 11,8 |
| Carbonos aromáticos catacondensados o C entre tres anillos | Car-pc | 9,8 | 14,5 | 8,0 | 3,1 |
| Carbonos aromáticos pericondensados o puente de dos an.ar. | Car-cc | 28,9 | 34,4 | 6,9 | 8,3 |
| Anillos aromáticos por molécula promedio | Ra | 19,5 | 23,9 | 8,1 | 8,2 |
| Anillos nafténicos por molécula promedio | Rn | 3,0 | 2,7 | 2,1 | 2,5 |
| Factor de aromaticidad | fa | 0,545 | 0,57 | 0,32 | 0,41 |
| Indice de condensación | f | 0,6 | 0,61 | 0,57 | 0,32 |

anillos). Otros autores (Murgich *et al.*, 1996; Murgich *et al.*, 2001) muestran estructuras de asfaltenos con un número similar de anillos aromáticos (23) a los encontrados en este trabajo (25). Los parámetros estructurales evaluados dependen de varios factores: como el peso molecular empleado (que varía dependiendo del método, del solvente, del estándar y rango de concentración empleada, de la procedencia y obtención de la muestra, etc), de la procedencia y método de obtención de los asfaltenos y del método de integración de los espectros obtenidos.

Al comparar los parámetros estructurales de las resinas I y II, se observa que la resina II tiene un mayor número de carbonos y de hidrógenos por molécula promedio. Sin embargo, la relación H/C es menor, lo cual indica su mayor grado de insaturación. Teniendo en cuenta los carbonos aromáticos por molécula, se observa un mayor número en las resinas II, lo que indica que estas estructuras tienen una mayor aromaticidad. Si se compara los hidrógenos aromáticos, es posible afirmar que debido a su disminución, la resina I tiene una alta condensación de la estructura aromática, resultado que

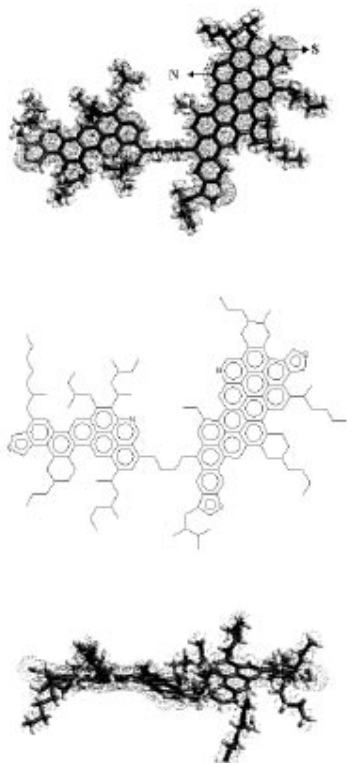


Figura 4. Estructura propuesta para los asfaltenos del crudo Castilla. Vista frontal y lateral

se confirma con el mayor número de carbonos catacondensados. Este resultado se refleja en un mayor agrupamiento de los anillos aromáticos; es decir, las resinas I, a pesar que tienen un menor factor de aromaticidad, tienen una estructura aromática más condensada, con sus anillos aromáticos totalmente asociados, característica que le da una mayor estabilidad y facilidad para interactuar con las moléculas de asfaltenos, formando agregados, aspecto que se favorece con el menor peso molecular encontrado por los dos métodos.

La longitud de las cadenas alquílicas muestra que las resinas II tienen un mayor número de carbonos asociadas a ellas, es decir, una mayor longitud de las mismas. De igual manera que en los asfaltenos, y empleando el mismo programa se utilizaron los parámetros estructurales para proponer la posible estructura de las resinas I y II, las cuales se observan, desde diferentes vistas, en las Figuras 5 y 6.

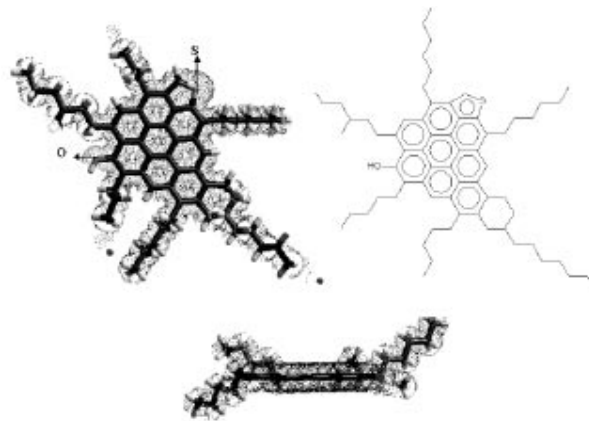


Figura 5. Estructura propuesta para las resinas I del crudo Castilla. Vista frontal y lateral

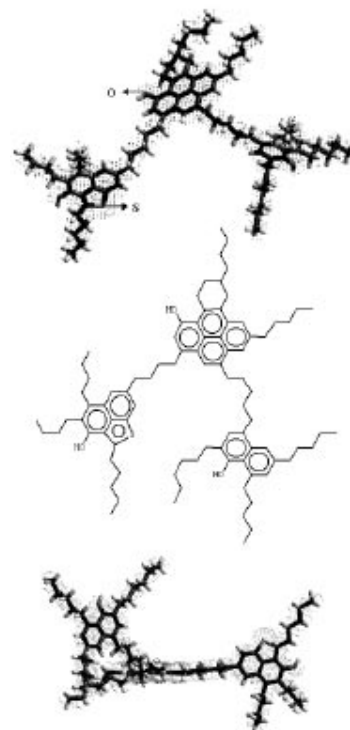


Figura 6. Estructura propuesta para las resinas II del crudo Castilla. Vista frontal y lateral

Las estructuras propuestas difieren respecto a lo reportado en la literatura, en cuanto al número de anillos aromáticos, pues algunos autores (Murgich *et al.*, 1996; Murgich *et al.*, 2001; Carnahan and Quintero, 1995) reportan estructuras de resinas (sin especificar

su procedencia), con un número máximo de 4-6 anillos aromáticos, utilizando el peso molecular obtenido por VPO, que generalmente es más bajo que el utilizado en este trabajo (GPC). En este caso es igualmente válido lo expuesto para los asfaltenos, respecto a las variaciones que pueden presentar las estructuras cuando se trabaja con un peso molecular obtenido por otro método.

Los resultados obtenidos por las diferentes técnicas, muestran claras diferencias entre las resinas I y II y permite explicar la preferencia de las resinas I para precipitar con los asfaltenos del crudo, lo que puede atribuirse a su estructura tipo planar. Las cadenas alquílicas y los heteroátomos presentes ayudan a generar las interacciones moleculares con los asfaltenos, formando de esta manera agregados, donde quedan atrapadas moléculas más livianas que inevitablemente son arrastradas durante la precipitación de estas fracciones.

Determinación de la influencia de las resinas I en el punto de floculación “onset” de los asfaltenos del crudo Castilla

La Figura 7 muestra el efecto de las resinas I en el punto de floculación de los asfaltenos del crudo castilla, cuando se titula con Apiasol, tanto en el crudo original, como las mezclas con 2,5 y 5% m de resinas I (% sobre el crudo reducido).

Se observa el cambio en el punto de floculación de los asfaltenos con la adición de resinas I. Bajo las mismas condiciones de presión y temperatura, los as-

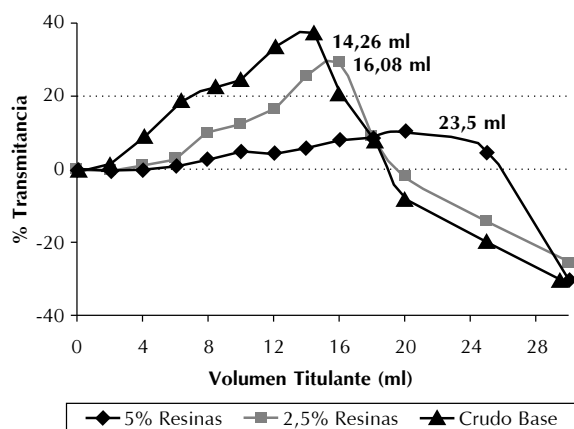


Figura 7. Punto de floculación de los asfaltenos del crudo Castilla (base) y mezclado con resinas I

faltenos en una muestra de crudo Castilla combinada con 2,5% de resinas I requiere de un incremento de 12,8% v del solvente titulante para obtener su floculación, mientras que la mezcla con 5% m de resina I es necesario incrementar en 64,8% v la cantidad de solvente para su floculación. Se observa que la adición de resinas I retarda el punto de floculación de los asfaltenos.

Los resultados obtenidos concuerdan con lo encontrado por otros autores (Carnahan *et al.*, 1999; Goual *et al.*, 2002; Hammami *et al.*, 1998) en cuanto al concepto favorable de la adición de resinas I o II al crudo. Es importante tener en cuenta que las resinas I de Hammami (1998), no son equivalente a las resinas I de Carnahan (1999), ni a las de este estudio. Goual y Firoozabadi (2002), no especifican cuál resina fue adicionada. De cualquier manera, estos resultados indican claramente que la adición de resinas I al crudo estabilizan los asfaltenos del crudo Castilla, dificultando y/o retrasando su precipitación. El hecho de que sea necesario adicionar más solvente para alcanzar el punto de precipitación de los asfaltenos, significa que éstos han sido estabilizados por la resina I, es decir, la resina adicionada está interactuando con los asfaltenos del crudo y para que esto ocurra es preciso que los asfaltenos tengan puntos de contactos disponibles para que se realice la interacción entre éstas moléculas.

Este comportamiento puede atribuirse a la generación de interacciones entre las resinas I adicionadas y los agregados resina-asfalto presentes en el crudo, posiblemente por la formación de un agregado con una mayor cantidad de resina estabilizante. La aplicación de este concepto a los procesos en los que se necesita estabilidad de los asfaltenos en sus cargas de crudo, tanto a temperatura ambiente como a condiciones severas de presión y temperatura, puede ser favorable. Cabe resaltar que existe una amplia diferencia en la cantidad del solvente requerido para lograr la precipitación de los asfaltenos en los crudos mezclados con resinas I, el cual se incrementa alrededor de un 50% entre las dos concentraciones de resinas I evaluadas. Es posible que haya un porcentaje óptimo de resinas I para lograr un máximo en la inhibición de la precipitación de los asfaltenos, pero, debido a la poca cantidad de resinas disponibles para realizar las mezclas, no fue posible probar una gama más amplia de concentraciones de resinas I en el crudo.

CONCLUSIONES

- Se encontraron diferencias estructurales entre las diferentes fracciones pesadas precipitadas del crudo Castilla. La preferencia de las resinas I para precipitar con los asfaltenos, formando agregados, a pesar de su menor peso molecular, su tendencia menos aromática, pero más planar y la menor cantidad de heteroátomos en su estructura, contribuyen a generar las interacciones moleculares encontradas.
- Las resinas I que precipitan en el agregado tienen un efecto estabilizante en los asfaltenos del crudo Castilla original, efecto que se incrementa con el aumento en la cantidad de resina I adicionada. Este comportamiento estabilizante puede atribuirse a la generación de interacciones moleculares entre las resinas I adicionadas y los agregados en el crudo. Sin embargo, es difícil proponer un mecanismo para la posible interacción generada, basados en los análisis realizados. Posiblemente, el estudio de propiedades interfaciales entre las resinas I y los agregados pueda solucionar ese interrogante.

AGRADECIMIENTOS

Al Instituto Colombiano del Petróleo, Ecopetrol-ICP y a la Universidad Industrial de Santander, por todo el apoyo financiero, científico y humano, brindado para el desarrollo de esta investigación. A la Universidad Nacional de Colombia, por tomar los espectros de NMR. Agradecemos también al químico M Sc. Juan Carlos Poveda por su colaboración y aportes en el desarrollo de este estudio.

BIBLIOGRAFÍA

- Altgelt, K. and Boduszynski, M., 1994. *“Composition and analysis of heavy petroleum fractions”*. Marcel Dekker Inc., New York.
- Borrego, A., Blanco, C., Prado, J., Díaz, C., Guillén, M. H. NMR and FTIR, 1996. “Spectroscopic studies of bitumen and shale oil from selected spanish oil shales”. *Energy and Fuels*, 10 (1): 77-84.
- Buenrostro, E., Andersen, S., García, J., Lira, C., 2002. “Solubility/molecular structure relationships of asphaltenes in polar and nonpolar media”. *Energy and Fuels*, 16 (3): 732-741.
- Carnahan, N. F. and Quintero, A., 1995. “Characterization of asphaltenes and resins”. 6th UNITAR, *International Conference on Heavy Crude and Tar Sands*, Houston Texas, 1: 237-250.
- Carnahan, N., Salager, J., Anton, R. and Dávila, A., 1999. “Properties of resins extracted from boscan crude oil and their effect on the stability of asphaltenes in boscan and hamaca crude oils”. *Energy & Fuels*, 13 (2): 309-314.
- Chirsty, B., Dahl, B. and Kvalheim, O., 1989. “Structural features of resins, asphaltenes and kerogen studied by diffuse reflectance infrared spectroscopy”. *Fuel*, 68: 430-435.
- Conley, R., 1972. *“Infrared spectroscopy”*. 2th Ed., Allyn and Bacon Editors, Boston, USA, 4-6, 92-210.
- Dyer, J., 1965. *“Applications of absorption spectroscopy of organic compounds”*. Prentice Hall S.A., USA, 23-52.
- Goual, L. and Firoozabadi, A., 2002. “Investigation of the effect of petroleum resins and dbas on asphaltene precipitation from crude oils”. *International Conference on Heavy Organic Depositions*, México.
- Grosso, J. L., Afanador, L. E., Guzmán, E. K., Parra, M., Barrero, R., Leal, G., Medina, O. J., Vergel, C. A. y Arciniegas, R., 2003. *“Proceso de desasfaltado de hidrocarburos pesados con alto contenido de asfaltenos a condiciones bajas de presión y temperatura (DAO)”*. Reporte Técnico, Ecopetrol, ICP, Piedecuesta.
- Hammami, A., Ferworn, K., Nighswander, J., Overa, S. and Stange, E., 1998. “Asphaltenic crude oil characterization. An experimental investigation of the effect of resins on the stability of asphaltenes”. *Petroleum Scien. and Technol.*, 16 (3-4): 227-249.
- Hudgins, D. and Sanford, S., 1998. “Infrared spectroscopy of matrix isolated polycyclic aromatic hydrocarbons. 2. Pairs containing five or more rings”. *J. Phys. Chem. A*, 102 (2): 344-352.
- Langhoff, S., Bauschlicher, C., Hudgins, D., Sanford, S. and Allamandola, L., 1998. “Infrared spectra of substituted polycyclic aromatic hydrocarbons”. *J. Phys. Chem. A*, 102 (9): 1632-1646.

- Layrisse, I., Rivas, H., Acevedo, S., Medina, R., Sánchez, M. y Utrera, M., 1984. "Composición y características fisicoquímicas de crudos extrapesados". *Revista Técnica Intevep*, 4 (1): 3-18.
- Leon, O., 2000. "Asphaltenes: structural characterization, self-association, and stability behavior". *Energy and Fuels*, 14 (1): 6-10.
- Leon, V., 1998. "Nuevos enfoques sobre la visión molecular de un crudo pesado". *Visión Tecnológica*, 5 (2): 131-138.
- Murgich, J., Rodríguez, J. and Aray, Y., 1996. "Molecular recognition and molecular mechanics of micelles of some model asphaltenes and resins". *Energy & Fuels*, 10 (1): 68-76.
- Murgich, J. and Strausz, O., 2001. "Molecular mechanics of aggregates of asphaltenes and resins of the atabasca oil". *Petroleum Scien. and Technol.*, 19 (1-2): 231-243.
- Peramanu, S., Pruden, B. and Rahimi, P., 1999. "Molecular weight and specific gravity distributions for athabasca and cold lake bitumen and their saturate, aromatic, resin, and asphaltene fractions". *Ind. Eng. Chem Res.*, 38 (8): 3121-3130.
- Poveda, J., 2004. "Caracterización estructural de fracciones de crudo mediante técnicas espectroscópicas". *Tesis de grado Maestría en Química*, Universidad Industrial de Santander, 110pp.
- Rogel, E., 2000. "Simulation of Interactions in Asphaltene Aggregates". *Energy and Fuels*, 14 (3): 566-574.
- Rongbao, L., Zengmin, S. and Bailing, L., 1988. "Structural analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons derived from petroleum and coal by ^{13}C and ^1H N.M.R. spectroscopy". *Fuel*, 67: 565-569.
- Yarranton, H., Alboudwarej, H. and Jakher, R., 2000. "Investigation of asphaltene association with vapor pressure osmometry and interfacial tension measurements". *Energy and Fuels*, 14 (2): 459-430.
- Yen, T. F., Erdman, J. and Pollack, S., 1961. "Investigation of the structure of petroleum asphaltenes by X-ray diffraction". *Analytical Chemistry*, 33 (11): 1587-1593.