



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

**“DESARROLLO DE ECUACIONES ESTADÍSTICAS PARA
LA DETERMINACIÓN DE LA PRESIÓN DE
FORMACIÓN DE ASFALTENOS Y LA PRESIÓN DE
SATURACIÓN”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO PETROLERO

P R E S E N T A:

SHAREN MONSERRAT LEÓN ESCOBAR

DIRECTOR DE TESIS:

DR. EDGAR RAMÍREZ JARAMILLO

MÉXICO, D.F., CIUDAD UNIVERSITARIA, OCTUBRE 2009.





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

Aceptación de Trabajo Escrito

Mtro. José Gonzalo Guerrero Zepeda
Director de la Facultad de
Ingeniería de la U.N.A.M.
Presente.

En atención a su oficio en el que nos informa que hemos sido designados sinodales del Examen Profesional del señor LEON ESCOBAR SHAREN MONSERRAT registrado con número de cuenta 40506770-5 en la carrera de INGENIERÍA PETROLERA, nos permitimos manifestarle la aceptación del trabajo desarrollado por el citado alumno.

Atentamente,

ING. MARIA ISABEL VILLEGAS JAVIER

FECHA DE ACEPTACION: 29/sep/09

DR. EDGAR RAMIREZ JARAMILLO

FECHA DE ACEPTACION: 28/sep/09

DRA. ROCIO GUADALUPE DE LA TORRE
SANCHEZ

FECHA DE ACEPTACION: 29 Sept 2009

M.I. TOMAS EDUARDO PEREZ GARCIA

FECHA DE ACEPTACION: 29 Sep 09

ING. OCTAVIO STEFFANI VARGAS

FECHA DE ACEPTACION: 29/sep/09

FECHA DE EMISIÓN: 22 de Septiembre de 2009.

INTRODUCCIÓN	1
I ANTECEDENTES	
1.1. ¿Qué son las fracciones pesadas del Petróleo?.....	3
1.2. Precipitación y depositación de asfaltenos.....	7
1.3. Factores que afectan la precipitación de los asfaltenos.....	11
1.4. Comportamiento termodinámico de la EPA (Envolvente de Precipitación de Asfaltenos).....	18
1.5. Problemática de la precipitación de asfaltenos en México.....	20
II MÉTODOS PARA DETERMINAR LA ENVOLVENTE DE DEPÓSITO DE ASFALTENOS (EDA)	
2.1.- Técnicas experimentales para la caracterización de los asfaltenos.....	23
2.1.1. Análisis composicional SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos).....	24
2.1.2. Método gravimétrico.....	26
2.1.3. Resonancia acústica.....	28
2.1.4. Técnica de dispersión de luz.....	30
2.1.5. Experimento de filtración.....	33
2.1.6. Microscopía de alta presión (HPM).....	34
2.2.- Modelamiento termodinámico de la envolvente de fases de aceites asfálticos.....	35
2.2.1. Modelo de Hirschberg et al., 1984.....	36
2.2.2. Modelo de termodinámico de Kawanaka et al., 1991.....	39
2.2.3. Modelo termodinámico-coloidal de Leontaritis y Mansoori, 1987.....	46
2.2.4. Modelo de Victorov y Firoozabadi, 1996.....	51
2.3.- Métodos empíricos para determinar el equilibrio de fases.....	55
III REVISIÓN DEL ESTADO DEL ARTE	
3.1. Métodos estadísticos para la determinación de la EPA.....	60
3.1.1. Fahim, 2007.....	63
3.1.2. Del Río, et. al., 2009.....	66
IV DESARROLLO DEL MODELO	
4.1. Desarrollo de las ecuaciones estadísticas.....	68

V APLICACIÓN DEL MODELO

5.1 Datos experimentales.....	73
5.2 Aplicación del modelo a los datos experimentales.....	74

VI DISCUSIÓN DE RESULTADOS

6.1 Resultados.....	80
6.2 Discusión.....	83

CONCLUSIONES	91
BIBLIOGRAFÍA	93
ANEXO I	98

RESUMEN

El fenómeno de la precipitación de asfaltenos es un problema muy importante que afecta el aseguramiento de flujo, provocando grandes pérdidas económicas y dificultades de tipo operacional en la industria petrolera internacional. Aunado a lo anterior, el estudio experimental de la precipitación de asfaltenos resulta complicado y de alto costo económico, ya que se requiere de muestras de aceites especiales, preservados en presión, lo cual implica un alto costo económico adicional.

Ante esta situación, en este trabajo se proponen dos ecuaciones de tipo estadístico para determinar la presión *onset* superior de formación de asfaltenos y la presión de saturación. Esto se llevo a cabo mediante la utilización de la técnica de regresión lineal multivariable, aplicada a un número de datos experimentales de pozos productores mexicanos.

En el método propuesto, los parámetros que intervienen son la composición del crudo vivo y el análisis SARA de cada muestra. Con la manipulación de datos experimentales de 11 crudos de México, se pudo observar que existe una relación lineal en el comportamiento de la precipitación de asfaltenos. Se graficaron las envolventes de precipitación de cada una de las muestras y se linealizó cada curva de presión *onset* superior de formación de asfaltenos y presión de saturación. Al realizar este procedimiento se observó una tendencia similar en todas las curvas donde la pendiente es la misma para cada una de ellas.

Siguiendo este procedimiento, se determinan los parámetros involucrados en cada ecuación y posteriormente se utilizan para ajustar los datos experimentales.

LISTA DE FIGURAS

Figura I.1. Distribución de diferentes estructuras del petróleo crudo (Speight, 1999).

Figura I.2. Definición de asfaltenos propuesta por Speight y Long para la separación del petróleo en diferentes fracciones.

Figura I.3. Proceso del fenómeno de la precipitación de asfaltenos. Fenómeno de Agregación de Asfaltenos. (a) Asfaltenos en estado coloidal, atrapados por resinas. (b) Después de inyectar un solvente ionizador (representado por el color gris), las resinas abandonan a los asfaltenos. (c) Si en su recorrido dos asfaltenos hacen contacto en áreas libres de resina, entonces quedan pegados formando cúmulos. (d) Cuando el tamaño de los cúmulos aumenta se vuelven menos difusivos y pesados, y tienden a depositarse en el fondo.

Figura I.4. Efecto del número de carbonos del disolvente sobre los insolubles para el residuo atmosférico del aceite crudo Árabe Ligero (Corbett, 1978). Relación disolvente/carga: 100/1.

Figura I.5. Variación del contenido de asfaltenos con respecto a la cantidad de disolvente usado (Ancheyta, 2002). (---) Crudo Maya, disolvente mezcla de pentanos a temperatura ambiente.

Figura I.6. Contenido de asfaltenos en función del tiempo de contacto (Speight, 1998).

Figura I.7. Contenido de asfaltenos como función de la temperatura con distintos solventes (Andersen, 1994).

Figura I.8. Efecto de la presión en el contenido de asfaltenos para diferentes hidrocarburos (Burke, 1988). (•) Crudo pesado 1. (◊) Crudo pesado 2.

Figura I.9. Efecto de la presión y la temperatura en el contenido de asfaltenos (Bilheimer, 1949). (•) $P=1 \text{ kg/cm}^2$, (◦) $P=517 \text{ kg/cm}^2$, (---) Mezcla decano-tetralina.

Figura I.10. Contenido de asfaltenos para diferentes aceites crudos (Yen, 1994).

Figura I.11. Envolvente de precipitación de asfaltenos (EPA) en el espacio presión-temperatura. La envolvente de precipitación de asfaltenos (curva roja) delimita las zonas de estabilidad para los asfaltenos en solución. Para las condiciones de yacimiento tipo dadas (punto rojo), el agotamiento primario hace que la presión se reduzca. Cuando la presión alcanza la envolvente superior de precipitación de asfaltenos, también conocida como presión de inicio de la precipitación de asfaltenos, los asfaltenos menos solubles precipitarán. Conforme la presión continúe decreciendo, más asfaltenos precipitarán hasta que se alcance la presión de burbujeo, y se libere el gas de la solución. Con la reducción continua de la presión se ha removido suficiente gas del sistema, y el petróleo crudo podrá comenzar a redissolver los asfaltenos en la envolvente inferior de precipitación de asfaltenos.

Figura I.12. Proceso de acumulación de sólidos en el pozo.

Figura II.1. Separación del petróleo crudo en saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos (SARA). En la foto, el frasco contiene la muestra de petróleo pesado calentada. El tubo parado contiene la resina, el plato petri contiene el asfalteno y los otros tubos contienen saturados y aromáticos.

Figura II.2a. Procedimiento esquematizado del método gravimétrico.

Figura II.2b. Ejemplo de la aplicación del método gravimétrico para detectar la precipitación de asfaltenos en un petróleo del Medio Oriente (Jamaluddin, 2002).

Figura II.3a. Detección de la precipitación de asfaltenos utilizando la técnica de resonancia acústica.

Figura II.3b. Mediciones obtenidas por resonancia acústica en un petróleo del Medio Oriente.

Figura II.4a. Mediciones de la precipitación de asfaltenos en un petróleo del Golfo de México, utilizando la técnica de dispersión de la luz cercana al infrarrojo.

Figura II.4b. Resultados de la técnica de dispersión de la luz, aplicados a la despresurización isotérmica de un petróleo del Golfo de México (Jamaluddin, 2002).

Figura II.4c. Método utilizado con una reducción de la temperatura isobárica para detectar la precipitación de asfaltenos en un crudo de América del Sur (Hammami y Ratulowski, 2007).

Figura II.6. Modelo utilizado por Hirschberg et al. (1984).

Figura II.7. Modelo del sistema crudo-monómeros propuesto por Victorov y Firoozabadi (1996).

Figura III.1. Comparación de la presión experimental y la calculada de las ecuaciones empíricas: (a) presión superior, (b) presión de saturación, (c) presión inferior.

Figura V.1. Comportamiento de las presiones superiores de depósito de asfaltenos de 9 muestras de crudos vivos de México vs Temperatura.

Figura V.2. Comportamiento de la relación T / P^{upp} vs Temperatura.

Figura V.3. Pendiente del conjunto de los datos experimentales linealizados para la presión superior de depósito de asfaltenos de 9 crudos de México.

Figura V.4. Comportamiento de las presiones de saturación de 10 muestras de crudos vivos de México vs Temperatura.

Figura V.5. Pendiente del conjunto de los datos experimentales linealizados para la presión de saturación de 10 crudos vivos de México.

Figura VI.1. Comparación entre las EPA medidas experimentalmente, el ajuste utilizando todos los conjuntos de datos en la regresión y la predicción excluyendo los datos del pozo en estudio (3), para la presión del onset superior de deposición y la presión en el punto de burbuja.

Figura VI.2a. Precisión en el ajuste de las EPA calculadas con las ecuaciones desarrolladas, comparadas con datos experimentales de las muestras de crudo vivo de los pozos 3-5.

Figura VI.2b. Precisión en el ajuste de las EPA calculadas con las ecuaciones desarrolladas, comparadas con datos experimentales de las muestras de crudo vivo de los pozos 6-8.

Figura VI.2c. Precisión en el ajuste de las EPA calculadas con las ecuaciones desarrolladas, comparadas con datos experimentales de las muestras de crudo vivo de los pozos 9-11.

Figura A.1. Datos de conjuntos y subconjuntos.

LISTA DE TABLAS

Tabla I.1: Clasificación del petróleo de acuerdo a su densidad.

Tabla III.1. Muestras de crudo que se utilizaron para el desarrollo del método (Fahim, 2007).

Tabla IV.1. Datos experimentales de la presión del onset superior de precipitación y del punto de burbuja de 11 crudos de México

Tabla V.1 Composición de 11 crudos vivos de México utilizados en el ajuste de las ecuaciones propuestas.

Tabla V.2. Coeficientes de las ecuaciones de la presión del onset superior y en el punto de burbuja obtenidos de la regresión lineal.

Tabla V.3. Factores dependientes de la composición obtenidos de las ecuaciones 4.7 y 4.9.

Tabla VI.1. Desviaciones Absolutas Promedio, DAP para cada uno de los pozos en estudio.

Tabla VI.2. Coeficientes de la ecuación de la presión del onset superior de depositación y la presión en el punto de burbuja, como resultado de excluir los datos del pozo 3.

Tabla VI.3a. Error relativo del ajuste para la presión de burbuja de las muestras de los crudos vivos de diferentes regiones de México.

Tabla VI.3b. Error relativo del ajuste para la presión del onset superior de las muestras de los crudos vivos de diferentes regiones de México.

NOMENCLATURA

$A_r(n_2)$ = área ocupada por n_2 moléculas de resina sobre la superficie de una micela

A_r = área superficial total de una micela

b = parámetro molecular geométrico.

$(C_r)_{crit}$ = concentración de resina crítica

d = diámetro del conducto.

d_e = diámetro externo del tubo.

d_i = diámetro interno del tubo.

dn_{Ai} = diferencial del número de moles de la fracción i de asfalteno en el intervalo de peso molecular de M_{Ai} a M_{Ai+1} dM_{Ai} .

E = potencial de flujo.

L = longitud del canal de flujo.

k = conductividad eléctrica.

k = conductividad eléctrica total del sistema aceite-pared del tubo.

k_{AB} = parámetro de iteración entre una molécula de asfalteno y el crudo libre de asfalteno.

k_{aceite} = conductividad eléctrica del aceite.

k_{pared} = conductividad eléctrica de la pared del tubo.

M_{Ai} = peso molecular de la fracción i del asfalteno.

\bar{M}_B = peso molecular promedio del crudo libre de asfalteno.

n = número de agregación total en la micela.

n_1 = número de agregación de asfalteno.

n_2 = número de agregación de resina.

n_2^g = número máximo de moléculas de resina que pueden acomodarse en ambas superficies planas del núcleo micelar puro

n_A = número total de moles de asfalteno.

N_a = número total de moléculas de asfalteno en el crudo.

N_{ai} = número total de moléculas monoméricas de asfalteno.

N_a^T = número total de moléculas de asfalto en el crudo para la fase sólida de asfalto

N_c = número de coordinación entre dos segmentos sucesivos en una molécula de asfalto y tiene un valor entre tres y cuatro.

$N_M(n_1, n_2)$ = número total de micelas conteniendo n_1 moléculas de asfalto y n_2 moléculas de resina.

N_r = número total de moléculas de resina en el crudo.

N_{ri} = número total de moléculas monoméricas de resina

\bar{N}_{sa} = número de segmentos promedio.

P = presión (atm).

q_p = carga media de las partículas de asfalto coloidal.

u_{avg} = velocidad de flujo promedio.

V_{Ai} = volumen de asfalto i .

V_B = volumen del solvente.

V^C = volumen total de crudo.

V_{Ai} = volumen de la fracción i de asfalto.

V_{Bi} = volumen de la fracción i del solvente.

V^L = volumen total de la fase líquida.

V_a^L = volumen de asfalto en la fase líquida.

V_{aA}^L = volumen del asfalto en fase líquida

v_m = volumen molar de la mezcla líquida.

V_{MB} = volumen molar del solvente.

V_{mix} = volumen total de la mezcla.

v_r = volumen molar de la resina.

V^S = volumen total de la fase sólida.

V_{B}^S = volumen del solvente en fase sólida

W_a = por ciento en peso de asfalto en el crudo.

W_{Ad} = cantidad de asfalto precipitado

W_{At} = cantidad de asfalto total en el crudo.

W_p = peso medio de las partículas de asfalteno coloidal.

X_{ai} = fracción molar de asfalteno monomérico

X_{ai}^{ons} = fracción mol del asfalteno monomérico máximo antes de la depositación.

X_M = fracción molar de micelas.

X_{ri} = fracción molar de resina monomérica.

LETRAS GRIEGAS

δ_A = parámetro de solubilidad del asfalteno.

δ_a = parámetro de solubilidad de Hildebrand de asfalteno

δ_B = parámetro de solubilidad del crudo libre de asfalteno.

δ_L = parámetro de solubilidad de Hildebrand en la fase líquida

δ_m = parámetro de solubilidad de la mezcla líquida.

δ_r = parámetro de solubilidad de la resina.

ΔG_M^∞ = energía libre de Gibbs de micelización.

Δu^v = cambio de energía en una vaporización isotérmica de una mol de líquido a un estado de gas ideal

$\left(\frac{\Delta\mu}{RT}\right)_{actual}$ = potencial químico actual de la resina.

$\left(\frac{\Delta\mu}{RT}\right)_{crit}$ = potencial químico crítico de la resina.

η = viscosidad del aceite.

Θ = fracción del núcleo micelar cubierta por resinas.

μ_{cAi} = potencial químico de la fracción i de asfalteno

μ_{cAi}° = potencial químico de la fracción i de asfalteno en estado estándar.

μ_{cAi}^L = potencial químico de la fracción i de asfalteno en la fase líquida.

μ_{cAi}^s = potencial químico de la fracción i de asfalteno en la fase sólida.

μ_r = potencial de la resina.

$(\mu_r)_{crit}$ = potencial crítico de la resina

ϕ_a^L = fracción volumétrica de asfaltenos en fase líquida.

ϕ_a^S = fracción volumétrica de asfaltenos en fase sólida.

ϕ_r = fracción de volumen de resina en el líquido.

ρ = densidad del aceite.

ρ_A = densidad del asfalteno

$\bar{\rho}_m$ = densidad másica promedio del asfalteno

ρ_c = densidad de carga (carga total/unidad de volumen del aceite).

ρ_{mAi} = densidad másica de la fracción i del asfalteno

ϕ_{ai}^{β} = coeficiente de fugacidad del asfalteno monomérico en el crudo

x_{Ai} = fracción mol de la fracción i de asfalteno con respecto al total del asfalteno.

∞ = número infinito de combinación de agregados n_1 y n_2

SUBÍNDICES

A_i = fracción i de asfalteno

B = fracción i del solvente

upp = onset superior

bp = punto de burbuja

SUPERÍNDICES

o = estado estándar

S = asfalteno en fase sólida

L = asfalteno en fase líquida

C = crudo original

upp = onset superior

bp = punto de burbuja

INTRODUCCIÓN

La precipitación de sólidos orgánicos en la industria petrolera a nivel internacional es uno de los mayores problemas, y el cual afecta directamente la producción del petróleo crudo y el proceso de la explotación de los yacimientos, incrementando considerablemente los costos de operación y mantenimiento de las instalaciones. Además del problema en campo que representa la precipitación y depositación de asfaltenos, esta la parte experimental, pues el medir una envolvente de precipitación requiere una fuerte inversión económica, con la situación extra de requerir muestra “viva” (preservada en alta presión).

Es por esta razón que en el presente trabajo se describe el desarrollo de ecuaciones estadísticas para la determinación de la presión de formación de asfaltenos y la presión de saturación.

El capítulo I tiene un enfoque general de la definición y clasificación de las fracciones pesadas del petróleo, tales y como son, las fracciones de saturados, asfaltenos, resinas y aromáticos. Se hace énfasis en los asfaltenos, ya que son el objeto de estudio de esta tesis, por lo tanto se describen detalladamente; el origen del término asfaleno, algunas definiciones obtenidas de la literatura y las características físicas y químicas de estos componentes. Se da una explicación del proceso de precipitación de los asfaltenos, incluyendo los diferentes fenómenos que intervienen (agregación y depositación), así como los factores que afectan a dicho proceso. La influencia de estos factores se presenta cuantitativa y cualitativamente mediante gráficas obtenidas de trabajos de varios investigadores. También se explica el comportamiento termodinámico de la Envolvente de Precipitación de Asfaltenos (EPA) ya que es la base para poder entender los estudios realizados en capítulos posteriores.

Existen varios métodos para determinar la Envolvente de Precipitación de Asfaltenos (EPA), los cuales pueden clasificarse en: técnicas experimentales, modelos termodinámicos y métodos empíricos. En el capítulo II se presentan algunos ejemplos de estos métodos, tales como: el método gravimétrico, resonancia acústica, técnica de dispersión de luz,

experimento de filtración y microscopía de alta presión, se discuten los principales modelos termodinámicos de equilibrio de fases para asfaltenos, como por ejemplo los de Hirschberg (1984), Kawanaka (1991), Leontaritis y Mansoori (1987) y Victorov y Firoozabadi (1996), y también se mencionan dos métodos empíricos (Fahim, 2007, del Río, 2009), los cuales se profundizan en los capítulos III y IV.

En el capítulo IV se presenta el desarrollo del modelo propuesto en esta tesis, en el cual como se mencionó anteriormente, se propone un juego de ecuaciones algebraicas para predecir la presión del onset superior de precipitación de asfaltenos y la presión del punto de burbuja como función del contenido de asfaltenos de los fluidos del yacimiento, en un amplio rango de temperaturas. Con los datos de laboratorio de 11 aceites de México, se encontró una correlación de estos datos con la temperatura. Se utilizó un método de regresión lineal de mínimos cuadrados modificado para el desarrollo de las ecuaciones propuestas. Se requiere de un solo punto presión/temperatura para predecir toda la curva de la presión del onset superior y el punto de burbuja a cualquier temperatura.

El desarrollo de las ecuaciones es simple y se pueden utilizar para proveer una predicción razonable de la presión onset superior de precipitación y la del punto de burbuja de crudos asfálténicos vivos en casos donde los datos de laboratorio son escasos. La eficiencia del método se comprueba en el capítulo V, donde es aplicado a 11 crudos mexicanos y los resultados de dicha aplicación se presentan en el capítulo VI.

Con la realización de este trabajo se puede decir que las expresiones propuestas permiten una estimación rápida, directa y precisa de las presiones superiores y las presiones de saturación en el estudio de la Envoltura de Precipitación de Asfaltenos de aceites vivos, esto es de gran interés ya que se requiere en estudios especializados de aseguramiento de flujo.

Capítulo I

ANTECEDENTES

I.1.1 ¿Qué son las fracciones pesadas del Petróleo?

Los hidrocarburos están formados por carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y azufre. La composición media del petróleo es de 85% *C*, 12% *H* y 3% *S+O+N*, donde *C* se refiere a carbono, *H*, hidrógeno, *S*, azufre, *O*, oxígeno y *N*, nitrógeno, además de varios elementos metálicos, como por ejemplo, fierro, níquel, cromo, vanadio, y cobalto. La composición de los crudos varía dependiendo del lugar donde se han formado. Las diferencias entre unos y otros se deben, entre otras causas, a las distintas proporciones de las diferentes fracciones de hidrocarburos, y a la variación en la concentración de azufre, nitrógeno y metales. De acuerdo a la densidad del crudo éste es clasificado como se muestra en la Tabla I.1.

Aceite Crudo	Densidad (g/cm ³)	Gravedad API
Extrapesado	>1.0	10
Pesado	1.0 - 0.92	10.0 - 22.3
Mediano	0.92 - 0.87	22.3 - 31.1
Ligero	0.87 - 0.83	31.1 - 39
Superligero	< 0.83	> 39

Tabla I.1. Clasificación del petróleo de acuerdo su densidad.

En numerosas ocasiones se utiliza la palabra crudo para denominar al petróleo sin refinar. El petróleo en su estado natural es una mezcla de compuestos orgánicos de estructura

variada y de pesos moleculares diferentes, lo cual lleva al diseño de métodos de análisis y procesamiento acorde con la complejidad del crudo y considerando los productos que se desea obtener. Se ha establecido que el petróleo es una mezcla de estructuras parafínicas (P), nafténicas (N), aromáticas (A) y, en muy baja concentración, olefínicas (O). Su composición cambia de acuerdo al punto de ebullición. Aunque no hay reglas absolutas para describir este cambio; la Figura I.1 muestra las tendencias generales que han sido medidas (Speight,1999).

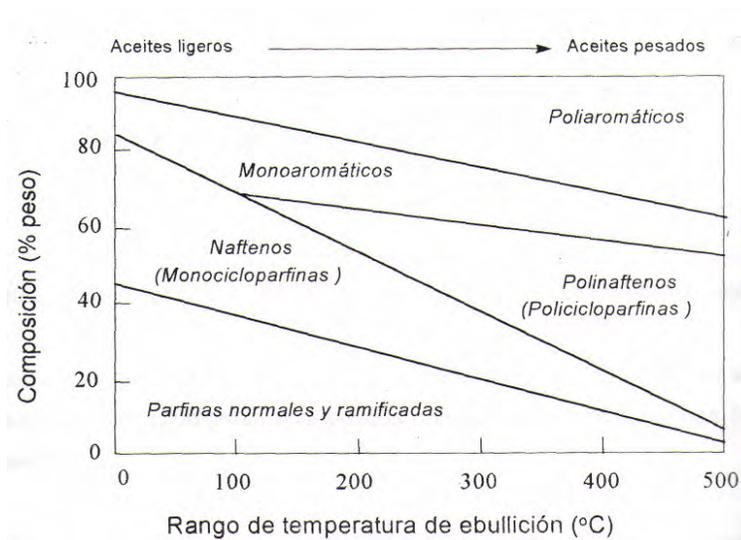


Figura I.1. Distribución de diferentes estructuras del petróleo crudo (Speight,1999).

Conforme se incrementa el punto de ebullición y el peso molecular de una fracción de petróleo, aumenta también la complejidad de las moléculas, haciendo que las diferencias entre las clases de moléculas (P, N, A) sean menores. Por lo tanto, se hace necesario aplicar otros esquemas de clasificación para estudiar la composición general de los crudos pesados, así como de la fracción pesada de los crudos ligeros.

En general, es posible agrupar los constituyentes del petróleo en cuatro grupos orgánicos bien definidos, a saber:

- a) Saturados
- b) Aromáticos

- c) Resinas
- d) Asfaltenos

Este conjunto es conocido como SARA. El estudio de la fracción pesada del crudo (asfaltenos) se ha incrementado en los últimos años debido a los problemas que estos representan en los procesos de producción y conversión.

Este trabajo describe el comportamiento de la precipitación de asfaltenos, por lo que se presenta únicamente la definición y características de estos.

El término se originó en Francia por J.B. Boussingault en 1837 quien definió a los asfaltenos como el residuo de la destilación del bitúmen: insoluble en alcohol y soluble en trementina*.

La definición que se utiliza actualmente es similar. La palabra “asfalteno” se refiere a una mezcla de compuestos cuya composición está definida por su parámetro de solubilidad. Estos compuestos se separan (o precipitan) del petróleo crudo mediante la adición de un disolvente no polar, con tensión superficial menor a 25 dinas/cm² a 25 °C. Los líquidos usados con este propósito son principalmente naftas de petróleo de bajo punto de ebullición, éter de petróleo, pentano, hexano, heptano y otros similares. La composición de los asfaltenos (y en consecuencia sus propiedades físicas y químicas), dependen de la naturaleza del disolvente utilizado para precipitarlos, del volumen del disolvente por gramo de mezcla original, del tiempo de contacto y de la temperatura de precipitación (Speight, 1999), estas variables son definidas más adelante ya que cada una tiene efecto en la precipitación de éstos. Actualmente la definición de asfalteno más empleada, tanto a nivel industrial como en investigación, es la establecida por las normas norteamericanas ASTM D-3279, ASTM D-4124 y la británica IP 143, las cuales han llegado a un consenso al catalogarlos como insoluble en 30 o más mililitros de n-alcano (pentano o heptano) por gramo de material original, pero soluble en benceno o tolueno.

* Boussing JB: “Memoire sur la composition des bitumens,” Annales de Chimie et de Physique 64 (1837).

Los asfaltenos son materiales sólidos de apariencia fina como polvo, su color va desde el negro hasta el café oscuro, y se obtienen a partir del petróleo crudo, residuos del petróleo o materiales bituminosos, empleando disolventes parafínicos de bajo peso molecular como el n-pentano y el n-heptano; son solubles en tolueno y otros solventes aromáticos, como disulfuro de carbono y cloroformo (u otros solventes de hidrocarburos clorados), no tienen un punto de fusión definido y se expanden cuando se calientan para dejar residuos carbonaceos. Los asfaltenos comúnmente tienen un peso molecular aparentemente alto, que va desde 1000 hasta 20000 y un punto de ebullición por arriba de 540°C. Esta variación en el peso molecular pone de manifiesto la existencia del fenómeno de asociación intermolecular en los asfaltenos, puesto que se sabe que dicha asociación da como resultado valores altos en el peso molecular.

La unidad estructural de los asfaltenos es una lámina formada por anillos poliaromáticos y compuestos heterocíclicos. La molécula de asfalteno está formada por varias láminas paralelas que se mantienen juntas por fuerzas fisicoquímicas. Se ha sugerido que las moléculas de los asfaltenos en solución están asociadas en partículas, las cuales en su movimiento pueden formar agregados más grandes llamados micelas.

Como se mencionó al principio, la definición clásica de los asfaltenos se basa en su solubilidad, de tal forma que la fracción del petróleo insoluble en n-heptano o n-pentano pero soluble en tolueno se conoce como asfaltenos. Aquí cabe mencionar que la tendencia es definirlos con base únicamente en la solubilidad en n-heptano, aunque esta definición se ha ampliado para incluir aspectos de estructura química y análisis elemental, así como en su procedencia. En trabajos realizados por Speight y Long proponen una definición de los asfaltenos mediante modelos semejantes para la separación del petróleo en diferentes fracciones como se observa en la Figura I.2.

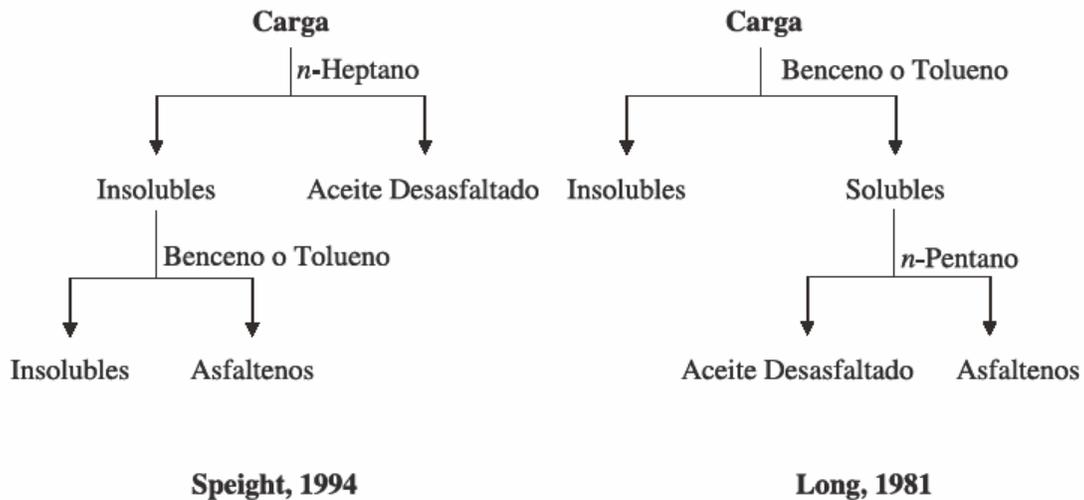


Figura I.2. Definición de asfaltenos propuesta por Speight y Long para la separación del petróleo en diferentes fracciones.

I.1.2 Precipitación y depositación de asfaltenos

Se presume que los asfaltenos, considerados como la fracción pesada del crudo, se encuentran en suspensión coloidal en el petróleo, debido a que la superficie de las partículas asfálticas, dispersas en una fase continua como es el aceite, se encuentra totalmente rodeada de resinas en forma micelar. Tales asfaltenos se difunden en el crudo siguiendo un movimiento aleatorio conocido como movimiento Browniano. Las resinas son las responsables de mantener separados a los asfaltenos manteniendo al sistema en estabilidad, debido a que la fuerza de repulsión electrostática es mayor que la fuerza de atracción de van der Waals. Sin embargo, si a este sistema en estabilidad coloidal se le inyecta un solvente ionizador (como n-pentano, tolueno, etc.) o existe alguna perturbación físico-química ocasionada en el campo petrolífero (como las que suceden en la producción de pozos), se provoca que la concentración de moléculas de resina cambie, ya que algunas resinas abandonan la micela, alterando la estabilidad de las partículas asfálticas suspendidas en el aceite y causando el debilitamiento de las fuerzas repulsivas, provocando una interacción mutua entre asfaltenos. Por lo tanto, cuando dos partículas de asfalto con movimiento Browniano presentan contacto en áreas libres de resinas, estos quedan

pegados, formando un cúmulo asfáltico de dos partículas que se difundirá en el sistema, con la probabilidad de quedar pegado a otras partículas individuales o a otros agregados asfálticos de tamaño variable que se encuentren en el aceite. A este fenómeno se le conoce como agregación.

En otras palabras, la agregación es el proceso en el que las partículas individuales o cúmulos de partículas se adhieren a otras partículas de asfaltenos o cúmulos, haciendo que los agregados crezcan.

Conforme el proceso de agregación transcurre en el tiempo, se cree que el número de partículas individuales y cúmulos asfálticos disminuye, debido a que se juntan para formar agregados más grandes y pesados, sin embargo esto no está totalmente comprobado. Además, elementos externos, tales como la gravedad, adsorción, etc., ocasionan que las partículas y agregados asfálticos tiendan a precipitarse fuera de la fase continua (líquido) para formar una fase sólida propia. Esta fase tiende a pegarse a las paredes de las tuberías. A este fenómeno se le conoce como depositación orgánica y se puede observar en la Figura I.3.

Los parámetros que gobiernan la agregación de asfaltenos son la composición del petróleo, la temperatura y la presión en la que se encuentra el crudo. La alteración de alguno de estos parámetros provocará la inestabilidad del sistema, que se traducirá en agregación de asfaltenos y dará lugar a la formación de un material insoluble en el crudo líquido.

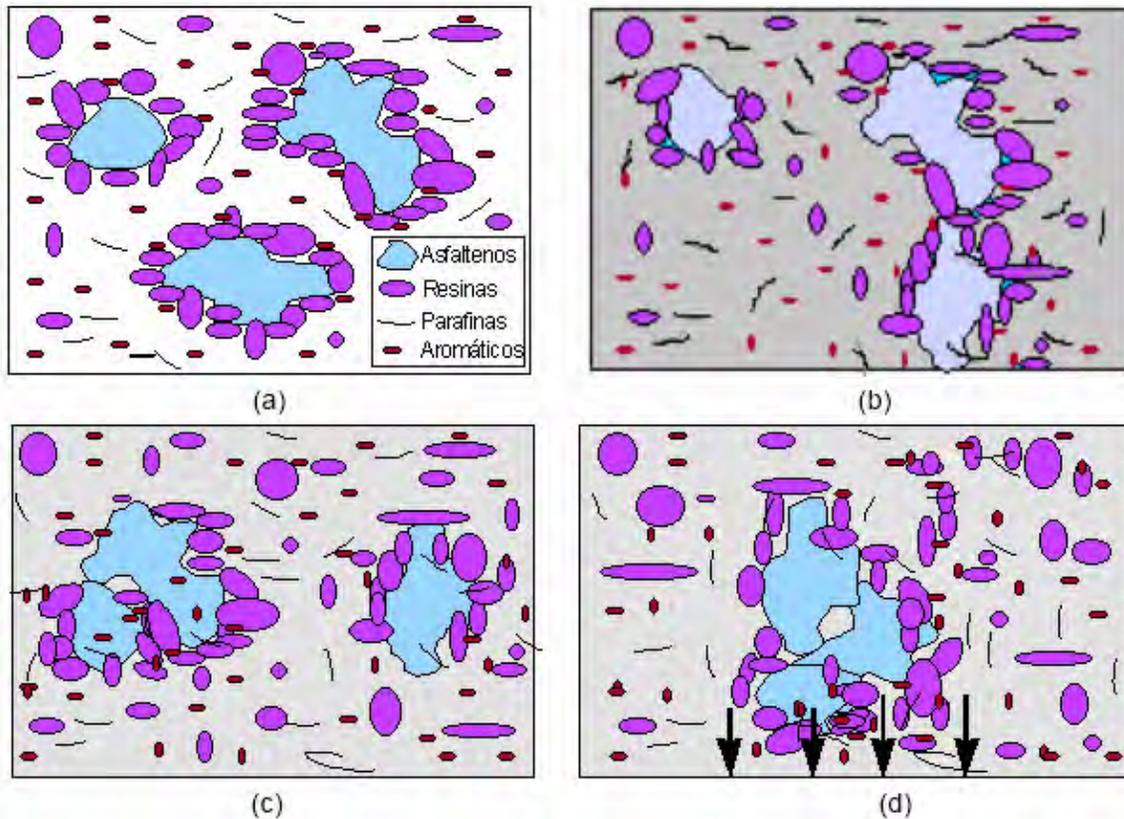


Figura I.3. Proceso del fenómeno de la precipitación de asfaltenos. Fenómeno de Agregación de Asfaltenos. (a) Asfaltenos en estado coloidal, atrapados por resinas. (b) Después de inyectar un solvente ionizador (representado por el color gris), las resinas abandonan a los asfaltenos. (c) Si en su recorrido dos asfaltenos hacen contacto en áreas libres de resina, entonces quedan pegados formando cúmulos. (d) Cuando el tamaño de los cúmulos aumenta se vuelven menos difusivos y pesados, y tienden a depositarse en el fondo.

La composición del crudo se refiere a las características y concentración de asfaltenos y resinas, a la naturaleza de los componentes del petróleo excluyendo a los asfaltenos, y al tipo y proporción de solvente suministrado al crudo. La dilución del petróleo con un alcano ligero, tal como n-pentano, produce un crecimiento en la afinidad entre las resinas y los componentes del crudo sin incluir a los asfaltenos, lo que rompe el equilibrio del sistema. Entonces algunas resinas son removidas de la micela resina-asfalteno, dando lugar al fenómeno de agregación entre asfaltenos.

Debido a que la temperatura es un parámetro importante en el fenómeno de agregación de asfaltenos, cuando la temperatura del crudo disminuye el poder de solubilidad de los

componentes del petróleo sin considerar a los asfaltenos, también disminuye. Entonces algunas micelas resina-asfalteno se desestabilizan y se agregan entre ellas formando grandes cúmulos.

Bajo condiciones isotérmicas, la disminución de la presión del crudo se asocia con la disminución de la densidad del fluido y, correspondientemente con la disminución de la solubilidad. La separación promedio entre las moléculas de la fase líquida y las micelas de resina-asfalteno es mayor en densidades bajas, resultando interacciones menos atractivas. El efecto de energía libre de Gibbs es tal que algunas micelas de resina-asfalteno, que inicialmente se difunden en el espacio de manera independiente, debido a las altas densidades y presiones, se agregan formando grandes cúmulos al disminuir la presión y la densidad.

Debido a la presencia de metales en los asfaltenos, estos tienen una carga eléctrica efectiva, por lo que presentan un comportamiento coloidal. Los estudios en cuanto al fenómeno de la precipitación de asfaltenos a nivel del medio poroso llevados a cabo por Lichaa, 1975, permitieron determinar que una de las causas de la floculación de asfaltenos era la desestabilización de estos compuestos por la presencia de un campo eléctrico que se segregaba debido al flujo de los fluidos dentro del medio poroso.

Asimismo estudios realizados por Leontaritis y Mansoori, 1987, demostraron que los asfaltenos poseen una carga eléctrica intrínseca. Esta carga ha sido considerada parcialmente como responsable de la estabilidad de la micela asfalteno resina, según el modelo coloidal propuesto por los mismos. La generación de un potencial de corriente producido por el flujo de fluidos a través del medio poroso o la aplicación de un potencial externo suficientemente grande, puede neutralizar las cargas eléctricas y perturbar el balance de fuerzas entre las micelas causando la floculación.

I.1.3 Factores que afectan la precipitación de asfaltenos

El contenido y la composición de los asfaltenos dependen principalmente de las siguientes variables:

- a) Tipo de disolvente.
- b) Relación disolvente/carga.
- c) Tiempo de contacto.
- d) Temperatura.
- e) Presión.
- f) Naturaleza del aceite crudo.

A continuación se presenta una breve descripción del efecto de cada variable en la precipitación de asfaltenos y las recomendaciones sobre los valores óptimos.

a) Tipo de disolvente

La separación de los asfaltenos puede realizarse convenientemente por medio de hidrocarburos parafínicos de bajo peso molecular. La variación en el tipo de disolvente puede causar cambios significativos en la precipitación y caracterización de asfaltenos. La capacidad del disolvente para precipitar asfaltenos se incrementa en el siguiente orden:

olefina terminal < n-parafina < iso-parafina

Para explicar esta diferencia es necesario considerar el poder solvatante (sustancia que rodea una molécula de soluto para disolverlo) del disolvente, que para el caso de los disolventes parafínicos éstos tienden a autoasociarse disminuyendo así su poder de solvatación; lo contrario sucede con los disolventes aromáticos que no se asocian. Otro punto importante es que la concentración de los asfaltenos se ve afectada por el número de carbonos del disolvente. De acuerdo con esto, conforme el número de carbonos se

incrementa en la n-parafina, la concentración de asfaltenos que se obtiene tiende a ser menor.

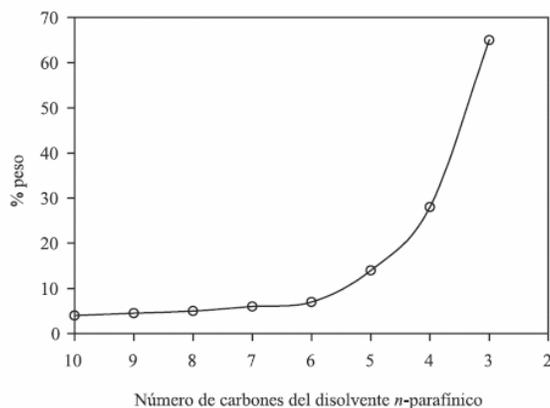


Figura I.4. Efecto del número de carbonos del disolvente sobre los insolubles para el residuo atmosférico del aceite crudo Árabe Ligero (Corbett, 1978). Relación disolvente/carga: 100/1.

En la Figura I.4 se puede observar una comparación entre el %peso de insolubles obtenido con diferentes disolventes. Se puede apreciar que la cantidad de asfaltenos precipitados con n-C5 es más del doble que la obtenida con n-C7.

La forma de la curva se debe al incremento del poder solvatante de los n-alcanos con el aumento del número de carbonos. Pero no sólo se ve afectada la concentración, sino también las propiedades de los asfaltenos. Si se usa n-heptano los asfaltenos son de alto peso molecular y mayor polaridad, en tanto que con n-pentano son menos polares y de peso molecular más bajo, aunque con n-pentano se precipita una mayor cantidad que con n-heptano. Con respecto al disolvente usado se ha optado por usar n-heptano debido a que la precipitación es fácil de lograr y la repetibilidad experimental es mejor.

b) Relación disolvente/carga

Speight y Moschopedis, 1981, recomiendan que la relación disolvente/carga para la precipitación de los asfaltenos a nivel experimental con hidrocarburos ligeros sea de 40:1.

Esto también se ha reportado por otros autores, aunque sugieren que para obtener realmente las máximas concentraciones de asfaltenos, se deben emplear relaciones de 60:1. En la Figura I.5 se puede observar dicho efecto.

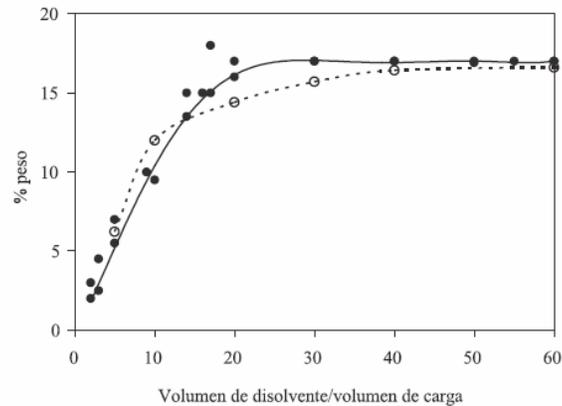


Figura I.5. Variación del contenido de asfaltenos con respecto a la cantidad de disolvente usado (Ancheyta, 2002). (---) Crudo Maya, disolvente mezcla de pentanos a temperatura ambiente.

c) Tiempo de contacto

El tiempo de contacto es aquel que se requiere para que el disolvente actúe en el crudo y precipite a los asfaltenos, generalmente es de 20 minutos, estudios realizados por Speight et. al., 1998, reportaron tiempos de contacto de 8 horas para obtener rendimientos estables de asfaltenos, sin embargo se sabe que para asegurar resultados reproducibles los tiempos de contacto deben ser mayores. En la siguiente figura se ejemplifica esta situación.

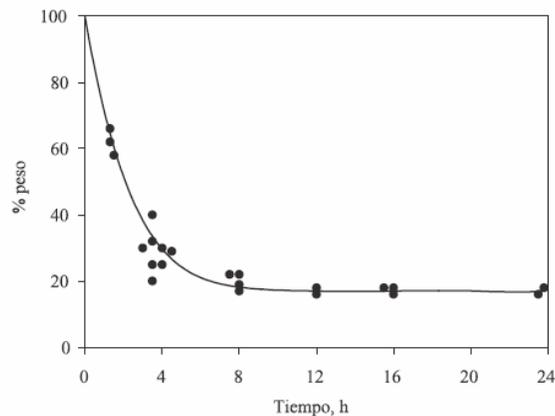


Figura I.6. Contenido de asfaltenos en función del tiempo de contacto (Speight, 1998).

d) Temperatura

Lhioreau et al, 1967, trabajaron con n-pentano (n-C₅), n-hexano (n-C₆) y n-heptano (n-C₇) encontrando que con el incremento de temperatura la cantidad de asfaltenos precipitada aumentaba, para los casos de n-hexano y n-pentano, en tanto que usando n-heptano había una disminución en el porcentaje de asfaltenos precipitados. La solubilidad de los asfaltenos del aceite ligero Kirkuk se incrementó con el aumento de la temperatura, y para los asfaltenos del aceite pesado Qaiyarah se observó un aumento de la solubilidad seguido por una reducción arriba de 23°C usando n-C₅, n-C₆ y n-C₇. Rogacheva et al., 1984, reportaron un incremento en la solubilidad seguido de una disminución a altas temperaturas para tres tipos de asfaltenos.

Speight, 1999, demostró que la solubilidad de los asfaltenos se reduce a altas temperaturas, ya que se logra que la tensión superficial del agente precipitante disminuya y con ello su poder de solvatación hacia las moléculas de asfalto, por lo cual éstas precipitan. Hotier y Robin, 1983, también presentaron resultados similares. Andersen, 1990, estudió el efecto de la temperatura sobre la precipitación de los asfaltenos de un residuo de Kuwait usando diferentes disolventes parafínicos, n-C₅ a n-C₈, a temperaturas desde 4°C hasta la temperatura de reflujo del agente precipitante y encontró que para todos los solventes usados, la cantidad máxima precipitada de asfaltenos se obtenía a aproximadamente 25°C. Cuando la temperatura sube de 4 a 25°C la viscosidad del medio disminuye, lo que conduce a la asociación de moléculas de asfaltenos. Aumentando la temperatura por arriba de los 25°C comienzan a romperse los enlaces que mantienen unidos a los agregados de asfaltenos y la solubilidad se incrementa. Figura I.7.

Andersen, 1994, también obtuvo asfaltenos a partir de los aceites crudos Kuwait y Boscan usando n-heptano y trabajando en un intervalo de temperaturas de -2 a 80°C. Los resultados mostraron una disminución en el contenido de asfaltenos con el incremento de la temperatura, lo cual también se presenta en la Figura I.7.

Feng et. al., 2001, realizaron estudios sobre el efecto de la temperatura en la precipitación de asfaltenos en un aceite crudo chino. Trabajaron en el intervalo de 20 a 65°C usando como disolventes pentano, hexano, heptano, octano, nonano, decano y dodecano. En todos los casos, se observó que el contenido de asfaltenos disminuyó ligeramente (de 6.12 a 4.12 % peso) con el aumento de temperatura.

Para muchos sistemas y moléculas se espera un incremento de la solubilidad cuando se aumenta la temperatura si no existen en el sistema interacciones como enlaces por puente de hidrógeno.

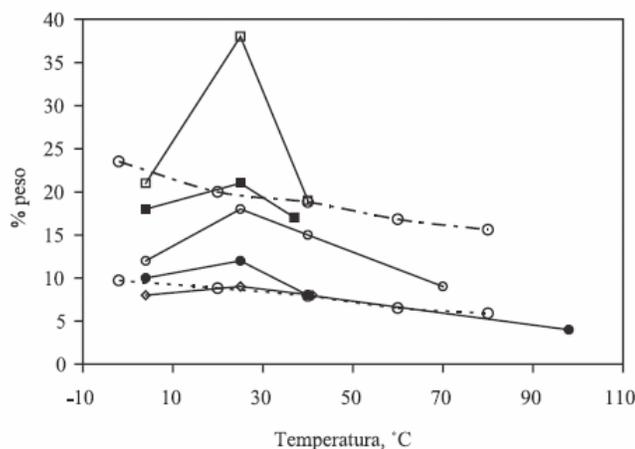


Figura I.7. Contenido de asfaltenos como función de la temperatura con distintos solventes (Andersen, 1994).

e) Presión

Pasadakis et. al., 2001, estudiaron el efecto de la presión en la concentración de los asfaltenos disueltos en un aceite pesado, encontrando que la cantidad de asfaltenos en el crudo disminuye a medida que la presión cae desde la presión de pozo a la presión de punto de burbuja, y posteriormente se incrementa conforme la presión disminuye aún más. Estos investigadores explicaron esta tendencia como un resultado del incremento del peso molecular del fluido con la disminución de la presión. Tal y como se muestra en la Figura I.8.

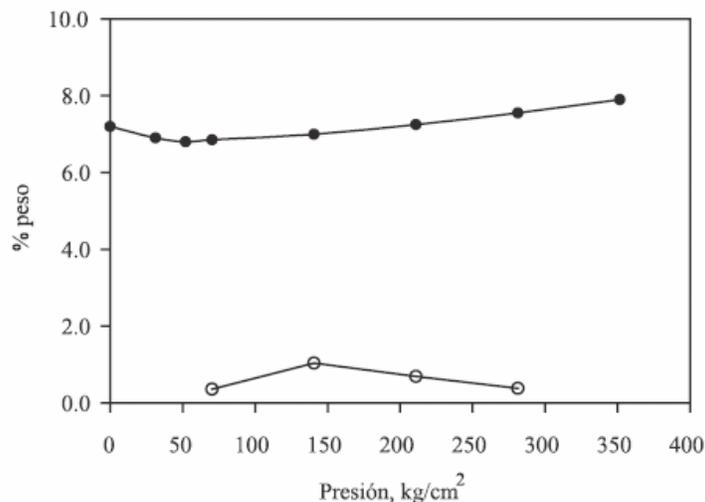


Figura I.8. Efecto de la presión en el contenido de asfaltenos para diferentes hidrocarburos (Burke, 1988). (●) Crudo pesado 1. (○) Crudo pesado 2.

Hirschberg et. al., 1984, reportaron que la solubilidad de los asfaltenos de un crudo del Mar del Norte se incrementó con el aumento de la presión hasta el punto de burbuja y por arriba de este punto se observó una disminución en la solubilidad.

Burke et. al., 1988, encontraron un máximo en la cantidad de asfaltenos precipitados para un crudo variando la presión, lo que muestra una tendencia opuesta a la obtenida por Pasadakis et. al., 2001.

Bilheimer et. al., 1949, estudiaron el efecto de la presión y la temperatura sobre la precipitación de asfaltenos a partir de mezclas de tetralina con alcanos, y encontraron que tanto la solubilidad en pentano como en decano se incrementó con la presión, aunque la temperatura presentó un cambio más notorio. Para el caso del pentano, la solubilidad de los asfaltenos aumentó con la temperatura en las dos presiones investigadas, mientras que con decano las curvas mostraron pendientes opuestas. Los resultados se presentan en la Figura I.9.

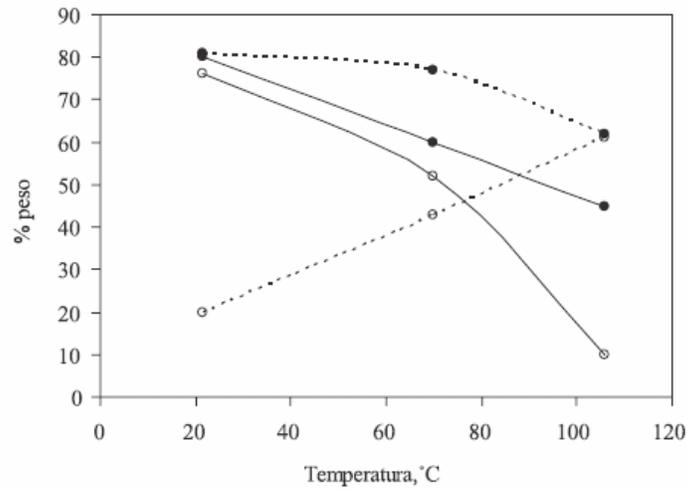


Figura I.9. Efecto de la presión y la temperatura en el contenido de asfaltenos (Bilheimer, 1949). (•) $P=1 \text{ kg/cm}^2$, (◦) $P=517 \text{ kg/cm}^2$, (---) Mezcla decano-tetralina.

f) Naturaleza del aceite crudo

El origen del aceite crudo, la profundidad a la que se extrae y su gravedad API son factores que determinan la cantidad de asfaltenos obtenidos del mismo (Speight, 1981). En la Figura I.10 se presentan los contenidos de asfaltenos de diferentes crudos, en donde se puede apreciar lo anterior.

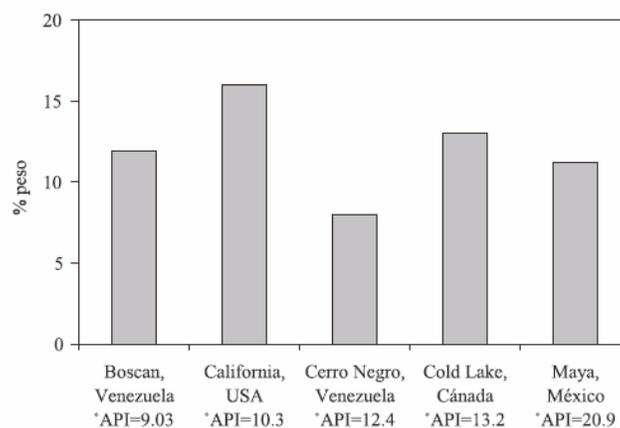


Figura I.10. Contenido de asfaltenos para diferentes aceites crudos (Yen, 1994).

I.1.4 Comportamiento termodinámico de la EPA

Los petróleos crudos que exhiben procesos de precipitación y depositación de asfaltenos durante el proceso de agotamiento primario son habitualmente bajo saturados, lo que significa que existen en el yacimiento a presiones superiores a la presión de burbujeo. Dependiendo del tipo del yacimiento estos petróleos crudos pueden tener bajo contenido de asfaltenos y alto contenido de gas.

Conforme la presión se reduce debido a la producción del yacimiento, a temperatura constante, llega un punto en donde se intersecta con la envolvente de precipitación de asfaltenos (EPA), también conocida como presión del onset superior. En este momento los asfaltenos disueltos empiezan a precipitarse y se depositan potencialmente en el yacimiento y en las líneas de flujo. Esto se puede observar en la Figura I.11.

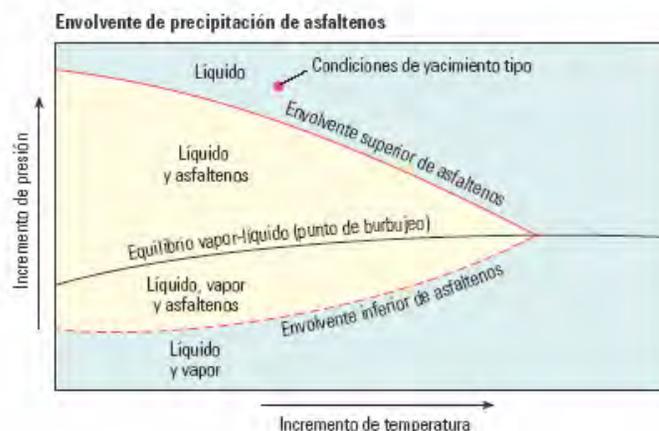


Figura I.11. Envolvente de precipitación de asfaltenos (EPA) en el espacio presión-temperatura. La envolvente de precipitación de asfaltenos (curva roja) delimita las zonas de estabilidad para los asfaltenos en solución. Para las condiciones de yacimiento tipo dadas (punto rojo), el agotamiento primario hace que la presión se reduzca. Cuando la presión alcanza la envolvente superior de precipitación de asfaltenos, también conocida como presión de inicio de la precipitación de asfaltenos, los asfaltenos menos solubles precipitarán. Conforme la presión continúe decreciendo, más asfaltenos precipitarán hasta que se alcance la presión de burbujeo, y se libere el gas de la solución. Con la reducción continua de la presión se ha removido suficiente gas del sistema, y el petróleo crudo podrá comenzar a redissolver los asfaltenos en la envolvente inferior de precipitación de asfaltenos.

Habitualmente, la cantidad de asfalto precipitado se incrementa a medida que se reduce la presión, y alcanza un punto máximo con la presión de burbujeo. La línea de presión-temperatura (P-T), que delimita las condiciones de precipitación por encima del punto de burbujeo, se conoce como el límite superior de la envolvente de precipitación de asfaltos. Conforme la presión continúa reduciéndose por debajo de la presión de burbujeo, el gas de solución es removido del petróleo, lo que lo vuelve más denso y más refractivo desde el punto de vista óptico.

A partir de experimentos realizados por Jamaluddin AKM, 2002, se observó que la despresurización por debajo del punto de burbujeo puede conducir a la redisolución de los asfaltos precipitados previamente si el sistema se mezcla en forma vigorosa y si la cinética de la redisolución es relativamente rápida. En este caso, el diagrama P-T muestra un límite inferior de la envolvente de precipitación de asfaltos, por debajo del cual los asfaltos se redisuelven para formar una solución. No obstante, como la cinética de la redisolución de los asfaltos inducida por la presión puede ser lenta, el límite inferior de la envolvente de precipitación de asfaltos puede ser difícil de identificar en forma experimental.

La identificación de las condiciones en las que precipitan los asfaltos es el primer paso en la búsqueda de una solución para un problema potencial asociado con la presencia de asfaltos.

I.1.5 Problemática de la precipitación de asfaltenos en México



Figura I.12. Proceso de acumulación de sólidos en el pozo.

En algunos yacimientos situados en México se presentan los crudos de base asfáltica, estos tienen una estructura química sumamente compleja y no muy bien entendida, contienen, además de hidrógeno y carbono, una considerable cantidad de azufre y metales. A pesar de que suelen ser de gran utilidad en la pavimentación de carreteras y trabajos de impermeabilización, y es a partir de los crudos asfálticos que se obtienen los combustibles residuales utilizados en la calefacción y operación de barcos e instalaciones industriales. Estos compuestos se consideran como los de menor valor, ya que causan un marcado aumento en la viscosidad de los hidrocarburos, haciéndolo difícil de transportar y de procesar, ocasionan diversos problemas como el bloqueo de tuberías de extracción y transporte de crudo, reducción de su aprovechamiento económico y contaminación de los ecosistemas.

Debido a su característica de ser no refinables, son motivadores de diversos problemas en su manejo, tales como: taponamiento en equipos, precipitación en líneas, reducción de la producción de productos destilables en la refinación del aceite crudo debido a su alta resistencia a la desintegración, iniciadores y/o motivadores de formación de coque

(producto residual de elevado contenido en carbono) en los procesos catalíticos ocasionando una desactivación importante en los catalizadores, etc.

Adicionalmente, dado a la presencia de metales pesados, los asfaltenos son difíciles de biodegradar, convirtiéndolos en los compuestos más indeseables desde el punto de vista de tratamiento de desperdicios del petróleo. Por estas razones los asfaltenos son posiblemente los materiales más estudiados y menos entendidos en la industria del petróleo. Todo lo relacionado a los asfaltenos parece inconcluso y complejo. Sin embargo, tales desventajas en la producción y procesamiento del petróleo crudo y de sus fracciones, han hecho de los asfaltenos uno de los materiales más importantes en proyectos de investigación para encontrar alternativas de cómo eliminar o disminuir estos compuestos de los aceites crudos antes de que entren al proceso de refinación.

Las instalaciones superficiales de producción, como los árboles de válvulas, tuberías, bombas, separadores, tanques, etc, pueden también ser afectadas en la medida que este fenómeno traslade su punto de precipitación a condiciones de superficie.

La tendencia es producir y refinar crudos cada vez más pesados por lo que el estudio de los asfaltenos se ha incrementado durante los últimos años. Es por esto que es indispensable seguir realizando investigaciones fundamentales sobre asfaltenos.

En México, el primer contacto sobre el depósito de asfaltenos data de 1915 cuando el fenómeno fue investigado por Glazerbrook, Higgins y Pannell. Analizaron el incremento de viscosidad en crudos pesados almacenados. De estas investigaciones concluyeron que era debido al incremento en la viscosidad durante el almacenamiento.

En 1985 Guzmán et. al., presentaron un trabajo referente a un análisis termogravimétrico de asfaltenos derivados de un aceite crudo pesado mexicano. Posteriormente, se han publicado un gran número de reportes sobre la problemática del depósito de sólidos en aceites crudos mexicanos (Escobedo et. al., 1995).

En los últimos diez años, el problema de la precipitación y depósito de asfaltenos a nivel de yacimientos, en tuberías de producción y en instalaciones superficiales, se ha convertido en uno de los problemas de mayor impacto económico que enfrentan algunos de los mejores campos de producción de nuestro país.

En el Activo Integral Bellota-Jujo, se han realizado trabajos teóricos, experimentales y prácticos (Gutiérrez y Lozada, 1996; Reporte IMP, 1999; Salazar y cols. 2000, Bautista y cols, 2004), tratando de representar y de resolver el fenómeno de depósito de asfaltenos. El primer pozo del Activo del que se tuvo conocimiento de cómo afectó de manera trascendente el depósito del asfalteno fue el pozo Puerto Ceiba 101-A.

Capítulo II

MÉTODOS PARA DETERMINAR LA ENVOLVENTE DE DEPÓSITO DE ASFALTENOS (EDA)

A pesar de que en este capítulo se discutirá el problema de la depositación de asfaltenos, aquí solo nos enfocaremos al aspecto termodinámico del mismo es decir a la precipitación de asfaltenos.

II.1 Técnicas experimentales para la caracterización de los asfaltenos

En la actualidad existen diversas técnicas de laboratorio para la caracterización de los asfaltenos y el comportamiento del equilibrio de fases mediante la determinación de la EPA, para identificar estas condiciones, se llevan a cabo dos tipos de programas experimentales de laboratorio antes de elaborar cualquier plan de desarrollo de campos.

1) Se obtienen mediciones de equilibrio de fases para determinar las presiones de inicio de la precipitación de asfaltenos a temperatura constante.

Dado que la precipitación de asfaltenos no necesariamente conduce a la depositación en las paredes de la tubería

2) es importante efectuar pruebas de depositación bajo condiciones reales de producción, tales como temperatura, presión y composición. Estas pruebas ayudan a evaluar la tendencia de depositación de los asfaltenos inducidos por la presión y a estimar la tasa de depositación.

Diversas técnicas de laboratorio han sido desarrolladas para estudiar la precipitación de los asfaltenos a partir del petróleo crudo vivo. Se han utilizado métodos tales como la precipitación gravimétrica, la resonancia acústica y la filtración para determinar la presión de inicio de la precipitación de asfaltenos. Otras técnicas, tales como la dispersión de la luz, la microscopía de alta presión y el análisis granulométrico, han sido ampliamente aceptadas dentro de la comunidad que se ocupa del tema del aseguramiento del flujo, y se han convertido en estándares industriales para la clasificación de los fluidos de yacimientos en cuanto a estabilidad de los asfaltenos, las ceras y los hidratos. Cada técnica mide una propiedad diferente del fluido a medida que se reduce la presión. La combinación de los resultados de los diversos métodos incrementa la confiabilidad en la cuantificación de la EPA (Envolvente de Precipitación de Asfaltenos).

III.1.1 Análisis composicional SARA (Saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos)

Dado que el contenido de asfaltenos constituye un factor importante en el transporte del crudo, ya que la precipitación de este es causante de graves problemas en las líneas de descarga y en el aparejo de producción, se ha desarrollado un método de laboratorio conveniente para cuantificar la fracción de asfaltenos. Esta técnica separa el petróleo muerto, o petróleo que ha perdido sus componentes gaseosos, en saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos (SARA), dependiendo de su solubilidad y polaridad.

En el fraccionamiento SARA, los asfaltenos se separan de los otros componentes de los hidrocarburos mediante el agregado de un n-alcano, tal como n-heptano o propano. Los componentes remanentes, denominados maltenos, son fraccionados en forma posterior

haciendo pasar la mezcla a través de una columna. Cada componente es removido de la columna mediante lavado con diversos solventes. Los hidrocarburos saturados, son removidos mediante lavado con n-alcano. Saturado significa que la molécula contiene el número máximo de átomos de hidrógeno posibles, con enlaces dobles o triples entre los átomos de carbono e hidrógeno. Los saturados también se denominan alcanos. La más simple de esas moléculas es el metano [CH₄]. Los aromáticos incorporan uno o más anillos de seis átomos de carbono y seis átomos de hidrógeno. El aromático más simple es el benceno [C₆H₆]. Las resinas son la fracción del crudo constituidas por agregados de anillos aromáticos fusionados entre sí, la cual es insoluble en propano líquido, pero soluble en n-heptano, sus estructuras son similares a los asfaltenos, pero su peso molecular es menor.



Figura II.1. Separación del petróleo crudo en saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos (SARA). En la foto, el frasco contiene la muestra de petróleo pesado calentada. El tubo parado contiene la resina, el plato petri contiene el asfalteno y los otros tubos contienen saturados y aromáticos.

La ventaja del método SARA es que se trata de un procedimiento simple, que puede ser llevado a cabo en muchos laboratorios. No obstante, el análisis SARA también plantea numerosas desventajas, que se ponen de manifiesto cuando se utiliza con fines ajenos a su objetivo original. Los métodos de laboratorio difieren considerablemente y la solubilidad de los asfaltenos varía con el tipo de n-alcano utilizado para precipitarlos. Esto significa que un mismo petróleo podría tener dos o más resultados SARA, dependiendo del precipitante

utilizado. Dada su simplicidad, el análisis SARA se ha convertido en un medio generalizado para comparar los petróleos, pero a menudo, como no se informan las variaciones de las técnicas de laboratorio, las comparaciones entre laboratorios probablemente carecen de validez. Aunque el método SARA constituye un primer paso razonable para categorizar los crudos muertos, provee una caracterización insuficiente tanto para las necesidades de refinación del petróleo como para los problemas del sector de exploración y producción, donde se necesitan las propiedades de los petróleos vivos.

II.1.2 Método gravimétrico

En el método gravimétrico, los asfaltenos precipitan y caen en el fondo de una celda PVT (presión-volumen-temperatura). En los pasos de presión seleccionados, las muestras del fluido remanente son analizadas mediante la técnica de fraccionamiento SARA, y muestran una reducción de la concentración de los asfaltenos. El método provee datos para una gráfica de concentración de asfaltenos en función de la presión, con transiciones que corresponden a los límites superior e inferior de la envolvente de precipitación de asfaltenos. La precisión de este método es limitada por la selección de los incrementos de presión y por la precisión de las mediciones de la concentración de asfaltenos. Para incrementar la precisión se necesitan intervalos pequeños entre las mediciones de presión, por lo que el experimento puede resultar prolongado y requiere volúmenes grandes de fluido de yacimiento. Además, este método puede ser subjetivo en lo que respecta a la estimación de la iniciación de la precipitación de asfaltenos porque el punto de inicio puede perderse si los incrementos de presión son demasiado largos.

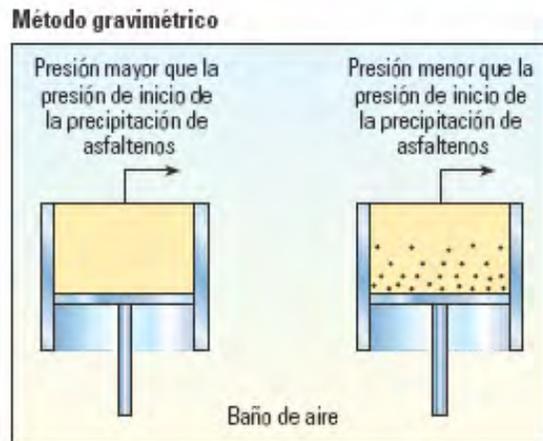


Figura II.2a. Procedimiento esquematizado del método gravimétrico.

En un ejemplo, el método gravimétrico detectó la precipitación de asfaltenos en un petróleo de Medio Oriente (Jamaluddin, 2002). Los asfaltenos insolubles en n-pentano y los asfaltenos insolubles en n-heptano, remanentes después de utilizar el método gravimétrico, fueron precipitados mediante la técnica de fraccionamiento SARA. Las mediciones se obtuvieron a la temperatura del yacimiento; 116°C [240°F].

Como se puede observar en la Figura II.2b, la técnica de fraccionamiento SARA determinó el contenido de asfaltenos del fluido dejado después de la precipitación, utilizando n-pentano (círculos azules) y n-heptano (cuadrados rojos). Ambos tipos de asfaltenos mostraron las mismas tendencias de precipitación. La presión de inicio de la precipitación determinada gravimétricamente fue de 42.75 MPa para los dos tipos. El contenido de asfaltenos del líquido remanente siguió reduciéndose hasta que la presión alcanzó un valor de 22.24 MPa, correspondiente a la presión de burbujeo. La reducción adicional de la presión hizo que la concentración de asfaltenos disueltos se elevara hasta que la presión alcanzó el límite inferior de la envolvente de precipitación de asfaltenos; es decir 13.5 MPa, después de lo cual el contenido de asfaltenos se estabilizó en su nivel original.

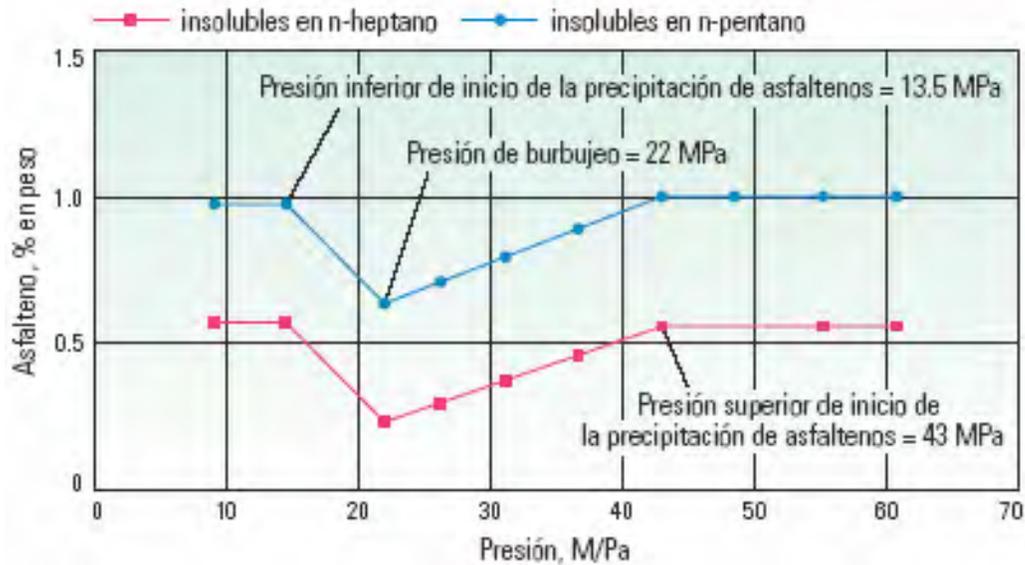


Figura II.2b. Ejemplo de la aplicación del método gravimétrico para detectar la precipitación de asfaltenos en un petróleo del Medio Oriente (Jamaluddin, 2002).

II.1.3 Resonancia acústica

Otro método, la técnica de resonancia acústica (ART), mide los cambios producidos en las propiedades acústicas del fluido a medida que los asfaltenos se separan de la solución. Los sólidos adicionales presentes en la mezcla incrementan la rigidez del sistema. Conforme se reduce la presión, un receptor acústico colocado en un extremo de una celda PVT, detecta la resonancia acústica generada por un transductor acústico colocado en el otro extremo de la celda, como se puede observar en la Figura II.3a. El sistema acústico posee una precisión de ± 100 lpc [0.69 MPa] y requiere sólo 10 mL de fluido de yacimiento monofásico. La técnica ART es menos lenta que el método gravimétrico. En cuanto a las desventajas, cabe mencionar que los cambios de resonancia detectados con la técnica ART no son únicos del proceso de precipitación de asfaltenos; la presencia de otros sólidos y los límites de la fase vapor-líquido podrían causar cambios similares en las propiedades acústicas. Además, la técnica no permite que el fluido se mezcle, dando origen a mediciones de presión de inicio potencialmente imprecisas, causadas por la distribución heterogénea de los asfaltenos.

Además, el método no detecta el límite inferior de la envolvente de precipitación de asfaltenos.

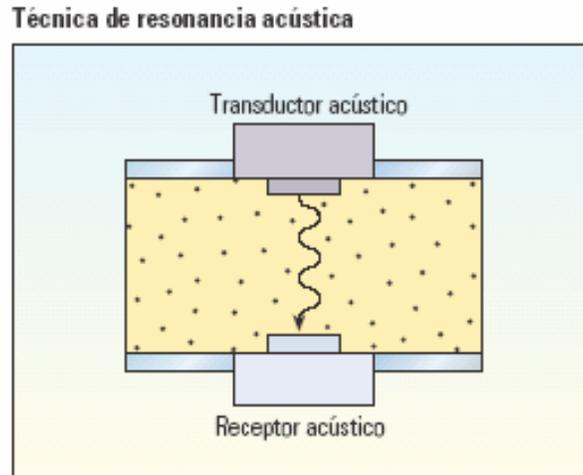


Figura II.3a. Detección de la precipitación de asfaltenos utilizando la técnica de resonancia acústica.

La técnica de resonancia acústica fue utilizada para examinar la precipitación de asfaltenos en el mismo petróleo de Medio Oriente. Las mediciones obtenidas por resonancia acústica en un petróleo de Medio Oriente, muestran un cambio brusco en la respuesta acústica a una presión de 42.92 MPa, que corresponde al límite superior de la envolvente de precipitación de asfaltenos. El cambio producido a 22.68 MPa es la presión de burbujeo. Estos resultados coinciden con los obtenidos utilizando el método gravimétrico en el mismo petróleo. Estos resultados se presentan en la siguiente figura.

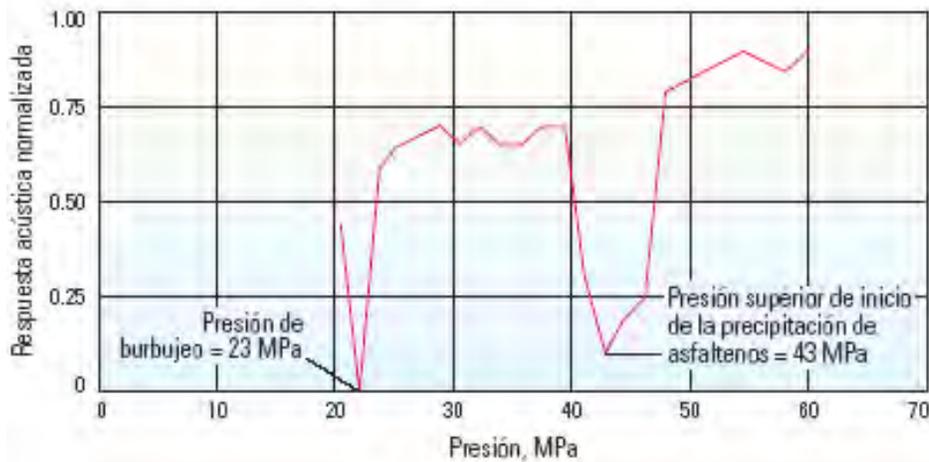


Figura II.3b. Mediciones obtenidas por resonancia acústica en un petróleo del Medio Oriente.

II.1.4 Técnica de dispersión de la luz; sistema de detección de sólidos

La técnica de dispersión de la luz (LST), también conocida como sistema de detección de sólidos (SDS), utiliza luz cuya longitud de onda se encuentra en la zona del espectro cercano al infrarrojo (luz cercana al infrarrojo, NIR) para examinar los fluidos a medida que precipitan los asfaltenos, ya sea isotérmicamente con la reducción de la presión.

La celda PVT utilizada para esta técnica es un tubo de vidrio transparente que contiene un mezclador magnético. Una fuente de luz cercana al infrarrojo, colocada sobre uno de los lados de la celda, genera luz con longitudes de onda que oscilan entre 800 y 2,200 nm y una energía de transmitancia específica. Cuando los asfaltenos precipitan, dispersan la luz, reduciendo la energía de transmitancia de la luz detectada por los sensores de fibra óptica situados al otro lado de la celda. Al igual que con la técnica de resonancia acústica, las ventajas del método de dispersión de la luz son la velocidad de las pruebas y el bajo volumen de fluido de yacimiento monofásico requerido.

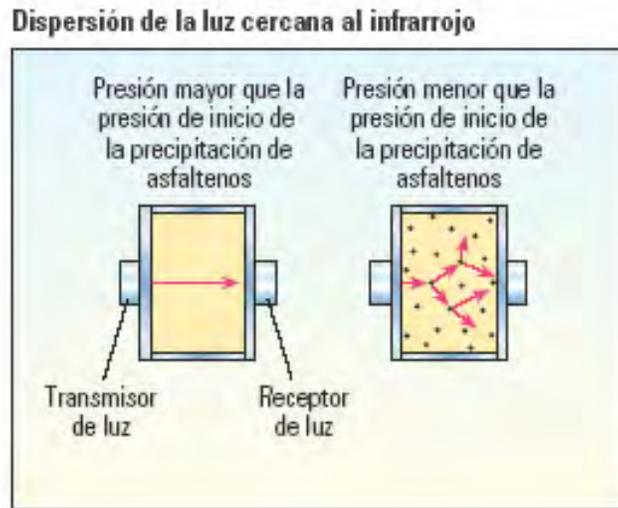


Figura II.4a. Mediciones de la precipitación de asfaltenos en un petróleo del Golfo de México, utilizando la técnica de dispersión de la luz cercana al infrarrojo.

Los resultados de la técnica de dispersión de luz, aplicados a la despresurización isotérmica de un petróleo del Golfo de México, muestran una respuesta típica (Figura II.4b). La caída de la energía de la luz transmitida a 36.54 MPa marca la envolvente APE superior, y el incremento a 26 MPa señala la envolvente APE inferior. En otro caso, el método se utilizó con una reducción de la temperatura isobárica para detectar la precipitación de asfaltenos en un crudo de América del Sur (Figura II.4c).

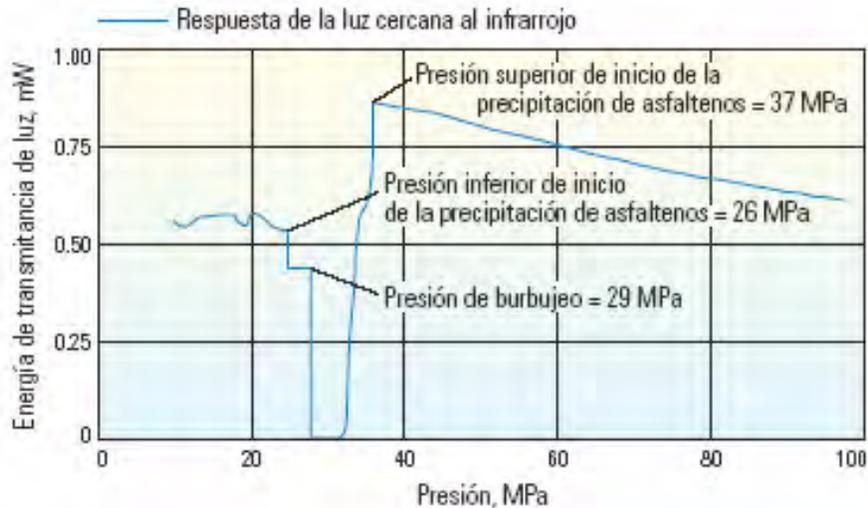


Figura II.4b. Resultados de la técnica de dispersión de la luz, aplicados a la despresurización isotérmica de un petróleo del Golfo de México (Jamaluddin, 2002).

A medida que la presión se reduce desde un máximo de más de 90 MPa, la energía de transmisión de la luz se incrementa porque el fluido menos denso permite una mayor transmisión de la luz. A una presión de 36.54 MPa, la señal de transmitancia de luz (azul) se hunde, lo que indica el inicio de la precipitación de asfaltenos y el límite superior de la envolvente APE. Cuando la presión cae hasta alcanzar 33.09 MPa, la transmitancia cae aún más, ya que los grupos grandes y los flóculos de los asfaltenos dispersan toda la luz. A una presión de 29.37 MPa, la transmitancia de la luz se incrementa al formarse burbujas de gas en el punto de burbujeo. Esta respuesta se opone a la de ciertos petróleos que exhiben una reducción de la transmitancia con la aparición de burbujas. A medida que continúa la despresurización, la transmitancia de la luz varía bruscamente a una presión de 26 MPa, valor en el que los asfaltenos comienzan a redisolverse. Éste es el límite inferior de la envolvente APE.

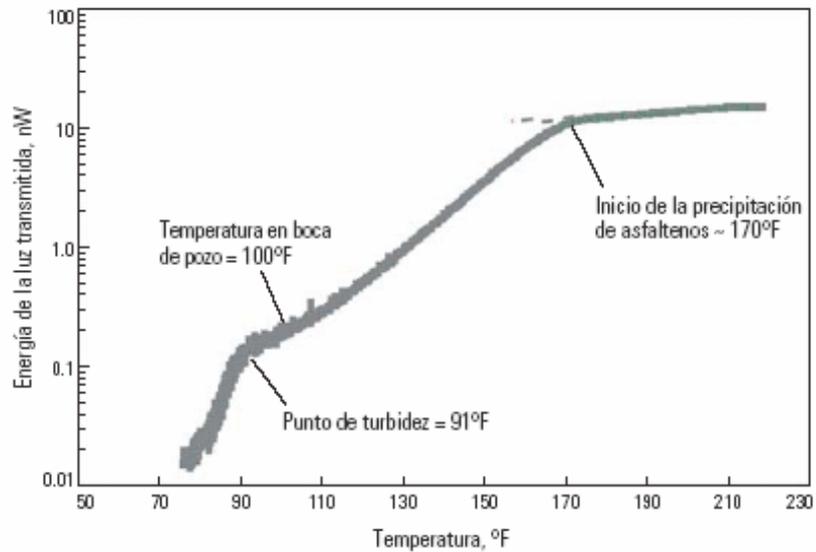


Figura II.4c. Método utilizado con una reducción de la temperatura isobárica para detectar la precipitación de asfaltenos en un crudo de América del Sur (Hammami y Ratulowski, 2007).

En la Figura II.4c se puede observar la evaluación del inicio de la precipitación de asfaltenos por dispersión de la luz durante una reducción de la temperatura isobárica. En este petróleo crudo de América del Sur, los asfaltenos comenzaron a precipitarse cuando la temperatura alcanzó 76°C [170°F]. Se obtuvieron mediciones a una presión 27.6 MPa. Se muestra además el punto de turbidez; la temperatura a la cual se solidifica la cera. (Hammami y Ratulowski, 2007).

II.1.5 Experimento de filtración

En las mediciones de la filtración, la misma celda PVT utilizada en la prueba de dispersión de la luz, se carga con 60 mL de fluido de yacimiento monofásico. Un mezclador magnético agita el contenido de la celda a medida que se despresuriza a temperatura de yacimiento. A las presiones seleccionadas, una pequeña cantidad de fluido se extrae de la celda y se hace pasar a través de un filtro de 0.45 μm , a la vez que se mantiene la presión y la temperatura. El análisis SARA de los compuestos atrapados por el filtro rastrea el cambio producido en el contenido de asfaltenos a medida que se reduce la presión. Una de las ventajas de la técnica de filtración es que cuantifica la cantidad de asfalteno precipitado.

Puede ser utilizada para definir los límites superior e inferior de la envolvente de precipitación. Otra de sus ventajas es que los asfaltenos se extraen físicamente del petróleo, y por lo tanto pueden ser caracterizados posteriormente mediante la técnica de espectrometría de masas, efectuando estudios de difusión molecular o a través del análisis SARA. No obstante, a diferencia de otros métodos, los resultados dependen del tamaño del filtro. La técnica de filtración, además, requiere más tiempo que la medición de la resonancia acústica o la dispersión de la luz.

II.1.6 Microscopía de alta presión (HPM)

Otra técnica, el microscopio de alta presión (HPM), permite la observación visual directa de las múltiples fases presentes a presión y temperatura elevadas. Esta técnica posibilita la visualización microscópica del aspecto de las partículas de asfaltenos a medida que se reduce la presión.

Las imágenes HPM también pueden utilizarse para validar los resultados derivados de la utilización de la técnica de dispersión de la luz. Un quiebre en la curva de transmitancia de luz significa un cambio en el fluido. Las micrografías HPM, obtenidas a las presiones seleccionadas, ayudan a confirmar el punto de inicio determinado mediante la técnica LST. Si bien la técnica HPM es directa y útil, sólo provee una indicación cualitativa del tamaño y el número de partículas. Se desarrolló un software de generación de imágenes para el análisis granulométrico (PSA) con el fin de analizar las fotografías HPM. El software PSA explora las imágenes HPM digitales a medida que se obtienen y provee información cuantitativa sobre la abundancia relativa y el tamaño de las partículas, los cambios morfológicos y las condiciones de inicio de la precipitación de asfaltenos.

II.2 Modelamiento termodinámico de la envolvente de fases de aceites asfálticos

Los modelos de precipitación constituyen una herramienta matemática que relaciona los parámetros físico-químicos del sistema asfaltenos–solvente (medio de dispersión ó solubilización) con los mecanismos intermoleculares que dan origen a la aglomeración y precipitación. Los modelos predictivos se dividen en cuatro grupos:

1) Modelos de Solubilidad

Estos modelos se basan en la teoría de Flory – Huggins y describen la estabilidad de los asfaltenos en términos del equilibrio reversible en solución. En primer lugar, el equilibrio líquido – vapor (VLE) modela las propiedades de la fase líquida; entonces el equilibrio líquido–pseudolíquido es descrito suponiendo que la precipitación de los asfaltenos no afecta el VLE. Se han desarrollados modelos de precipitación basados en ecuaciones de estado como la de Soave, y en la termodinámica de los polímeros en solución que describen bastante bien el comportamiento de la fase asfalteno; incluso se emplean modelos que combinan ambas alternativas.

2) Modelos de Sólidos

Estos modelos tratan a los asfaltenos precipitados como un componente simple en fase sólida, mientras que las fases crudo y gas son modeladas con una ecuación de estado cúbica. Los modelos de sólidos requieren gran cantidad de parámetros experimentales.

3) Modelo termodinámico coloidal

Es un modelo basado en la termodinámica estadística y en la ciencia de los coloides. Supone que los asfaltenos son partículas dispersas en el crudo en suspensión coloidal, estabilizados por resinas adsorbidas en su superficie. El modelo se fundamenta en los siguientes métodos:

- a) Potencial químico de las resinas y la teoría de polímeros en solución de la termodinámica estadística.
- b) Adsorción de las resinas e isoterma de Langmuir.
- c) Fenómenos electrocinéticos durante la precipitación de los asfaltenos.

En este modelo, el equilibrio Líquido – Vapor es modelado por una ecuación de estado cúbica para establecer la composición de la fase líquida (crudo). En base a medidas experimentales del punto de floculación de los asfaltenos se estima el potencial químico crítico de las resinas usando la teoría de polímeros en solución de Flory – Huggins. Este potencial químico crítico es usado para predecir el punto de floculación para otras condiciones.

4) Modelos termodinámicos de micelización

En estos modelos, se asume que las moléculas de asfaltenos forman micelas rodeadas por resinas adsorbidas en la superficie de los agregados. El principio de la minimización de la energía libre de Gibbs es usado para determinar la estructura y concentración de las micelas. Estos métodos permiten calcular el tamaño de las micelas de asfaltenos y arroja una buena aproximación respecto a los datos experimentales.

Anteriormente se definieron los tipos de modelos que existen para la predicción de la precipitación de asfaltenos, a continuación se presentan las características principales de cuatro modelos más representativos para el cálculo de la precipitación de asfaltenos.

II.2.1 Modelo de Hirschberg et al, 1984.

Este modelo describe la precipitación de asfaltenos usando una aproximación de ecuación de estado y la teoría de solución de polímeros. Análogo a soluciones binarias convencionales solvente-polímero, el modelo de Hirschberg et al. Considera que la fracción desasfaltada se comporta como solvente, en el cual el componente polímero-asfaltano está

disuelto. Por un cambio en las condiciones termodinámicas del crudo (presión, temperatura, o composición) la fracción asfáltica podrá precipitar como una segunda fase líquida.

El cálculo de la precipitación de asfaltenos propuesto por Hirschberg (Figura II.6) consiste en dos pasos:

- 1) Se efectúa un cálculo flash vapor-líquido usando una ecuación de estado convencional para determinar la composición y propiedades de la fase líquida en equilibrio (Volumen molar V_L y parámetro de solubilidad δ_L).
- 2) Se acopla la teoría de Flory-Huggins la cual considera que el aceite líquido deasfaltado que actúa como solvente y el asfalto líquido que actúa como polímero, coexiste en equilibrio líquido-líquido (Figura II.6). Este cálculo provee la cantidad de asfalto precipitado de la fase líquida (asfalto), suponiendo que la precipitación no afecta el equilibrio vapor-líquido.

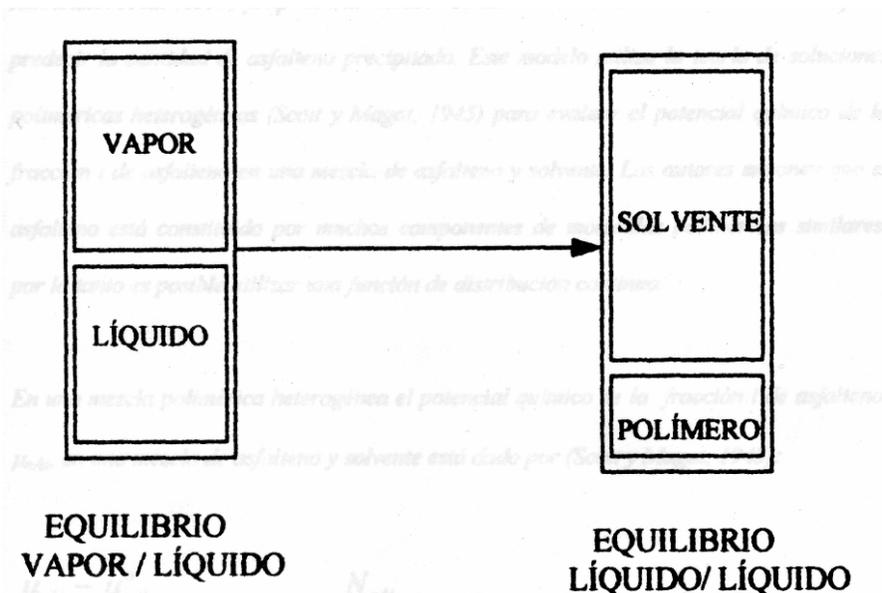


Figura II.6. Modelo utilizado por Hirschberg et al. (1984).

Estos autores derivaron una ecuación para estimar la precipitación máxima de asfaltenos $(\phi_a)_{m\acute{a}x}$, suponiendo que la fase precipitada está constituida solamente por asfaltenos y la expresaron como una fracción volumétrica, esto es:

$$(\phi)_{m\acute{a}x} = \exp \left\{ \frac{V_a}{V_L} \left(1 - \frac{V_L}{V_a} - \frac{V_L}{RT} (\delta_a - \delta_L)^2 \right) \right\} \quad (2.1)$$

Donde:

$(\phi)_{m\acute{a}x}$ = precipitación máxima de asfaltenos

V_L = volumen molar del líquido

V_a = volumen de los asfaltenos

δ_L = parámetro de solubilidad de la fase líquida

δ_a = parámetro de solubilidad de los asfaltenos

R = constante universal de los gases ($\text{atmft}^3/\text{gr}_{\text{mol}}\text{R}$)

T = temperatura (R)

El volumen molar del líquido V_L , es obtenido previamente en los cálculos del equilibrio vapor-líquido (ecuación de estado) y δ_L se obtiene empleando la definición de Hildebrand (Prausnitz et. al., 1986) para el parámetro de solubilidad del líquido:

$$\delta_L^2 = \frac{\Delta u^v}{V_L} \quad (2.2)$$

Donde Δu^v es el cambio de energía en una vaporización isotérmica de una mol de líquido a un estado de gas ideal (volumen infinito), que se calcula en la primera parte del modelo a partir de la siguiente expresión (Soave-Redlich-Kwong, 1972):

$$\Delta u^v = \left(\frac{a}{b} - \frac{T}{b} \frac{da}{dT} \right) \ln \left(1 + \frac{b}{V_L} \right) \quad (2.3)$$

Las constantes a y b que aparecen en la ecuación 2.3 son las mismas empleadas en la ecuación de estado.

La solubilidad de los asfaltenos en los crudos puede ser estimada a partir de pruebas de titulación.

II.2.2 Modelo termodinámico de Kawanaka et al., 1991.

Kawanaka et al. propusieron un modelo basado en la termodinámica estadística para predecir la cantidad de asfalto precipitado. Este modelo utiliza la teoría de soluciones poliméricas heterogéneas (Scott y Magat, 1945) para evaluar el potencial químico de la fracción i de asfalto en una mezcla de asfalto y solvente. Los autores supusieron que el asfalto está constituido por muchos componentes de moléculas poliméricas similares, por lo tanto es posible utilizar una función de distribución continua.

En una mezcla polimérica heterogénea el potencial químico de la fracción i de asfalto, μ_{cAi} en una mezcla de asfalto y solvente está dado por (Scott y Magat, 1945):

$$\frac{\mu_{cAi} - \mu^o_{cAi}}{RT} = \ln V_{fAi} + 1 - \left(\frac{N_{sAi}}{\bar{N}_{sA}}\right)(1 - V_{fB}) - N_{sAi}V_{fB} + fN_{sAi}V_{fB}^2 \quad (2.4)$$

Donde:

μ_{cAi} = potencial químico de la fracción i de asfalto

μ^o_{cAi} = potencial químico de la fracción i de asfalto en estado estándar

V_{fAi} = volumen de la fracción i de asfalto

V_{fB} = volumen de la fracción i del solvente

N_{sAi} = número de segmentos de la fracción i de asfalto

\bar{N}_{sA} = número de segmentos promedio

La fracción V_f es definida por el volumen V_i de un componente dividido por el volumen total de la mezcla V_{mix} es decir:

$$V_{fAi} = \frac{V_{Ai}}{V_{mix}} \quad (2.5)$$

$$V_{fB} = \frac{V_B}{V_{mix}} \quad (2.6)$$

$$(\sum V_{fAi}) + V_{fB} = 1 \quad (2.7)$$

Donde:

V_{Ai} = volumen de asfalteno i

V_B = volumen del solvente

N_{sAi} es el número de segmentos de la fracción i de asfalteno y está definido por:

$$N_{sAi} = \frac{V_{MAi}}{V_{MB}} = \frac{M_{Ai}}{\rho_{mAi} V_{MB}} \quad (2.8)$$

Donde:

M_{Ai} = peso molecular de la fracción i del asfalteno

V_{MAi} = volumen molar de la fracción i de asfalteno

V_{MB} = volumen molar del solvente

ρ_{mAi} = densidad másica de la fracción i del asfalteno

El número de segmentos del solvente se supone igual a la unidad. La densidad másica de la fracción i del asfalteno es independiente de su peso molecular M_{Ai} , debido a la uniformidad de segmentos y es igual a la densidad másica promedio del asfalteno, es decir:

$$\rho_{mAi} = \bar{\rho}_m$$

Por lo tanto:

$$N_{sAi} = \frac{M_{Ai}}{\rho_m V_{MB}} \quad (2.9)$$

El número de segmentos promedio está definido por:

$$\bar{N}_{sA} = \sum x_{Ai} N_{sAi} \quad (2.10)$$

Donde:

x_{Ai} = fracción mol de la fracción i de asfalteno con respecto al total del asfalteno, es decir, $\sum x_{Ai} = 1$.

El parámetro f esta definido por:

$$f = \frac{1}{N_c} + \frac{V_{MB} \left[(\delta_A - \delta_B)^2 + 2k_{AB} \delta_A \delta_B \right]}{RT} \quad (2.11)$$

Donde:

N_c = número de coordinación entre dos segmentos sucesivos en una molécula de asfalteno y tiene un valor entre tres y cuatro.

k_{AB} = parámetro de iteración entre una molécula de asfalteno y el crudo libre de asfalteno.

δ_A = parámetro de solubilidad del asfalteno

δ_B = parámetro de solubilidad del crudo libre de asfalteno

En este modelo se supone que el parámetro de interacción entre el asfalteno y el crudo libre de asfalteno, k_{AB} , es linealmente proporcional al peso molecular promedio del crudo libre de asfalteno, \bar{M}_B , es decir:

$$k_{AB} = a + b\bar{M}_B \quad (2.12)$$

Donde a y b son dos constantes independientes.

El parámetro de solubilidad es definido por:

$$\delta = \left(\frac{\Delta u^V}{V_M} \right)^{1/2} \quad (2.13)$$

Del equilibrio de fases se tiene:

$$\mu_{cAi}^S = \mu_{cAi}^L \quad i = 1, 2, \dots \quad (2.14)$$

Donde:

μ_{cAi}^S = potencial químico de la fracción i de asfalto en la fase sólida.

μ_{cAi}^L = potencial químico de la fracción i de asfalto en la fase líquida.

Suponiendo que la ecuación 2.4 es válida para las fracciones de asfalto en ambas fases se tiene que la ec. 2.14 puede ser escrita como:

$$\begin{aligned} \ln V_{fAi}^S + 1 - \left(\frac{N_{sAi}^S}{\bar{N}_{sAi}^S} \right) (1 - V_{fB}^S) - N_{sAi}^S V_{fB}^S + f^S N_{sAi}^S (V_{fB}^S)^2 = \\ \ln V_{fAi}^L + 1 - \left(\frac{N_{sAi}^L}{\bar{N}_{sAi}^L} \right) (1 - V_{fB}^L) - N_{sAi}^L V_{fB}^L + f^L N_{sAi}^L (V_{fB}^L) \end{aligned} \quad (2.15)$$

Donde:

S = asfalto en fase sólida

L = asfalto en fase líquida

En la ec. 2.15 se supone que los volúmenes molares de la fracción i de asfalto en ambas son iguales, es decir:

$$V_{MAi}^S = V_{MAi}^L = V_{MAi}$$

También:

$$V_{MB}^S = V_{MB}^L = V_{MB}$$

y

$$N_{sAi}^S = N_{sAi}^L = N_{sAi}$$

Suponiendo que la fase sólida está libre de solvente $V_{fB}^S=0$, por lo tanto, la ec. 2.15 queda de la siguiente manera:

$$\frac{V_{fAi}^L}{V_{fAi}^S} = \exp(N_{sAi}\theta) \quad (2.16)$$

Donde:

$$\theta = \left(\frac{1}{N_{sA}^L} - \frac{1}{N_{sA}^S} \right) + \left(1 - \frac{1}{N_{sA}^L} \right) V_{fB}^L - f^L (V_{fB}^L)^2 \quad (2.17)$$

Para calcular la fracción del volumen total de asfalteno en la mezcla líquida que está en equilibrio con la fase sólida, los autores supusieron una función continua de distribución del peso molecular para los componentes de asfalteno. Esta función se define como:

$$F(M_{Ai}) = \left(\frac{1}{n_A} \right) \left(\frac{dn_{Ai}}{dM_{Ai}} \right) \quad (2.18)$$

Donde:

$$\int_0^{\infty} F(M_{Ai}) dM_{Ai} = 1 \quad (2.19)$$

Donde:

M_{Ai} = peso molecular de la fracción i de asfalteno.

dn_{Ai} = diferencial del número de moles de la fracción i de asfalteno en el intervalo de peso molecular de M_{Ai} a $M_{Ai} + dM_{Ai}$

n_A = número total de moles de asfalteno.

La expresión para calcular el número de segmentos promedio (ec. 2.10) se puede expresar en términos de la función de distribución continua del asfalto, de la siguiente manera:

$$\bar{N}_{sA} = \int_0^{\infty} N_{sAi} F(M_{Ai}) dM_{Ai} \quad (2.20)$$

De un balance de masa para la fracción i de asfalto entre el crudo original C , fase sólida S , y la fase líquida rica en solvente L , se puede escribir:

$$dn_{Ai}^C = dn_{Ai}^S + dn_{Ai}^L \quad (2.21)$$

y

$$F^C(M_{Ai})n_A^C = F^S(M_{Ai})n_A^S + F^L(M_{Ai})n_A^L \quad (2.22)$$

Donde:

$$dn_{Ai}^C = \frac{V^C dV_{fAi}^C}{V_{MAi}}; dn_{Ai}^S = \frac{V^S dV_{fAi}^S}{V_{MAi}}; dn_{Ai}^L = \frac{V^L dV_{fAi}^L}{V_{MAi}}$$

$$V^C = V^S + V^L; V_A^C = \frac{W_{At}}{\bar{p}_m} \quad (2.23)$$

V^C = volumen total de crudo.

V^S = volumen total de la fase sólida.

V^L = volumen total de la fase líquida.

W_{At} = cantidad de asfalto total en el crudo.

La ec. 2.16 también puede ser escrita en términos diferenciales, de la siguiente forma:

$$\frac{dV_{fAi}^L}{dV_{fAi}^S} = \exp(N_{sAi}\theta) \quad (2.24)$$

Combinando las ecs. 2.18 y 2.22 a 2.24 se tiene:

$$F^L(M_{Ai}) = \left\{ \frac{V^L}{[V^L + V^S \exp(-N_{sAi}\theta)]} \right\} \left(\frac{n_A^C}{n_A^L} \right) F^C(M_{Ai}) \quad (2.25)$$

y

$$F^S(M_{Ai}) = \left\{ \frac{V^S}{[V^S + V^L \exp(N_{sAi}\theta) + V^S]} \right\} \left(\frac{n_A^C}{n_A^S} \right) F^C(M_{Ai}) \quad (2.26)$$

Ya que:

$$\int_0^{\infty} F^L(M_{Ai}) dM_{Ai} = 1 \quad (2.27)$$

y

$$\int_0^{\infty} F^S(M_{Ai}) dM_{Ai} = 1 \quad (2.28)$$

Sustituyendo 2.25 en 2.27 y reorganizando se tiene:

$$\frac{n_A^C}{n_A^L} = \frac{1}{\int_0^{\infty} \left\{ \frac{V^L}{[V^L + V^S \exp(-N_{sAi}\theta) + V^S]} \right\} F^C(M_{Ai}) dM_{Ai}} \quad (2.29)$$

Sustituyendo 2.26 en 2.28 y reorganizando se tiene:

$$\frac{n_A^C}{n_A^S} = \frac{1}{\int_0^{\infty} \left\{ \frac{V^S}{[V^L \exp(N_{sAi}\theta) + V^S]} \right\} F^C(M_{Ai}) dM_{Ai}} \quad (2.30)$$

La ecs. 2.29 y 2.30 se utilizan para obtener el número total de moles de asfalto contenido en las fases sólida y líquida. Sustituyendo ecs. 2.25 y 2.26 en la ec. 2.20 se puede obtener

de segmentos promedio. Combinando ecs. 2.18 y 2.21 a 2.24, estos autores desarrollaron la siguiente expresión para calcular la fracción del volumen total de asfalteno contenido en la fase líquida, la cual se encuentra en equilibrio con la fase sólida:

$$V_{fA}^L = \int dV_{fAi}^L = \int_0^{\infty} \left\{ \left(\frac{M_{Ai}}{\bar{M}_A} \right) \frac{V_A^C}{\left[V^L + V^S \exp(-N_{sAi} \theta) \right]} \right\} F(M_{Ai}) dM_{Ai} \quad (2.31)$$

Finalmente la cantidad de asfalteno precipitado se obtiene a partir de la siguiente expresión:

$$W_{Ad} = W_{At} - \rho_A V_{fA}^L V^L \quad (2.32)$$

Donde:

W_{Ad} = cantidad de asfalteno precipitado

W_{At} = cantidad de asfalteno total en el crudo.

ρ_A = densidad del asfalteno

V_{fA}^L = volumen del asfalteno en fase líquida

V^L = volumen total de la fase líquida.

II.2.3 Modelo termodinámico-coloidal de Leontaritis y Mansoori, 1987.

Este modelo supone que el asfalteno existe en el crudo como partículas sólidas en una suspensión coloidal, estabilizado por las moléculas de resinas adsorbidas. El modelo consiste de dos partes:

- 1) Un modelo estático para calcular el potencial químico de la resina.
- 2) Un modelo dinámico para predecir las condiciones en que puede precipitar el asfalteno.

El modelo estático predice las condiciones en las cuales es posible la floculación. El concepto es que en el punto de floculación del asfalto, las partículas coloidales están cubiertas por una capa de moléculas de resina. El punto en el cual la concentración de resinas es tal para mantener las partículas coloidales de asfalto completamente cubiertas con resinas es llamado el punto crítico y la concentración de resina crítica $(C_r)_{crit}$. A esta concentración se evalúa el potencial crítico de la resina $(\mu_r)_{crit}$. De acuerdo a la termodinámica, en el equilibrio químico entre dos fases, la resina debe cumplir la siguiente condición:

$$\mu_r^{fase\ sólida} = \mu_r^{fase\ líquida(crudo)} \quad (2.33)$$

Donde:

μ_r = potencial de la resina

Suponiendo que las resinas son homogéneas en tamaño y peso molecular, se emplea la teoría de Flory-Huggins, para calcular el potencial químico de la resina a partir de la siguiente ecuación:

$$\frac{\Delta\mu_r}{RT} = \frac{\mu_r - \mu_r^o}{RT} = \ln(\phi_r) + 1 - \frac{v_r}{v_m} + \frac{v_r}{RT}(\delta_m - \delta_r)^2 \quad (2.34)$$

Donde:

ϕ_r = fracción de volumen de resina en el líquido.

v_r = volumen molar de la resina.

v_m = volumen molar de la mezcla líquida.

δ_r = parámetro de solubilidad de la resina

δ_m = parámetro de solubilidad de la mezcla líquida.

El algoritmo de cálculo propuesto por Leontaritis y Mansoori (1987) es el siguiente:

1. De la información experimental con cualquier disolvente, obtener el punto de floculación a condiciones de tanque y temperatura de yacimiento.
2. Calcular el volumen molar y el parámetro de solubilidad de la resina y del crudo a temperatura de yacimiento y $P=1$ atm.
3. Con la ec. 2.34 calcular $\left(\frac{\Delta\mu}{RT}\right)_{crit}$ del aceite a temperatura de yacimiento.
4. Efectuar un cálculo de equilibrio vapor-líquido del crudo a temperatura de yacimiento, a diferentes presiones para obtener la composición de la fase líquida.
5. Calcular el volumen molar y el parámetro de solubilidad de la resina y la mezcla líquida, utilizando la ec. 2.34 calcular $\left(\frac{\Delta\mu}{RT}\right)_{actual}$ a la temperatura de yacimiento y las diferentes presiones usadas en el cálculo de equilibrio vapor-líquido.
6. Comparar ambos potenciales químicos:
 - i. Si $\left(\frac{\Delta\mu}{RT}\right)_{actual} > \left(\frac{\Delta\mu}{RT}\right)_{crit}$ no es posible la floculación del asfalteno.
 - ii. Si $\left(\frac{\Delta\mu}{RT}\right)_{actual} = \left(\frac{\Delta\mu}{RT}\right)_{crit}$ la mezcla líquida está en el punto de floculación del asfalteno.
 - iii. Si $\left(\frac{\Delta\mu}{RT}\right)_{actual} < \left(\frac{\Delta\mu}{RT}\right)_{crit}$ la floculación del asfalteno es posible por cualquier medio.

Donde:

$\left(\frac{\Delta\mu}{RT}\right)_{actual}$ = potencial químico actual de la resina (a la temperatura de yacimiento y las diferentes presiones usadas en el cálculo de equilibrio vapor-líquido).

$\left(\frac{\Delta\mu}{RT}\right)_{crit}$ = potencial químico crítico de la resina (a condiciones de yacimiento).

El segundo paso es aplicar la teoría coloidal para predecir las condiciones dinámicas en la cual el asfalteno se depositará. Leontaritis y Mansoori desarrollaron las siguientes ecuaciones de potencial de flujo:

Para flujo laminar,

$$E = \frac{\rho_c u_{avg} L}{k} \quad (2.35)$$

Para flujo turbulento,

$$E = 4.95 \times 10^{-3} \left\{ \frac{\rho_c L \left(\frac{d\rho}{\eta} \right)^{0.75}}{k} \right\} u_{avg} \quad (2.36)$$

Donde:

ρ_c = densidad de carga (carga total/unidad de volumen del aceite).

u_{avg} = velocidad de flujo promedio.

L = longitud del canal de flujo.

d = diámetro del conducto.

k = conductividad eléctrica total del sistema aceite-pared del tubo.

η = viscosidad del aceite.

ρ = densidad del aceite.

E = potencial de flujo mínimo

La densidad de carga ρ_c , es expresada como:

$$\rho_c = q_p \rho \left(\frac{6W_a}{W_p} \right) \quad (2.37)$$

Donde:

q_p = carga media de las partículas de asfalteno coloidal.

W_a = por ciento en peso de asfalteno en el crudo.

W_p = peso medio de las partículas de asfalteno coloidal.

ρ_c = densidad de la carga

La conductividad eléctrica, k , esta dada por:

$$k = k_{aceite} + k_{pared} \left(\frac{d_c}{d_i} - 1 \right) \quad (2.38)$$

Donde:

k = conductividad eléctrica.

k_{aceite} = conductividad eléctrica del aceite.

k_{pared} = conductividad eléctrica de la pared del tubo.

d_c = diámetro externo del tubo.

d_i = diámetro interno del tubo.

Con estas ecuaciones se puede calcular el potencial de flujo mínimo, E , durante la precipitación de asfalteno. Cuando el potencial químico actual de la resina $\left(\frac{\Delta\mu}{RT} \right)_{actual}$ es

menor que el potencial químico crítico $\left(\frac{\Delta\mu}{RT} \right)_{crit}$ los efectos electrocinéticas jugarán un

papel importante en el proceso de precipitación del asfalteno. Este modelo termodinámico-coloidal solo puede predecir las condiciones de precipitación de asfaltenos.

II.2.4 Modelo de Victorov y Firoozabadi, 1996.

El modelo propuesto por Victorov y Firoozabadi (1996) describe la solubilización de especies polares de asfaltenos por moléculas polares de resinas en las micelas, utilizando una fórmula simple de energía libre de Gibbs de Micelización. Este modelo contempla el aspecto coloidal del crudo, ignorado en los modelos existentes con excepción de Leontaritis y Mansoori (1987) que predice la posibilidad de la precipitación, no así la cantidad. Los autores aplican los modelos termodinámicos de micelización y estabilidad coloidal utilizados en otras áreas de la ciencia como en la floculación de proteínas y en la termodinámica de solubilización. Específicamente, simplifican y conjuntan aspectos de los modelos propuestos por Nagarajan y Ruckestein (1991), Blanckschtein (1985) y Puvvada y Blanckschtein (1992).

Apoyado en estudios experimentales de espectroscopia (Espinat y Ravey, 1993) el modelo de Victorov y Firoozabadi se basa en las siguientes premisas:

1. La partícula coloidal de asfalteno presenta un núcleo formado por n_1 moléculas (monómeros) de asfalteno. El núcleo tiene forma de moneda (ver Figura II.7).
2. n_2 moléculas (monómeros) bipolares de resinas se encuentran adheridas a la superficie del núcleo.
3. Como consecuencia de la adherencia de las moléculas de resinas al núcleo, la tensión interfacial entre la micela y el crudo disminuye.
4. El papel de las resinas es análogo al que juegan las moléculas anfílicas surfactantes en la teoría de solubilización. De no ser por las moléculas de resinas, no existirían las micelas. El crudo sería inestable desde el inicio y precipitaría la mayor parte del asfalteno en el crudo.

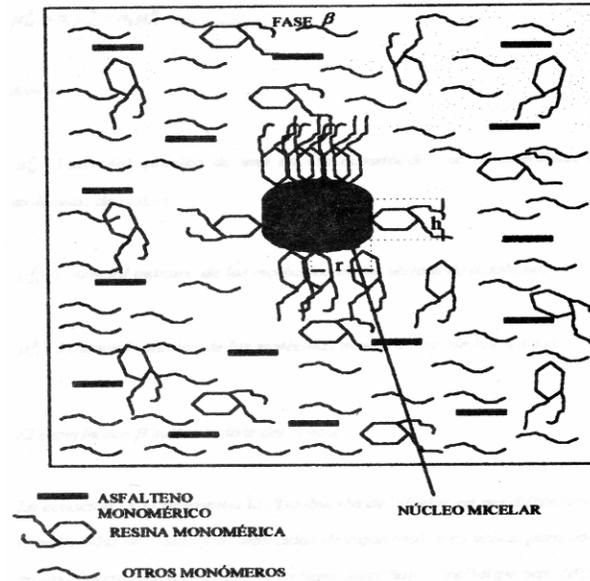


Figura II.7. Modelo del sistema crudo-monomeros propuesto por Victorov y Firoozabadi (1996).

En el modelo propuesto se tienen 5 ecuaciones para resolver el problema, las cuales son:

$$X_M = X_{ai}^{n_1} X_{ri}^{n_2} \exp \left\{ \frac{\Delta G_M^\infty}{kT} \right\} \quad (2.39)$$

Donde:

X_M = fracción molar de micelas

X_{ai} = fracción molar de asfalto monomérico

X_{ri} = fracción molar de resina monomérica

ΔG_M^∞ = energía libre de Gibbs de micelización

∞ = número infinito de combinación de agregados n_1 y n_2

$$N_a = N_{ai} + n_1 N_M(n_1, n_2) \quad (2.40)$$

Donde:

N_a = número total de moléculas de asfalto en el crudo

$N_M(n_1, n_2)$ = número total de micelas conteniendo n_1 moléculas de asfalto y n_2 moléculas de resina.

n_1 = número de agregación de asfalto

n_2 = número de agregación de resina

$$N_r = N_{ri} + n_2 N_M(n_1, n_2) \quad (2.41)$$

Donde:

N_{ri} = número total de moléculas monoméricas de resina

$$\ln\left(\frac{X_{a1}}{X_{r1} X_{a1}^{ons}}\right) - \frac{\Delta U_r}{RT} - \frac{\sigma_0 a}{RT} (1+b) = \ln(1-\Theta) - \frac{\Theta}{(1-\Theta)} (1+\Theta b) \quad (2.42)$$

Donde:

Θ = fracción del núcleo micelar cubierta por resinas

b = parámetro molecular geométrico

X_{a1}^{ons} = fracción mol del asfalto monomérico máximo antes de la depositación

y

$$n = n_1 + n_2 \quad (2.43)$$

Donde:

n = número de agregación total en la micela

La información necesaria como datos de entrada para el modelo de micelización es:

- Área superficial de la “cabeza” de una molécula de resina (a).
- Espesor del núcleo micelar (h).
- Número total de agregación por micela (n).
- Número máximo de moléculas de resina que pueden ser acomodadas en la superficie del núcleo micelar (n_{s2}).
- Volumen molar del asfalto (V_a).

- Fracción molar del asfalteno máximo en suspensión antes de la precipitación (X_{ai}^{ons}).
- Energía de adsorción de las resinas ($U_{r-c} - U_{r-a}$).
- Tensión interfacial entre el núcleo micelar y el crudo (σ_0)

El procedimiento de cálculo se efectúa de la siguiente manera:

1. Suponer valores iniciales de X_{ai} y X_{ri} .
2. Resolver el tamaño micelar Θ con ec. 2.42.
3. De las ecs. 2.44 y 2.45 se obtienen los valores de n_1 y n_2 .

$$n_1 = \frac{n - n_2^g \Theta}{1 + b \Theta} \quad (2.44)$$

$$\Theta = \frac{A_r(n_2)}{A_\Sigma(n_1)} = \frac{n_2}{n_1 b + n_2^g} \quad (2.45)$$

Donde:

$A_r(n_2)$ = área ocupada por n_2 moléculas de resina sobre la superficie de una micela

A_Σ = área superficial total de una micela

n_2^g = número máximo de moléculas de resina que pueden acomodarse en ambas superficies planas del núcleo micelar

4. La ec. 2.46 se resuelve para conocer ΔG_M^∞ .

$$\frac{\Delta G_M^\infty}{RT} = n_2 f(\Theta) - n_1 \ln X_{ai}^{ons} \quad (2.46)$$

5. El valor de X_M es calculado con la ec. 2.39.
6. En este punto se checa el balance de materia con las ecs. 2.40 y 2.41. Si el balance no se cumple se regresa al paso 1 y se calculan nuevos valores de X_{ai} y X_{ri} .
7. Si el valor de X_{ai} es mayor que el valor de X_{ai}^{ons} la fase asfalteno se precipitará y la fracción de asfalteno precipitado se evalúa con la ecuación 2.47.

$$N_a = N_a^\gamma + N_{ai} + \sum_{n_1, n_2}^{\infty} n_1 N_M(n_1, n_2) \quad (2.47)$$

Donde:

N_a^γ = número total de moléculas de asfalteno en el crudo para la fase sólida de asfalteno puro

La ecuación de estado es utilizada para evaluar la fugacidad del asfalteno, y para posteriormente calcular X_{a1}^{ons} con la ecuación 3.34 a cualquier razón de dilución.

$$X_{a1}^{ons}(T, P, ratio) = X_{a1}^{ons}(T, P, ratio = 0) \frac{\phi_{a1}^\beta(T, P, ratio = 0)}{\phi_{a1}^\beta(T, P, ratio)} \quad (2.48)$$

Donde:

ϕ_{a1}^β = coeficiente de fugacidad del asfalteno monomérico en el crudo

T = temperatura (K)

P = presión (atm)

II.3 Métodos empíricos para determinar equilibrio de fases

En esta sección se muestra el desarrollo de ecuaciones empíricas simples, las cuales proporcionan resultados satisfactorios para estimar la EPA por medio de la determinación de la presión onset superior e inferior así como las presiones de saturación. Los modelos empíricos se proponen y se comparan con datos experimentales.

La formación de asfaltenos es un problema de aseguramiento de flujo experimentado por un gran número de compañías petroleras alrededor del mundo. Puede ser causado por consideraciones termodinámicas como cambios de presión y temperatura. También por cambios composicionales durante la producción. Por ejemplo, durante las operaciones de inyección de CO₂ o gas. La irrupción del gas también puede ser causa de esta. La estabilidad de aceites bajo condiciones de yacimiento puede ser estudiada por medio de la

construcción de lo que es llamado envolvente de precipitación de asfaltenos (EPA) descrita anteriormente.

Ha habido un incremento importante en la necesidad de determinar experimentalmente la envolvente de precipitación de asfaltenos (EPA) con el fin de definir la zona segura de operación durante la producción de aceite. Las ecuaciones de estado son generalmente utilizadas para cálculos de EPA; sin embargo, los métodos requieren ajustar algunos datos experimentales PVT (Presión, Volumen, Temperatura) del fluido del yacimiento.

El problema de la precipitación de asfaltenos en los yacimientos se ha estudiado ampliamente en las últimas dos décadas. Se han desarrollado varios modelos para determinar la presión del onset superior de precipitación y el alcance de ésta en todo el sistema de producción. Como se mencionó anteriormente los datos experimentales para obtener la presión onset superior de precipitación a una temperatura dada, son necesarios para afinar el modelo y obtener los parámetros. Aunque a veces no se cuenta con ellos.

Se han hecho varios intentos previos para modelar la precipitación de asfaltenos con diversos grados de éxito. El método coloidal de Leontaritis fue utilizado para calcular las condiciones de floculación de asfaltenos por CO_2 + mezclas de aceite pero a una sola temperatura. Hirschberg et al.(1984), Chung (1992), y Burke et al. (1988) han tratado a los asfaltenos como una fase líquida pura en equilibrio con un solvente utilizando la teoría de solución polimérica de Flory-Huggins. El modelado de la temperatura y la presión dependiendo del depósito de asfaltenos, usando una ecuación de estado para equilibrio vapor-líquido, fue razonablemente exitosa. Chung (1992) también utilizó una teoría enfocada a una solución regular simple para asfaltenos sólidos en equilibrio líquido y fue capaz de ajustar los datos de solubilidad para asfaltenos en varios solventes a condiciones ambientales, pero este método parece poco probable para dar buenos resultados bajo condiciones típicas de yacimiento. Finalmente, Kawanaka et al. (1991) usó una aproximación similar a la de Hirschberg pero con una mezcla continua para la fase de

asfaltenos y obtuvo una buena concordancia con los experimentos de valoración del solvente y un correcto comportamiento cualitativo a presiones de yacimiento.

El modelo de Hirschberg parecía ser un buen punto de partida pero no fue incorporado fácilmente al multi-flash ya que trata separadamente al equilibrio asfalteno-líquido del equilibrio líquido-vapor, lo cual es físicamente irreal. Por consiguiente, la aproximación elegida fue para tratar a los asfaltenos como una fase sólida en equilibrio con el fluido del yacimiento, lo cual fue utilizado con una ecuación de estado. Los cálculos Multi-flash pueden manejar tanto una fase sólida pura como una mezcla de sólidos. Aunque en realidad la precipitación de asfaltenos es una mezcla compleja, dada la escasez de datos experimentales de composiciones de asfaltenos, se decidió tratarlos como una fase sólida de pseudocomponentes puros en los ejemplos investigados hasta la fecha.

La teoría de Flory-Huggins estudia el equilibrio entre asfaltenos y solventes y predice la solubilidad de los asfaltenos en el solvente de acuerdo con la siguiente expresión:

$$\phi_a^L = \phi_a^S \exp \left[\frac{V_a^L}{V^L} - 1 - \frac{V_a^L}{RT} (\delta_a - \delta_L)^2 \right] \quad (2.49)$$

Donde:

ϕ_a^L = fracción volumétrica de asfaltenos en fase líquida

ϕ_a^S = fracción volumétrica de asfaltenos en fase sólida

V_a^L = volumen de asfalteno en la fase líquida

V^L = volumen de la fase líquida

δ_a = parámetro de solubilidad de Hildebrand de asfalteno

δ_L = parámetro de solubilidad de Hildebrand de la fase líquida

La ecuación de estado cúbica, Soave-Redlich Kwong (SRK-EQS), es considerada ya que es comúnmente utilizada por la industria petrolera para predecir comportamiento de fases y las propiedades volumétricas de mezclas de fluidos del yacimiento. Esta ecuación predice la

saturación superior e inferior cuando ésta es ajustada con los datos experimentales de la presión de onset superior de precipitación.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)} \quad (2.50)$$

Donde:

P = presión (atm)

R = constante universal de los gases

T = temperatura (K)

V =volumen

a = primer parámetro en EOS

b = segundo parámetro en EOS

Ante esta situación, se han desarrollado ecuaciones simples obtenidas de correlacionar estadísticamente los valores de la composición de aceites crudos.

Estas ecuaciones se desarrollaron a partir de mediciones experimentales de composición, saturación y presiones de onset superiores de precipitación de asfaltenos, esto tomado de 33 muestras de crudos, principalmente del Medio Oriente, a diferentes temperaturas.

También se utilizaron mediciones de composición, saturación y presiones (onset superiores e inferiores) de diferentes muestras de crudos de la literatura para probar la exactitud de las ecuaciones empíricas. Los resultados también se compararon con predicciones de ecuaciones de estado.

Estos resultados indicaron que el método es exacto, válido, seguro, y elimina la división y caracterización de fracciones pesadas, que es necesaria para las predicciones de las ecuaciones de estado. El método es útil para estimar la EPA de crudos donde los datos experimentales no están disponibles.

Este método podría ser alternativo a las Ecuaciones de Estado (EOS), y para mejorar la capacidad de predicción es necesario contar con más mediciones experimentales.

Capítulo III

REVISIÓN DEL ESTADO DEL ARTE

III.1 Métodos estadísticos para la determinación de la EPA

En un trabajo reciente, Fahim, 2007, propuso dos ecuaciones para el cálculo de la presión de onset superior de precipitación y del punto de burbuja de varios aceites vivos. Para desarrollar estas ecuaciones, Fahim utilizó datos experimentales de EPA de varios aceites vivos de diferentes partes del mundo, principalmente del Medio Oriente, con diferentes cantidades de asfaltenos. Las ecuaciones que desarrolló contienen de 15 a 17 parámetros, los cuales dependen directamente de un sistema de:

- Temperaturas
- Composición del aceite crudo
- Peso molecular
- Grados API del la fracción del heptano plus

Cuando se compararon puntos experimentales de la presión onset superior y punto de burbuja con las correlaciones desarrolladas por Fahim, este mostró un buen resultado. Se ha observado que la EPA tiene un comportamiento lineal por lo que existen trabajos en los que se han modelado ecuaciones para la predicción del comportamiento de precipitación de asfaltenos mediante regresiones lineales, en este caso como existe más de una variable

independiente se modela con una regresión lineal múltiple. Los datos experimentales que se utilizaron para ajustar el modelo se presenta en la Tabla III.1.

Sample no.	Mole% H ₂ S	Mole% N ₂	Mole% CO ₂	Mole% C ₁	Mole% C ₂	Mole% C ₃	Mole% C ₄	Mole% C ₅	Mole% C ₆	Mole% C ₇	γ C ₇₊	MW C ₇₊	Asph. Wt%	Resin Wt%	T. K	Upper press., MPa	Sat. press., MPa	Lower press., MPa
1	0.000	0.000	0.830	40.690	11.630	7.150	3.540	2.860	2.410	30.870	0.930	217.0	1.240	4.6	386	65.0	27.4	14.0
2	0.000	0.570	2.460	36.370	3.470	4.050	1.930	1.570	1.620	47.960	0.959	329.0	15.800	8.3	373	35.6	20.1	12.0
3	0.000	0.970	2.200	27.550	7.430	9.020	6.140	4.160	3.160	41.390	0.856	217.9	1.200	7.3	365	20.1	12.9	9.7
4	0.050	0.090	1.020	42.410	10.780	6.920	4.460	3.290	2.860	28.110	0.853	209.0	0.550	7.3	322	65.5	17.6	8.2
5	0.370	0.090	1.220	23.990	10.140	8.390	5.330	4.390	4.690	42.190	0.874	245.5	0.900	7.0	386	27.4	12.6	6.9
6	0.000	0.800	0.050	51.020	8.090	6.020	3.970	3.210	2.670	24.170	0.875	368.9	4.600	7.6	361	36.4	29.4	26.4
7	0.013	0.070	0.910	43.080	10.690	6.860	4.400	3.230	2.810	27.940	0.846	205.2	0.260	7.4	384	42.7	21.8	12.7
8	0.000	0.480	0.920	43.430	11.020	6.550	4.490	3.530	2.700	26.880	0.865	228.1	1.300	7.0	389	42.9	23.1	13.5
9	0.000	0.480	0.920	43.430	11.020	6.550	4.490	3.530	2.700	26.880	0.865	228.1	1.300	7.0	313	52.0	22.2	12.3
10	0.000	0.480	0.920	43.430	11.020	6.550	4.490	3.530	2.700	26.880	0.865	228.1	1.300	7.0	354	44.0	22.6	13.0
11	0.000	0.480	0.920	43.430	11.020	6.550	4.490	3.530	2.700	26.880	0.865	228.1	1.300	7.0	414	42.0	22.7	13.5
12	0.000	0.510	1.420	6.040	7.000	6.860	4.180	4.160	3.160	66.680	0.902	281.0	7.800	7.5	377	20.8	—	—
13	3.220	0.490	11.370	27.360	9.410	6.700	3.980	3.200	1.980	32.290	0.877	248.8	1.400	10.4	361	37.2	17.0	10.7
14	3.220	0.490	11.370	27.360	9.410	6.700	3.980	3.200	1.980	32.290	0.877	248.8	1.400	10.4	383	27.9	18.4	18.8
15	3.220	0.490	11.370	27.360	9.410	6.700	3.980	3.200	1.980	32.290	0.877	248.8	1.400	10.4	400	25.2	19.7	16.1
16	3.220	0.490	11.370	27.360	9.410	6.700	3.980	3.200	1.980	32.290	0.877	248.8	1.400	10.4	422	26.2	20.8	20.3
17	0.000	0.480	0.920	43.430	11.020	6.550	3.490	3.530	2.700	26.880	0.865	228.1	1.300	18.8	372	46.6	21.9	—
18	0.000	0.480	0.920	43.430	11.020	6.550	3.490	3.530	2.700	26.880	0.865	228.1	1.300	18.8	377	44.8	22.3	—
19	0.000	0.480	0.920	43.430	11.020	6.550	3.490	3.530	2.700	26.880	0.865	228.1	1.300	18.8	383	43.7	22.3	—
20	0.000	0.480	0.920	43.430	11.020	6.550	3.490	3.530	2.700	26.880	0.865	228.1	1.300	18.8	389	42.2	22.4	13.3
21	0.000	0.800	0.050	51.020	8.090	6.020	3.970	3.210	2.670	24.170	0.875	368.9	4.600	13.5	361	36.1	29.0	26.1
22	0.000	0.210	2.560	25.200	7.080	5.560	6.200	4.920	3.940	43.330	0.832	208.7	0.940	4.6	328	26.2	10.8	—
23	0.000	0.210	2.560	25.200	7.080	5.560	6.200	4.920	3.940	43.330	0.832	208.7	0.940	4.6	394	—	8.4	—
24	0.000	0.310	3.020	44.290	6.360	4.880	4.620	3.710	2.890	29.920	0.833	213.1	0.490	6.4	328	33.0	23.4	—
25	0.000	0.310	3.020	44.290	6.360	4.880	4.620	3.710	2.890	29.920	0.833	213.1	0.490	6.4	394	—	20.3	—
26	1.510	0.690	2.000	29.770	14.400	9.460	5.300	3.950	4.020	29.450	0.860	230.3	1.500	2.1	383	26.2	17.2	13.0
27	0.370	0.090	1.220	23.990	10.140	8.390	5.330	4.390	4.690	41.390	0.874	245.5	3.300	2.3	386	27.2	11.8	—
28	0.050	0.090	1.020	42.410	10.780	6.920	4.470	3.290	2.860	28.110	0.852	209.5	0.500	11.3	322	59.9	17.6	9.5
29	0.050	0.090	1.020	42.410	10.780	6.920	4.470	3.290	2.860	28.110	0.852	209.5	0.500	11.3	339	53.5	19.7	8.8
30	0.050	0.090	1.020	42.410	10.780	6.920	4.470	3.290	2.860	28.110	0.852	209.5	0.500	11.3	355	49.6	20.4	9.5
31	0.050	0.090	1.020	42.410	10.780	6.920	4.470	3.290	2.860	28.110	0.852	209.5	0.500	11.3	372	46.8	21.3	10.6
32	0.050	0.090	1.020	42.410	10.780	6.920	4.470	3.290	2.860	28.110	0.852	209.5	0.500	11.3	389	49.1	22.4	10.5
33	0.050	0.090	1.020	42.410	10.780	6.920	4.470	3.290	2.860	28.110	0.852	209.5	0.500	11.3	425	40.5	23.4	11.9

Tabla III.1. Muestras de crudo que se utilizaron para el desarrollo del método (Fahim, 2007).

III.1.1 Fahim, 2007

En el modelo propuesto por Fahim, el peso molecular y la gravedad específica de la fracción del heptano plus son usadas como una variable de entrada que distingue a la fracción plus. La densidad y el peso molecular del total de la fracción plus es importante en el método propuesto porque refleja el contenido del grupo parafina-nafteno-aromático (PNA) en la fracción plus. Una alta densidad indica un alto contenido de componentes aromáticos y una baja densidad indica un alto contenido de parafinas y naftenos. Extendiendo la fracción plus a C₁₀, se puede incrementar la exactitud del método propuesto. Sin embargo, se podría complicar la solución. No hay distinción entre iso-parafinas y n-parafinas por dos razones:

1. Usualmente las concentraciones de estos hidrocarburos son muy pequeñas cuando son comparadas con la fracción de metano y heptano plus.
2. Cuando las iso-parafinas y las n-parafinas son agrupadas como un solo componente los resultados de la simulación indican menor rango en la presión estimada.

Elsharkawy, 2003, utilizó un procedimiento similar para la predicción de presiones de saturación por EOS (Ecuación de Estado).

La función objetivo en este caso es:

$$P = f(H_2S, N_2, CO_2, C_1, C_2, \dots, C_{7+}, MWC_{7+}, asph\%, Resin\%, T) \quad (3.1)$$

Donde P es la presión calculada de la muestra de crudo (onset superior, de saturación y onset inferior), la cual es función de 14 variables. Su objetivo fue minimizar el error promedio relativo (EPR) entre P medida y la presión estimada para todas las muestras medidas experimentalmente en este estudio. El EPR es definido como:

$$EPR = \left(\frac{\sum (P - P_{calc})}{P_{calc}} \right) n \quad (3.2)$$

La regresión múltiple y la minimización del error resultaron en las siguientes ecuaciones empíricas.

Para la presión del onset superior de precipitación de asfaltenos se obtuvo la siguiente ecuación:

$$\begin{aligned}
 P_u^{ons} = & -4.3243H_2S + 2.6047N_2 + 0.6890CO_2 + 0.6503C_1 + 0.9273C_2 + 0.0086C_3 - 3.981C_4 \\
 & -0.5878C_5 + 0.1817C_6 - 0.0811C_{7+} - 0.1305MWC_{7+} + 210.89\gamma C_{7+} + 0.908Asph - 0.2003Resin \\
 & -0.8988T + 0.001T^2 + 12.4148LN(T)
 \end{aligned}
 \tag{3.3}$$

Para la presión de saturación se obtuvo la siguiente ecuación:

$$\begin{aligned}
 P^{sat} = & -1.1107H_2S + 1.5585N_2 + 0.5764CO_2 + 0.469C_1 + 0.0751C_2 + 0.7932C_3 - 0.314C_4 \\
 & -0.303C_5 + 0.763C_6 - 0.0217C_{7+} - 0.0284MWC_{7+} - 20.41\gamma C_{7+} + 0.011Asph - 0.025Resin \\
 & + 0.0296T
 \end{aligned}
 \tag{3.4}$$

Para la presión onset inferior de precipitación de asfaltenos se obtuvo la siguiente ecuación:

$$\begin{aligned}
 P_L^{ons} = & -7.115H_2S + 17.603N_2 - 6.706CO_2 - 4.842C_1 + 8.098C_2 - 11.9316C_3 - 0.600C_4 \\
 & -2.477C_5 - 37.166C_6 + 0.201C_{7+} + 0.569MWC_{7+} - 571.43\gamma C_{7+} - 2.422Asph - 0.052Resin \\
 & -0.333T + 139.32LN(T)
 \end{aligned}
 \tag{3.5}$$

En todas las ecuaciones, P es la presión en MPa, T es la temperatura del yacimiento en K, el análisis composicional de (N_2 , CO_2 , H_2S , C_1 , ..., C_6 , C_{7+}) está en por ciento mol, MWC_{7+} es el peso molecular del heptano plus, y γC_{7+} es la densidad específica de la fracción del heptano plus, $Asph\%$ y $Resin\%$ es el por ciento peso de asfalteno y resina en el crudo, respectivamente. Es importante que la suma del por ciento mol de todos los componentes que forman el hidrocarburo debe ser igual al 100%. El grado de ajuste de estas ecuaciones se muestra en la Fig. III.1.

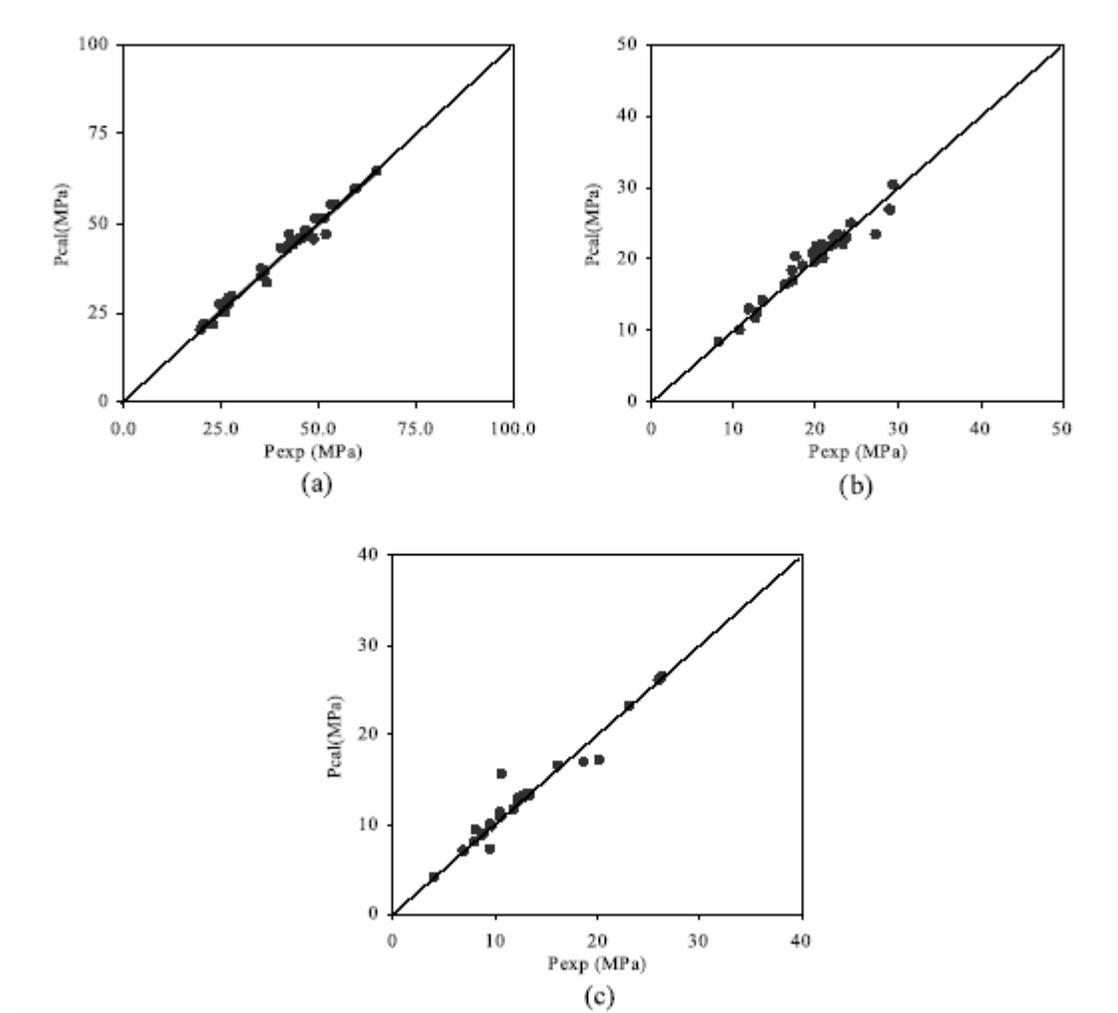


Figura III.1. Comparación de la presión experimental y la calculada de las ecuaciones empíricas: (a) presión superior, (b) presión de saturación, (c) presión inferior.

III.1.2 del Río, et. al., 2009

Del Río, et. al., desarrollaron unas ecuaciones estadísticas para la determinación de la presión onset superior y la presión de saturación, utilizando la técnica de regresión lineal multivariable. Los parámetros que intervienen en las ecuaciones propuestas son la composición del crudo vivo y el análisis SARA de cada muestra. Del Río, et. al., observaron que existe una relación lineal en el comportamiento de la precipitación de asfaltenos, por lo que con datos experimentales de 11 crudos de México, se graficaron las envolventes de precipitación de cada una de las muestras y se linealizó cada curva de presión onset superior de formación de asfaltenos y presión de saturación. Se observó una tendencia similar en todas las curvas donde la pendiente es la misma para cada una de ellas. El trabajo propuesto aquí se basa en este desarrollo.

Capítulo IV

DESARROLLO DEL MODELO

En este capítulo se presenta el desarrollo del modelo propuesto en esta tesis, en el cual se propone un juego de ecuaciones algebraicas para predecir la presión del onset superior de precipitación de asfaltenos y la presión del punto de burbuja como función del contenido de asfaltenos de los fluidos del yacimiento, en un amplio rango de temperaturas. Los datos de laboratorio de 11 aceites de México y otros 12 aceites vivos principalmente del Medio Oriente, se encontró una correlación de estos datos con la temperatura. Se utilizó un método de regresión de mínimos cuadrados modificado para el desarrollo de dos versiones de las ecuaciones propuestas. En una versión, se requiere de un solo punto presión/temperatura para predecir toda la curva de la presión del onset superior y el punto de burbuja a cualquier temperatura. Para aceites que no tienen ningún dato experimental disponible, una segunda versión de las expresiones propuestas emplean datos estándares cromatográficos del fluido del yacimiento.

El desarrollo de las ecuaciones es simple y se pueden utilizar para proveer una predicción razonable de la presión onset superior de precipitación y la del punto de burbuja de crudos asfálticos vivos en casos donde los datos de laboratorio son escasos.

Básicamente, en este trabajo se utilizan las ideas generales de Fahim de desarrollar un juego de ecuaciones simples para predecir el comportamiento de las presiones de precipitación y la del punto de burbuja de una variedad de fluidos del yacimiento, utilizando el número mínimo de datos experimentales. El análisis comienza con un estudio

de la topología del comportamiento de las presiones del onset superior de precipitación y del punto de burbuja de varios aceites crudos a diferentes temperaturas. Se encontró una correlación general de estas variables, la cual prueba su validez con datos de 11 crudos de México y los 12 estudiados por Fahim. Para esta correlación, se proponen dos diferentes versiones de las ecuaciones propuestas.

IV.1 Desarrollo de las ecuaciones estadísticas

En la Tabla IV.1 se muestran los datos experimentales de las presiones del onset superiores de precipitación y en el punto de burbuja de 11 aceites vivos producidos en diferentes regiones de México. Estos datos fueron medidos en años pasados en el laboratorio de termodinámica de altas presiones del Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) en la Cd. De México, usando un conjunto extendido de experimentos PVT. A continuación, solo se presenta una breve explicación de estas pruebas. En un experimento típico, los datos de ambos, la presión del onset superior de precipitación y la presión del punto de burbuja, son medidos con un experimento de expansión a composición constante (ECC), utilizando una celda PVT con temperatura controlada, equipada con un sistema de detección de sólidos. El sistema de detección consiste en una fuente de luz láser, y dos sensores de fibra óptica (fuente y detector). La celda mide la abrupta declinación de la transmitancia de la luz cuando el experimento ECC es llevado a cabo.

Empezando por suponer las condiciones del yacimiento, la primera declinación de la transmitancia de la luz mide la presión del onset superior de precipitación. Además la expansión de las presiones bajas muestra un segundo decremento en la luz la cual indica la presión del punto de burbuja. Las mediciones repetidas a temperaturas bajas permite el rastreo completo de las fronteras de la presión del onset superior de precipitación y las del punto de burbuja de la EDA. En los estudios de aseguramiento de flujo, cuando estas presiones son comparadas con la afluencia del yacimiento y los patrones de flujo multifásico en el pozo, ayudan a determinar cómo pueden ocurrir las precipitaciones, tanto en el yacimiento como en la tubería de producción del pozo.

Conjunto de datos experimentales

Datos de depósito de asfaltos								
de crudos de México								
POZO 1			POZO 2			POZO 3		
Temp [K]	Pbp[MPa]	Pupp[MPa]	Temp [K]	Pbp[MPa]	Pupp[MPa]	Temp [K]	Pbp[MPa]	Pupp[MPa]
308.15	4.83		333.15	15.51		348.15	14.48	38.61
333.15	5.45		358.15	17.37		363.15	16.55	37.92
358.15	6.76		383.15	18.55		393.15	17.93	35.85
383.15	8.45					413.15	19.31	35.58
POZO 4			POZO 5			POZO 6		
Temp [K]	Pbp[MPa]	Pupp[MPa]	Temp [K]	Pbp[MPa]	Pupp[MPa]	Temp [K]	Pbp[MPa]	Pupp[MPa]
333.15	21.51		353.15	27.23	42.06	313.15	10.34	38.75
343.15	22.27	45.51	373.15	27.92	37.92	353.15	13.79	36.54
353.15	23.34	43.44	393.15	28.41		373.15	15.17	35.85
373.115	24.48	40.68	418.15	31.72		403.15	17.24	33.78
393.15	25.51	39.3				433.15	17.93	31.72
413.15	26.54	38.61						
433.15	26.54	37.92						
POZO 7			POZO 8			POZO 9		
Temp [K]	Pbp[MPa]	Pupp[MPa]	Temp [K]	Pbp[MPa]	Pupp[MPa]	Temp [K]	Pbp[MPa]	Pupp[MPa]
303.15	10.49	91.070	303.15	10.82	79.340	303.15	10.53	
345.15	12.83		345.15	13.24	59.610	345.15	12.74	81.63
387.15	15.13	44.260	387.15	15.5	59.180	387.15	15.14	66.80
428.15	16.85	35.010	428.15	17.33	58.750	428.15	16.96	61.20
POZO 10			POZO 11					
Temp [K]	Pbp[MPa]	Pupp[MPa]	Temp [K]	Pbp[MPa]	Pupp[MPa]			
333.15	16.69	37.23	313.15		54.72			
353.15	17.93	35.71	348.15		47.59			
373.15	19.31	33.09	393.15		44.62			
393.15	20.68	32.41	426.15		41.36			
413.15	21.37	31.72						

Tabla IV.1. Datos experimentales de la presión del onset superior de depositación y en el punto de burbuja de 11 crudos de México

A partir de estos datos, se realizó un análisis de correlación. De varias formas funcionales, se encontró que si la relación T / P^{upp} de cada aceite es graficada como función de la temperatura, se obtiene un conjunto de líneas casi rectas de la forma general

$$\frac{T}{P^{upp}} = f^{upp}(C_{upp}) + B^{upp} T \quad (4.1)$$

En la ecuación 4.1, B^{upp} es la pendiente común para todas las líneas rectas, mientras que $f^{upp}(C_{upp})$ es una intersección particular, que será función de la composición del aceite, después C_{upp} . En la práctica B^{upp} y los valores individuales de $f^{upp}(C_{upp})$ para cada crudo son calculados por una regresión de mínimos cuadrados. El procedimiento se presenta en el anexo I (ecuaciones A15-A16). Entonces, si se grafican los valores experimentales de

$T / P^{upp} - f^{upp}(C_{upp})$ vs. T para los 11 crudos Mexicanos y los 12 estudiados por Fahim, se presenta un comportamiento lineal. Como resultado, uno puede resolver la ecuación 4.1 para $P^{upp}(T)$, obteniéndose la ecuación:

$$P^{upp}(T) = \frac{T}{f^{upp}(C_{upp}) + B^{upp}T} \quad (4.2)$$

Dado que B^{upp} es una constante, se puede correlacionar $f^{upp}(C_{upp})$ con la composición del aceite a través del siguiente vector de composición:

$$C_{upp} = (x_{H_2S}, x_{N_2}, x_{CO_2}, x_{C_{1-4}}, t_{sat}, t_{arom}, t_{res}, t_{asph}) \quad (4.3)$$

Donde $x_{H_2S}, x_{N_2}, x_{CO_2}$ y $x_{C_{1-4}}$ son los porcentajes mol de los gases ligeros H_2S , N_2 y CO_2 , respectivamente. $x_{C_{1-4}}$ son los porcentajes mol de los hidrocarburos ligeros (agrupados) del C_1 (metano) al C_4 (iso y n-butano), y $t_{sat}, t_{arom}, t_{res}$ y t_{asph} son los porcentajes en peso de los saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos a condiciones de tanque de almacenamiento, tal y como es reportado en un análisis SARA típico.

Aplicando una serie de Taylor de primer grado para la función $f^{upp}(C_{upp})$ alrededor de $C_{upp} = 0$ se obtiene:

$$f^{upp}(C_{upp}) = f^{upp}(0) + \Delta f^{upp}(0)C_{upp} \quad (4.4)$$

Dado que un componente nulo de C_{upp} en la ecuación 4.3 no contribuye al valor de $f^{upp}(C_{upp})$, se puede hacer:

$$f^{upp}(0) = 0 \quad (4.5)$$

Dado que $\Delta f^{upp}(0) = 0$ es un vector de la forma:

$$\Delta f^{upp}(0) = (f_{H_2}^{upp}, f_{N_2}^{upp}, f_{CO_2}^{upp}, f_{C_{1-4}}^{upp}, f_{sat}^{upp}, f_{arom}^{upp}, f_{res}^{upp}, f_{asp}^{upp}) \quad (4.6)$$

Entonces la función $f^{upp}(C_{upp})$ puede ser escrita en la forma siguiente:

$$f^{upp}(C_{upp}) = f_{H_2}^{upp} x_{H_2} + f_{N_2}^{upp} x_{N_2} + f_{CO_2}^{upp} x_{CO_2} + f_{C_{1-4}}^{upp} x_{C_{1-4}} + f_{sat}^{upp} t_{sat} + f_{arom}^{upp} t_{arom} + f_{res}^{upp} t_{res} + f_{asp}^{upp} t_{asp} \quad (4.7)$$

En la ecuación 4.7 se propone que el vector $f^{upp}(C_{upp})$ depende únicamente de la composición del fluido del yacimiento tomando en cuenta las fracciones pesadas de este. Nótese que, para la ecuación 4.7 se requieren los datos composicionales tanto a condiciones del yacimiento como a las del tanque de almacenamiento, comúnmente obtenidos a través de pruebas cromatográficas estándares gas/líquido a altas temperaturas. Esta ecuación se retomará posteriormente.

Analizando los datos del punto de burbuja mostrados en la Tabla 4.1, se llevo a cabo un procedimiento similar al que se siguió para la ecuación 4.2. Primero, se graficaron las presiones en el punto de burbuja respecto a un sistema de temperaturas y se encontró que al igual que las presiones del onset superior de precipitación, las curvas presentan una tendencia similar al de las líneas paralelas, por lo que fue posible proponer un valor de la pendiente común B^{bp} para todo el conjunto. Por lo tanto, todas las curvas pueden ser representadas por una expresión general de la forma:

$$p^{bp} = f^{bp}(C_{bp}) + B^{bp}T \quad (4.8)$$

La función $f^{bp}(C_{bp})$ en la ecuación 4.8 depende del aceite en consideración. Similarmente a las ecuaciones 4.1-4.7, se calculó un valor común para B^{bp} a partir de la ecuación A15 del anexo I. Ésta pendiente y los puntos de burbuja experimentales, se calcularon como valores individuales de la intersección $f^{bp}(C_{bp})$ para cada crudo, utilizando la ecuación A16 (ver

anexo I). Finalmente, $f^{bp}(C_{bp})$ se escribió en términos de la ecuación 4.8 dando como resultado la siguiente expresión dependiente de la composición:

$$f^{bp}(C_{bp}) = f_{H_2}^{bp} x_{H_2} + f_{N_2}^{bp} x_{N_2} + f_{CO_2}^{bp} x_{CO_2} + f_{sat}^{bp} t_{sat} + f_{arom}^{bp} t_{arom} + f_{res}^{bp} t_{res} + f_{asp}^{bp} t_{asp} \quad (4.9)$$

La ecuación 4.9 describe la dependencia de la composición de $f^{bp}(C_{bp})$ para aceites vivos con contenido de asfaltenos. En esta ecuación el contenido de gas C_1 hasta C_4 de los fluidos del yacimiento es mínimo y provee una pequeña contribución en las propiedades estadísticas, para hacer los cálculos simples, este contenido de gas se desprecia.

Capítulo V

APLICACIÓN DEL MODELO

V.1 Datos experimentales

Para comprobar la eficiencia del modelo propuesto, se utilizaron datos experimentales de 11 crudos diferentes mexicanos pertenecientes a diferentes regiones geográficas. Estos incluyen a aceites pesados de la región marina y aceites ligeros del sur del país.

En la tabla V.1 se muestran las composiciones de dichos aceites, incluyendo la fracción SARA. Dichos valores se utilizaron para la aplicación de este modelo.

	H2S %mol	N2 %mol	CO2 %mol	C1C4 %mol	Asph. Wt%	Resin. Wt%	Sat. Wt%	Arom. Wt%
POZOS								
1	0	0.4	1.4	47.34	4.06	14.3	31.5	49.49
2	0	0.75	1.72	46.75	3.04	14.06	36.12	45.78
3	5.39	0.91	1.57	50.35	3.08	13.36	54.67	28.89
4	0.35	0.28	6.7	44.87	14.83	14.33	33.63	37.21
5	5.25	1.15	1.48	49.76	0.73	9.41	59.28	30.58
6	0.08	0.66	1.03	45.99	3.1	9.74	43.87	43.29
7	0.02	0.71	1.05	59.77	2.72	17.3	46.89	33.07
8	0.12	0.7	1.2	56.51	2.86	14.9	44.65	34.55
9	0.02	0.63	1.05	59.2	1.43	17.74	46.48	34.34
10	1.44	0.47	1.59	61.83	4.21	11.42	55.14	30.73
11	1.14	0.83	0	66.04	0.52	6.32	60.53	32.63

Tabla V.1 Composición de 11 crudos vivos de México utilizados en el ajuste de las ecuaciones propuestas.

De las 11 muestras de crudo vivo de diferentes regiones de México descritas en el capítulo anterior se obtuvieron los datos experimentales necesarios para la aplicación del modelo, los cuales son los siguientes:

- Envoltente de Precipitación de Asfaltenos.
- Análisis SARA (% Saturados, Asfaltenos, Resinas y Aromáticos).
- Análisis cromatográfico y composicional.
- Estudio PVT

Con esta información, se hicieron los cálculos para el ajuste y predicción de la EPA con las ecuaciones propuestas en el desarrollo del modelo.

V.2 Aplicación del modelo a los datos experimentales

Se programaron las ecuaciones mostradas en el anexo I, para las cuales se utilizó una regresión lineal multivariable. Con esta información de las muestras en estudio, se calcularon los coeficientes correspondientes para obtener la función $f^{upp}(C_{upp})$, la cual depende de la composición de la muestra tomando en cuenta las fracciones C_1 - C_4 , y de dichos coeficientes calculados. De igual forma pero ahora sin tomar en cuenta las composiciones de las fracciones C_1 - C_4 , se calcularon los coeficientes de los cuales depende $f^{bp}(C_{bp})$. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla V.2.

Coeficientes de la ecuación de la presión superior		Coeficientes de la ecuación de la presión en el punto de burbuja	
B^{upp} (K MPa ⁻¹)	0.047408719	B^{bp} (K MPa ⁻¹)	0.057778821
$f_{H_2}^{upp}$ (K MPa ⁻¹)	-3.364315662	$f_{H_2}^{bp}$ (K MPa ⁻¹)	-1.0265795
$f_{N_2}^{upp}$ (K MPa ⁻¹)	0.590476022	$f_{N_2}^{bp}$ (K MPa ⁻¹)	-2.708388597
$f_{CO_2}^{upp}$ (K MPa ⁻¹)	-3.337934227	$f_{CO_2}^{bp}$ (K MPa ⁻¹)	8.593888235
$f_{C_{1-4}}^{upp}$ (K MPa ⁻¹)	-1.125509198	f_{sat}^{bp} (K MPa ⁻¹)	0.308387207
f_{sat}^{upp} (K MPa ⁻¹)	1.325877421	f_{arom}^{bp} (K MPa ⁻¹)	-0.143981998
f_{arom}^{upp} (K MPa ⁻¹)	-0.515158363	f_{res}^{bp} (K MPa ⁻¹)	-0.998941672
f_{res}^{upp} (K MPa ⁻¹)	0.576495619	f_{asp}^{bp} (K MPa ⁻¹)	-2.98440823
f_{asp}^{upp} (K MPa ⁻¹)	2.118534736		

Tabla V.2. Coeficientes de las ecuaciones de la presión del onset superior y en el punto de burbuja obtenidos de la regresión lineal.

Teniendo estos coeficientes, se efectúa el cálculo de $f^{upp}(C_{upp})$ y $f^{bp}(C_{bp})$ con las ecuaciones 4.7 y 4.9, respectivamente. Estas representan los factores necesarios para obtener la EPA de las 11 muestras de crudo mexicano. Estos coeficientes varían con cada muestra ya que dependen de la composición de cada una de ellas, dichos factores se presentan en la Tabla V.3.

ERJ-POZOS	$f^{upp}(C_{upp})$	$f^{bp}(C_{bp})$
1	-24.60343319	-12.86494729
2	-19.06332827	-5.820074563
3	-7.676411138	-4.343442001
4	-8.778666895	2.901282958
5	-8.11326524	6.514330317
6	-7.032109413	-4.703349273
7	-9.554670144	-8.620394696
8	-11.54793104	-6.331123365
9	-12.63748058	-5.30266722
10	-6.68396425	-0.479303574
11	-9.483018909	2.685078233

Tabla V.3. Factores dependientes de la composición obtenidos de las ecuaciones 4.7 y 4.9.

Ahora bien, el siguiente paso fue el de graficar las presiones del onset superior de precipitación de asfaltenos medidas experimentalmente para 9 de los 11 mostrados en la Tabla IV.1 (pozos 3-11), como función de la temperatura. La Figura V.1 muestra el comportamiento de estas presiones.

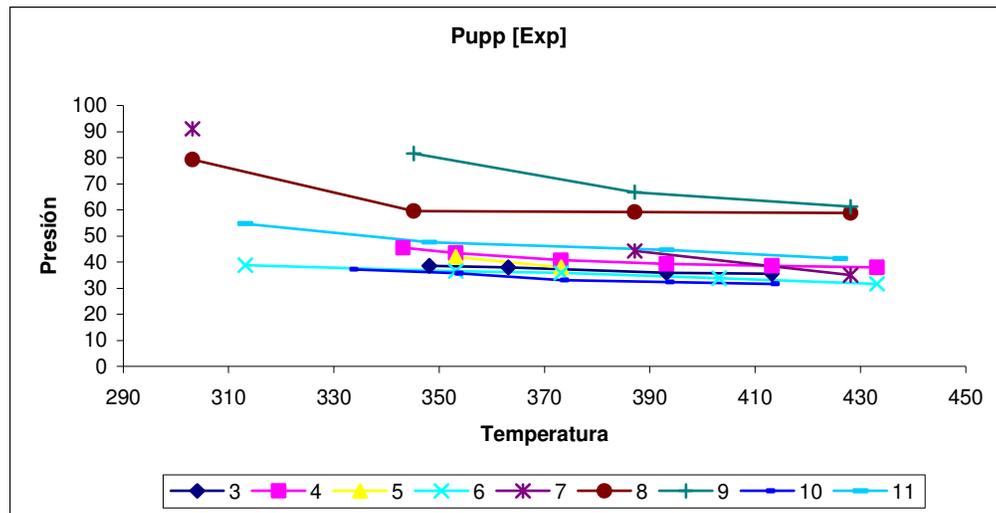


Figura V.1. Comportamiento de las presiones superiores de depósito de asfaltenos de 9 muestras de crudos vivos de México vs Temperatura.

Cuando se relacionan la temperatura y la presión del onset superior de precipitación de asfaltenos (T / P^{upp}) de cada aceite y estas son graficadas como función de la temperatura, se obtiene un conjunto de líneas casi rectas de la forma general, en este caso la ecuación 4.1 describe el comportamiento de dichas líneas. Las curvas se muestran en la Figura V.2.

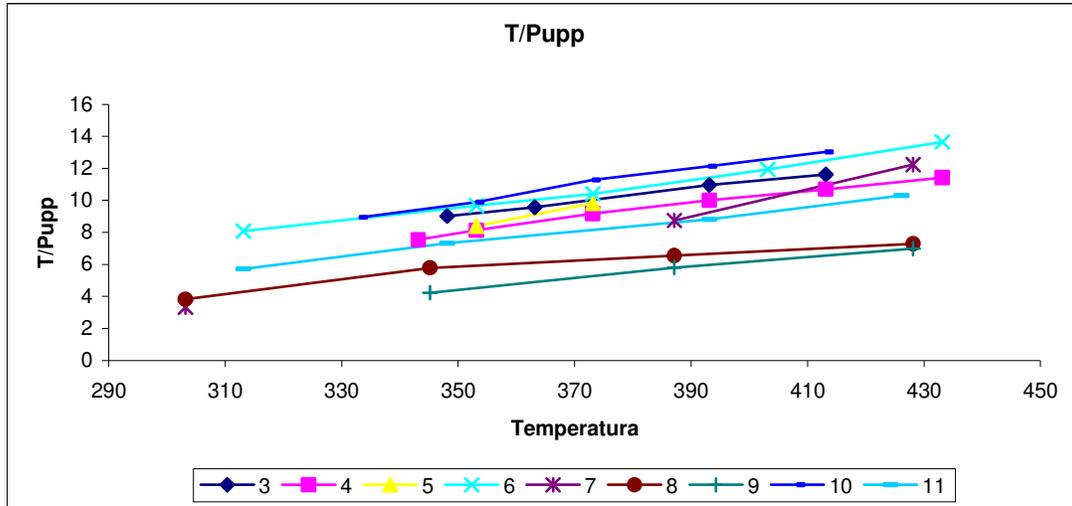


Figura V.2. Comportamiento de la relación T / P^{upp} vs Temperatura.

Finalmente, el término descrito anteriormente T / P^{upp} se relaciona con los coeficientes obtenidos de la Tabla V.2, y se observa que los datos de los 11 sistemas de fluido de yacimiento presentan un comportamiento lineal por lo que existe una pendiente común para todo el conjunto de datos experimentales, mediante un ajuste de mínimos cuadrados se calcula B^{upp} .

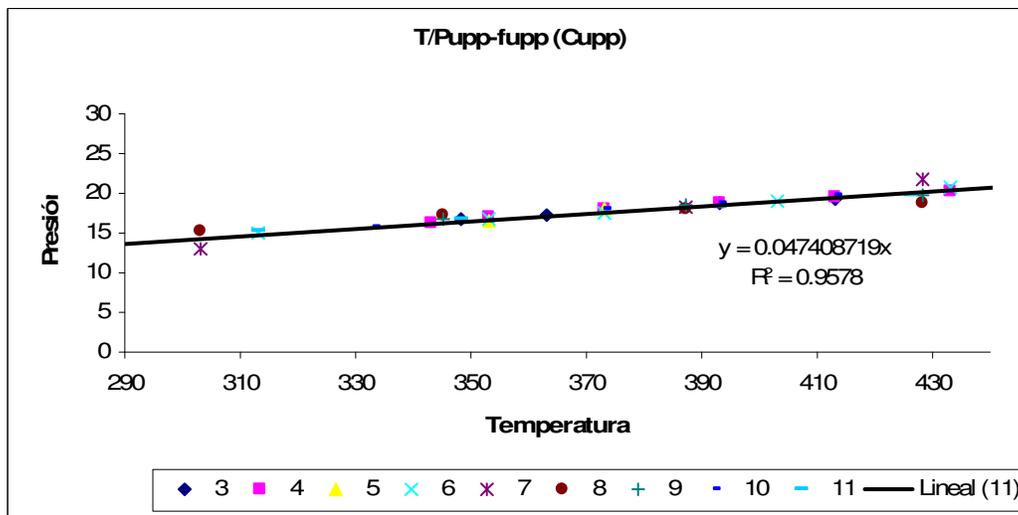


Figura V.3. Pendiente del conjunto de los datos experimentales linealizados para la presión superior de depósito de asfaltenos de 9 crudos de México.

Para el conjunto de datos del punto de burbuja se siguió un procedimiento similar al de la presión de onset superior. Primero, se notó que la grafica de la figura V.4 tiene una tendencia similar al de las líneas paralelas de la figura V.1, por lo que es posible encontrar una pendiente común B^{bp} para todo el conjunto (ver figura V.4). Por lo tanto, todas las curvas de la Figura V.5 pueden ser representadas por una expresión general, es decir la ecuación 4.8.

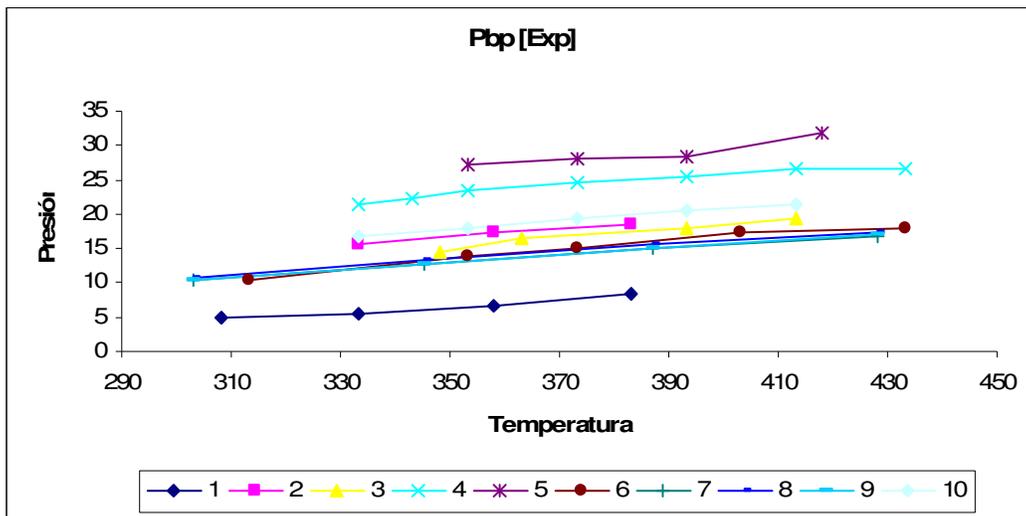


Figura V.4. Comportamiento de las presiones de saturación de 10 muestras de crudos vivos de México vs Temperatura.

Siguiendo el mismo procedimiento que se manejó para encontrar la pendiente común de las curvas de la presión de onset superior de precipitación, se obtiene la pendiente para la ecuación que describe el comportamiento de la presión en el punto de burbuja. Como se puede observar en la Figura V.5, el conjunto de datos experimentales presentan un comportamiento similar al de la presión de onset superior que al ser ajustados a una recta nos arroja la pendiente que se utiliza en la ecuación de la presión de saturación.

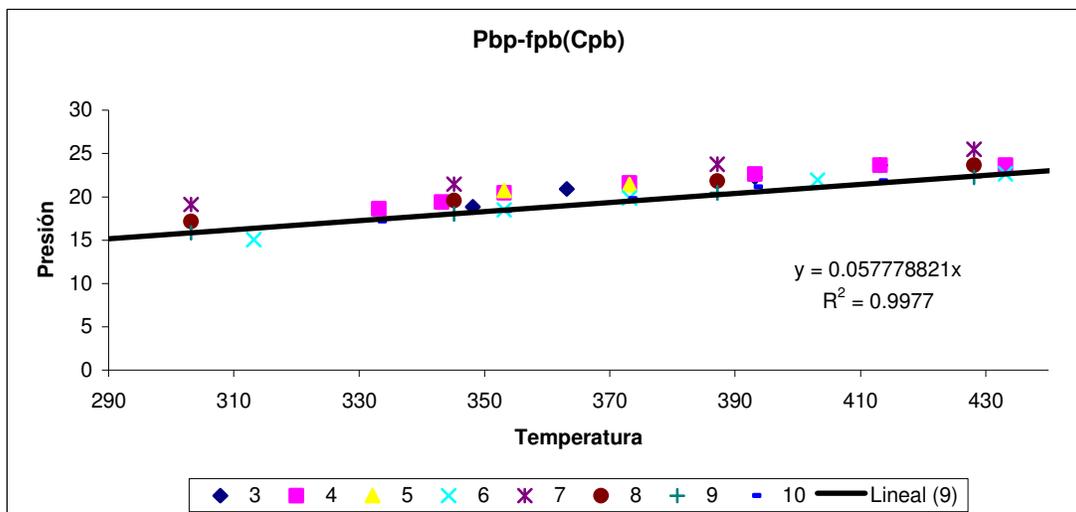


Figura V.5. Pendiente del conjunto de los datos experimentales linealizados para la presión de saturación de 10 crudos vivos de México.

Las ecuaciones estadísticas de Del Río et. al. están basadas en la pendiente de ambas curvas (presión del onset superior y presión de saturación) y los coeficientes que dependen de la composición del crudo. Como se presentó en este capítulo, la aplicación del modelo resultó satisfactoria y con muy buenos resultados discutidos en el siguiente capítulo.

Capítulo VI

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

VI.1 Resultados

A continuación se presentan, analizan y discuten los resultados obtenidos con el modelo propuesto, aplicado a los crudos vivos en estudio. Se compararán con los datos experimentales y se determinará la exactitud y confiabilidad de las ecuaciones propuestas.

En la Figura V.4 se pueden observar los datos de presiones en el punto de burbuja de varios aceites vivos de México como función de la temperatura. Estos datos fueron linealizados y se les aplicó el procedimiento de mínimos cuadrados modificado descrito en el Anexo I. La Tabla V.2 muestra los valores resultantes de las pendientes comunes y los coeficientes de correlación para la intercepción de cada crudo.

La Tabla V.1 muestra el análisis de la composición SARA para cada aceite vivo, la cual fue utilizada para correlacionar los parámetros $f^{upp}(C_{upp})$ y $f^{bp}(C_{bp})$ en las ecuaciones 4.2 y 4.8, respectivamente. En la Tabla V.2 se presentan los valores finales de los coeficientes de la ecuación, junto con los valores generales de las pendientes B^{upp} y B^{bp} . En el proceso de regresión lineal multivariable, se notó que los valores de los coeficientes cambian ligeramente (particularmente $f^{upp}(C_{upp})$), cuando los datos de un aceite son arbitrariamente retirados del conjunto de datos, tal y como se muestra más adelante en la Tabla VI.2 al

retirar los datos de la muestra del pozo 3 de la regresión lineal para medir la capacidad de predicción del método.

Para comparar los valores que se determinaron experimentalmente con los datos calculados por el método, se realiza el cálculo de la Desviación Absoluta Promedio para cada pozo, la cual se define de la siguiente manera

$$DAP = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |(P_i)_{calc} - (P_i)_{exp}| \quad (6.1)$$

Donde n es el total del conjunto de los datos experimentales y $(P_i)_{calc}$ y $(P_i)_{exp}$ son las presiones calculadas y las presiones experimentales a diferentes temperaturas, respectivamente. La Tabla VI.1 muestra las DAP calculadas para cada pozo. En promedio se obtuvo una DAP de 2.42 MPa y 1.44 MPa para P^{upp} y P^{bp} , respectivamente.

Pozo	DEA	
	P^{bp}	P^{upp}
1	0.92	
2	3.98	
3	1.30	0.31
4	1.41	0.61
5	1.93	0.29
6	0.29	0.32
7	3.05	7.33
8	1.16	8.17
9	0.25	3.36
10	0.10	0.31
11		1.08

Tabla VI.1 Desviaciones Absolutas Promedio, DAP, para cada uno de los pozos en estudio.

Como se puede ver, los pozos 7 y 8 resultan con una estimación de menor precisión, esto probablemente se deba a que los datos medidos experimentalmente no son lo suficientemente confiables y provoca un error en el método. Se ha visto que es extremadamente sensible a los datos introducidos, especialmente a la composición. Si los resultados obtenidos de los pozos 7 y 8 se eliminan del promedio calculado anteriormente,

la DAP que resulta se mejora a valores de 0.90 MPa y 1.27 MPa para P^{upp} y P^{bp} , respectivamente.

Para probar la capacidad predictiva de las ecuaciones propuestas en este trabajo, los datos del pozo 3 se excluyeron de la regresión, y solo se utilizaron los datos de los pozos 4-11 para calcular los parámetros. La Tabla VI.2. muestra los valores obtenidos de esta reducción del conjunto de datos.

Coeficientes de la ecuación de la presión superior		Coeficientes de la ecuación de la presión en el punto de burbuja	
$f_{H_2}^{upp}$ (K MPa ⁻¹)	-3.097711245	$f_{H_2}^{bp}$ (K MPa ⁻¹)	-0.402390827
$f_{N_2}^{upp}$ (K MPa ⁻¹)	0.331878047	$f_{N_2}^{bp}$ (K MPa ⁻¹)	-1.293380632
$f_{CO_2}^{upp}$ (K MPa ⁻¹)	-3.513640644	$f_{CO_2}^{bp}$ (K MPa ⁻¹)	7.023442146
$f_{C_{1-4}}^{upp}$ (K MPa ⁻¹)	-1.082965758	f_{sat}^{bp} (K MPa ⁻¹)	0.252896906
f_{sat}^{upp} (K MPa ⁻¹)	1.266176029	f_{arom}^{bp} (K MPa ⁻¹)	-0.166046852
f_{arom}^{upp} (K MPa ⁻¹)	-0.491411945	f_{res}^{bp} (K MPa ⁻¹)	-0.850632386
f_{res}^{upp} (K MPa ⁻¹)	0.559401266	f_{asp}^{bp} (K MPa ⁻¹)	-2.98440823
f_{asp}^{upp} (K MPa ⁻¹)	2.159488891		

Tabla VI.2. Coeficientes de la ecuación de la presión superior de depósito y la presión en el punto de burbuja, como resultado de excluir los datos del pozo 3.

Los datos obtenidos de la predicción y el ajuste, comparados con los valores experimentales se presentan en la Figura VI.1, es, en general, muy bueno. Considerando que para la predicción se utilizó un número menor de puntos experimentales en la regresión. Estos resultados demuestran la capacidad predictiva de las ecuaciones propuestas para aceites que no están considerados en la base de datos.

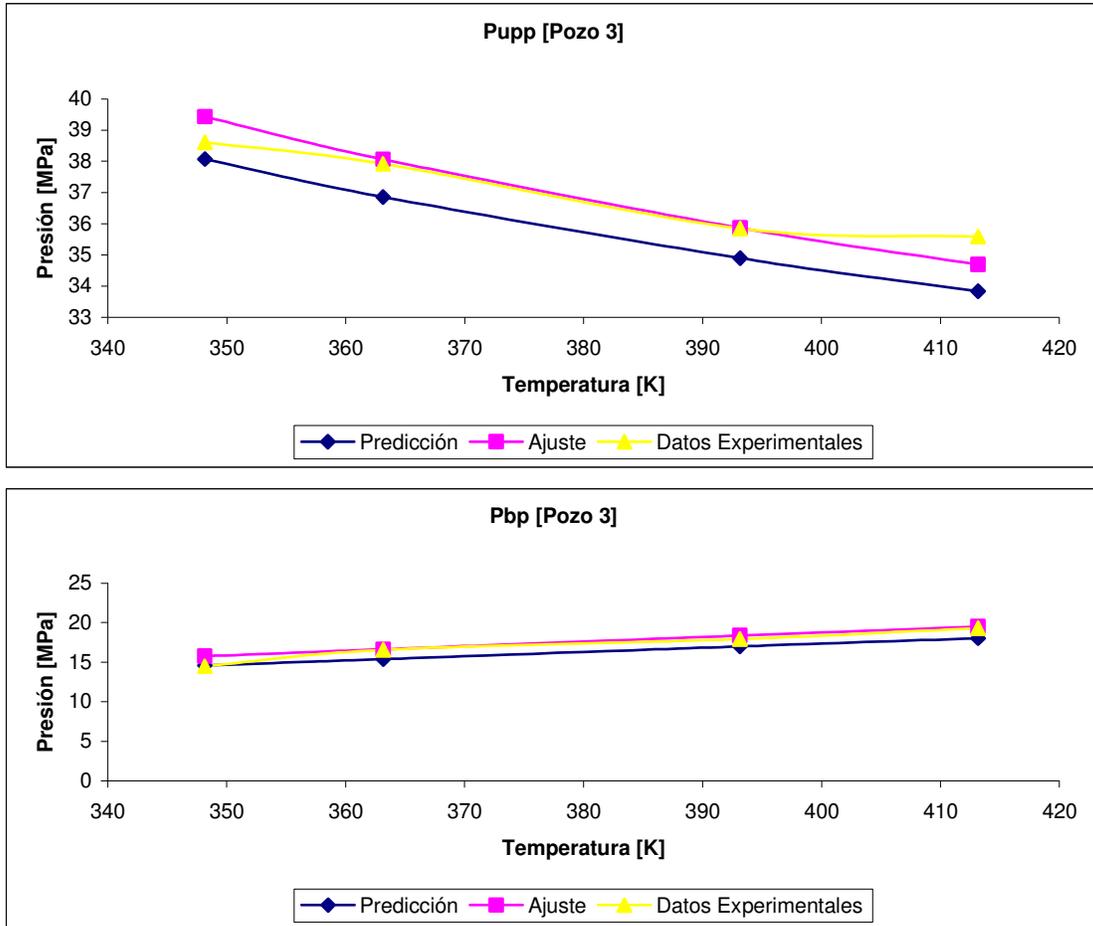


Figura VI.1. Comparación entre las EDA medidas experimentalmente, el ajuste utilizando todos los conjuntos de datos en la regresión y la predicción excluyendo los datos del pozo en estudio (3), para la presión del onset superior de deposición y la presión en el punto de burbuja.

VI.2 Discusión

En las 3 páginas siguientes, las Figuras VI.2(a-c), representan gráficamente el ajuste de las EPA de 9 aceites vivos en estudio en comparación con los datos medidos experimentalmente. Se puede observar que dicho ajuste es remarcablemente preciso, ya que el margen de error es muy pequeño, de nuevo se observa que los datos arrojados de los pozos 7 y 8 no son tan exactos. Esto podría deberse a que existen algunos datos experimentales medidos con alta incertidumbre.

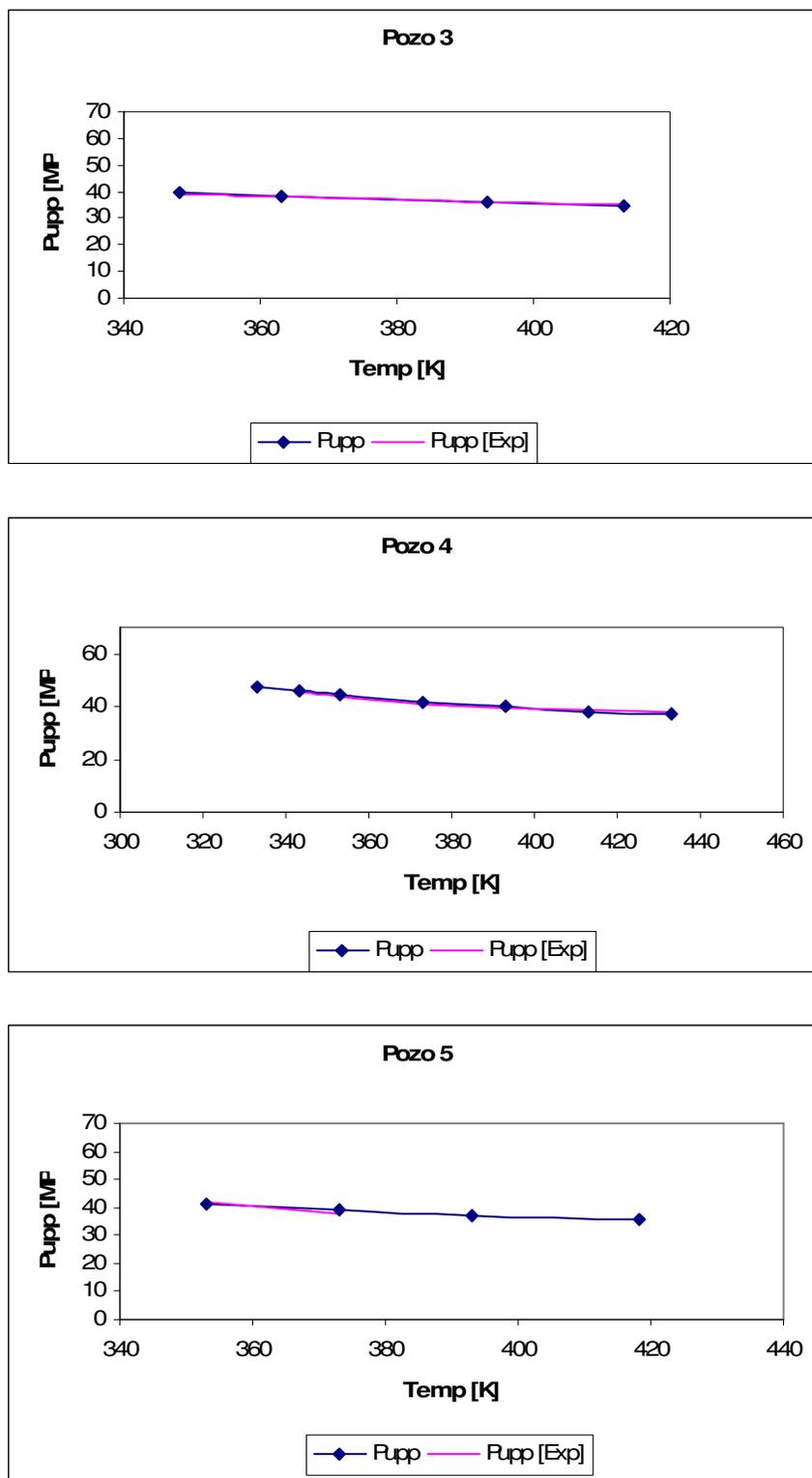


Figura VI.2a. Precisión en el ajuste de las EPA calculadas con las ecuaciones desarrolladas, comparadas con datos experimentales de las muestras de crudo vivo de los pozos 3-5.

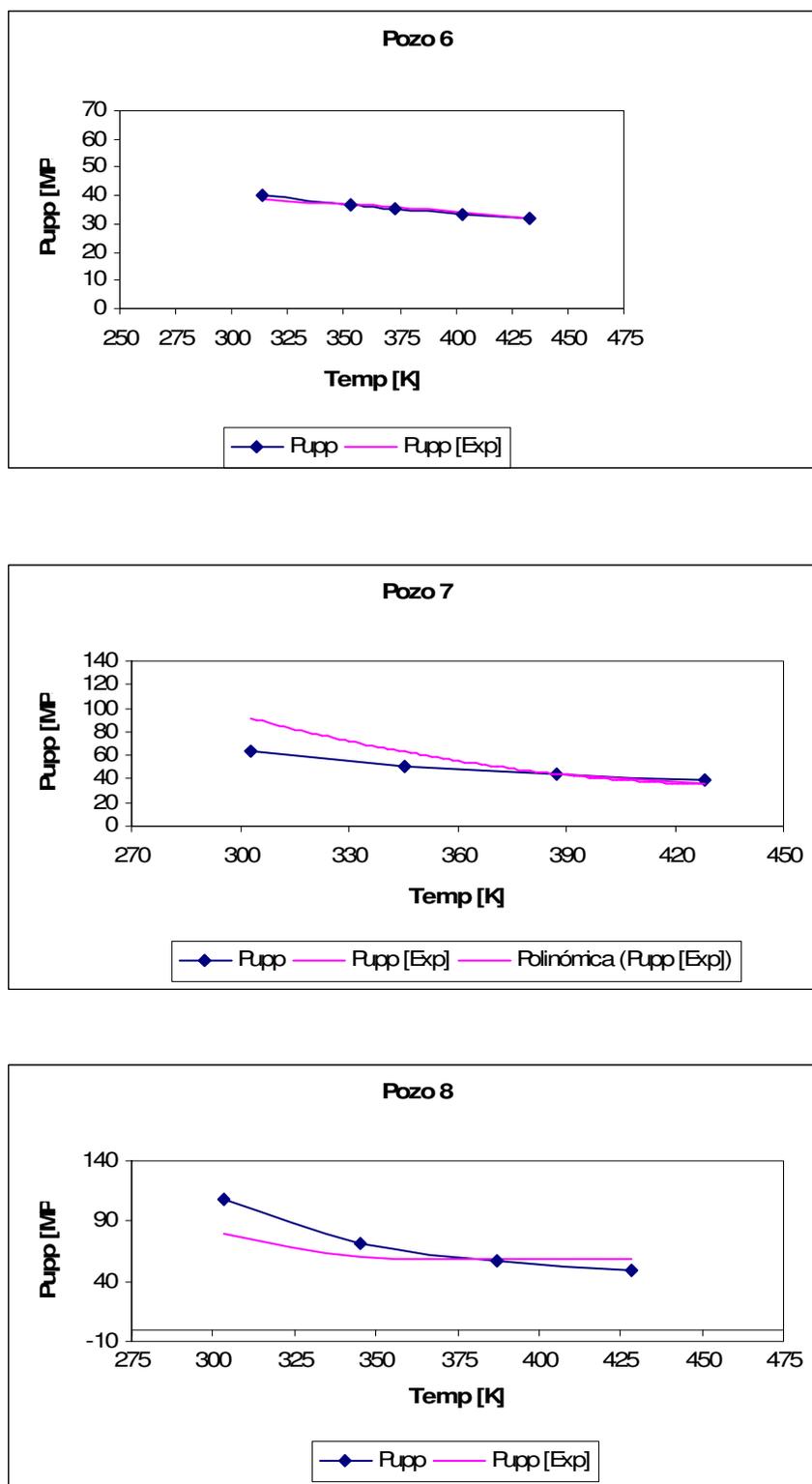


Figura VI.2b. Precisión en el ajuste de las EPA calculadas con las ecuaciones desarrolladas, comparadas con datos experimentales de las muestras de crudo vivo de los pozos 6-8.

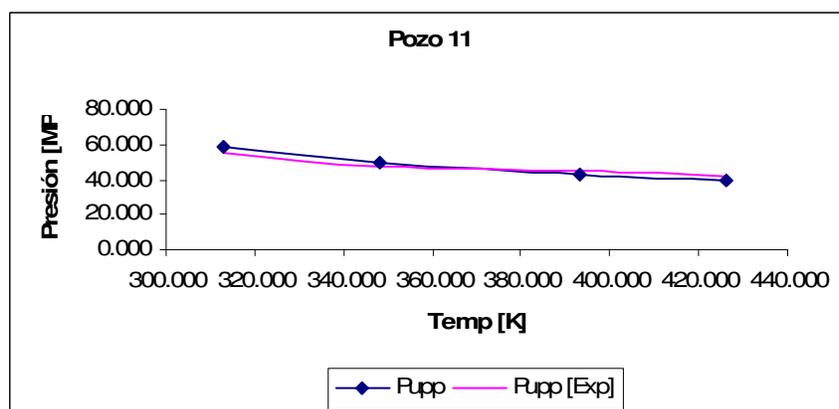
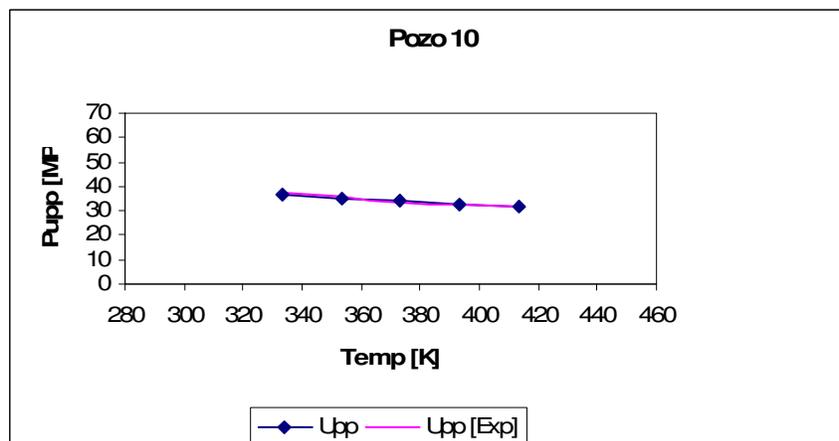
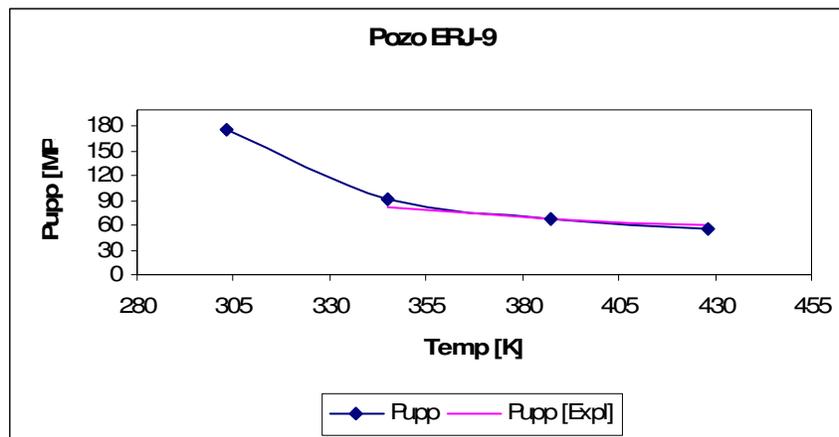


Figura VI.2c. Precisión en el ajuste de las EPA calculadas con las ecuaciones desarrolladas, comparadas con datos experimentales de las muestras de crudo vivo de los pozos 9-11.

Por último se calculó el error relativo para cada punto en el conjunto de datos para cada uno de los 11 crudos vivos de México donde la información está disponible, el cual se define como:

$$Error\ Relativo[\%] = \frac{|P_{exp} - P_{calc}|}{P_{exp}} \times 100 \quad (6.2)$$

Los resultados tanto de los valores de la presión en el punto de burbuja como la presión del onset superior se presentan en las Tablas VI.3a y VI.3b, respectivamente.

	Temperatura [K]	Presión en el punto de burbuja		
		Calculado [Mpa]	Experimental [Mpa]	Error %
Pozo 1	308.15	3.467	4.83	28%
	333.15	4.792	5.45	12%
	358.15	6.117	6.76	10%
	383.15	7.442	8.45	12%
Pozo 2	333.15	11.837	15.51	23.7%
	358.15	13.162	17.37	24.2%
	383.15	14.487	18.55	21.9%
Pozo 3	348.15	14.109	14.48	2.6%
	363.15	14.904	16.55	9.9%
	393.15	16.494	17.93	8.0%
	413.15	17.554	19.31	9.1%
Pozo 4	333.15	20.558	21.51	4.4%
	343.15	21.088	22.27	5.3%
	353.15	21.618	23.34	7.4%
	373.115	22.676	24.48	7.4%
	393.15	23.738	25.51	6.9%
	413.15	24.798	26.54	6.6%
	433.15	25.858	26.54	2.6%
Pozo 5	353.15	25.231	27.23	7.3%
	373.15	26.291	27.92	5.8%
	393.15	27.351	28.41	3.7%
	418.15	28.676	31.72	9.6%
Pozo 6	313.15	11.894	10.34	15.0%
	353.15	14.014	13.79	1.6%
	373.15	15.074	15.17	0.6%
	403.15	16.664	17.24	3.3%
	433.15	18.254	17.93	1.8%
Pozo 7	303.15	7.447	10.49	29.0%
	345.15	9.673	12.83	24.6%
	387.15	11.899	15.13	21.4%
	428.15	14.072	16.85	16.5%
Pozo 8	303.15	9.736	10.82	10.0%
	345.15	11.962	13.24	9.7%
	387.15	14.188	15.5	8.5%
	428.15	16.361	17.33	5.6%
Pozo 9	303.15	10.764	10.53	2.2%
	345.15	12.990	12.74	2.0%
	387.15	15.216	15.14	0.5%
	428.15	17.389	16.96	2.5%
Pozo 10	333.15	17.178	16.69	2.9%
	353.15	18.238	17.93	1.7%
	373.15	19.298	19.31	0.1%
	393.15	20.358	20.68	1.6%
	413.15	21.418	21.37	0.2%
Pozo 11	313.15			
	348.15			
	393.15			
	426.15			

Tabla VI.3a. Error relativo del ajuste para la presión de burbuja de las muestras de los crudos vivos de diferentes regiones de México.

	Temperatura [K]	Presión del onset superior de formación de asfaltenos		
		Calculado	Experimental	Error
	[K]	[Mpa]	[Mpa]	%
Pozo 3	348.15	39.76	38.61	3.0%
	363.15	38.37	37.92	1.2%
	393.15	36.13	35.85	0.8%
	413.15	34.94	35.58	1.8%
Pozo 4	333.15	47.96		
	343.15	46.26	45.51	1.6%
	353.15	44.76	43.44	3.0%
	373.115	42.24	40.68	3.8%
	393.15	40.21	39.3	2.3%
	413.15	38.53	38.61	0.2%
	433.15	37.13	37.92	2.1%
Pozo 5	353.15	41.28	42.06	1.9%
	373.15	39.28	37.92	3.6%
	393.15	37.65		
	418.15	35.97		
Pozo 6	313.15	40.41	38.75	4.3%
	353.15	36.65	36.54	0.3%
	373.15	35.27	35.85	1.6%
	403.15	33.61	33.78	0.5%
	433.15	32.29	31.72	1.8%
Pozo 7	303.15	63.77	91.07	30.0%
	345.15	51.24		
	387.15	44.40	44.26	0.3%
	428.15	40.19	35.01	14.8%
Pozo 8	303.15	109.81	79.34	38.4%
	345.15	72.77	59.61	22.1%
	387.15	57.56	59.18	2.7%
	428.15	49.44	58.75	15.9%
Pozo 9	303.15	181.40		
	345.15	94.47	81.63	15.7%
	387.15	68.69	66.8	2.8%
	428.15	56.55	61.2	7.6%
Pozo 10	333.15	36.85	37.23	1.0%
	353.15	35.37	35.71	1.0%
	373.15	34.14	33.09	3.2%
	393.15	33.11	32.41	2.2%
	413.15	32.24	31.72	1.6%
Pozo 11	313.15	59.11	54.72	8.0%
	348.15	50.10	47.59	5.3%
	393.15	43.33	44.62	2.9%
	426.15	40.08	41.36	3.1%

Tabla VI.3b. Error relativo del ajuste para la presión del onset superior de las muestras de los crudos vivos de diferentes regiones de México.

Analizando los datos de la Tabla VI.3a, se puede observar que en los pozos 1, 2 y 7, el error relativo es mucho mayor que en los otros pozos, y este error aumenta conforme la temperatura es menor, esto se debe a que puede existir una alta incertidumbre en las mediciones experimentales de dichos pozos. En cuanto al resto de los pozos, estos presentan un error relativo pequeño, lo que confirma la confiabilidad del método.

Los datos de la tabla VI.3b, corresponden al error relativo que existe entre los datos experimentales y los calculados para la presión del onset superior, los cuales sólo están disponibles para los pozos 3-11. Los pozos que presentan un mayor error relativo son los pozos 7 y 8, por lo que se reitera que la medición de estos fue poco precisa. En la Tabla VI.3b se pueden observar valores mucho menores del error relativo que en la Tabla VI.3a, esto nos indica que el método podría a tener una mayor eficacia y precisión al calcular la presión del onset superior de la EPA que la presión de saturación.

Ahora bien, como se mencionó anteriormente, parece ser que la temperatura juega un papel importante en la precisión del método. Al analizar ambas tablas, se observa que en la mayoría de los pozos el error relativo es alto cuando la temperatura es baja, lo que hace pensar que a temperaturas altas el método funciona mejor.

CONCLUSIONES

El fenómeno de la precipitación de asfaltenos en el sistema yacimiento-pozo-instalaciones superficiales tiene un gran impacto económico en la industria petrolera, ya que este reduce los ritmos de producción, y eleva los costos de operación y mantenimiento debido a las constantes intervenciones de limpieza a las que se someten los pozos. Es por esto que importantes compañías petroleras e Institutos de Investigación, han destinado una gran cantidad de esfuerzos técnicos-económicos para encontrar una solución que satisfaga a la problemática de la precipitación de asfaltenos.

En el presente trabajo se ha desarrollado un conjunto de ecuaciones algebraicas para predecir las presiones de formación de asfaltenos y de saturación de los fluidos del yacimiento, mediante el ajuste de datos experimentales.

Las ecuaciones propuestas son simples y se han derivado a partir de analizar el comportamiento de la presión onset de precipitación de asfaltenos de varios aceites vivos de diferentes regiones de México. Con aproximaciones similares, este método puede extenderse para predecir las envolventes de formación de otros tipos de fracciones, por ejemplo, parafinas e hidratos.

Las expresiones propuestas permiten una estimación rápida, directa y precisa de las presiones superiores y las presiones de saturación en el estudio de la Envolvente de Precipitación de Asfaltenos de aceites vivos, ya que es requerido en estudios especializados de aseguramiento de flujo.

Es importante mencionar que el método resultó sensible a los datos introducidos, principalmente a la composición del aceite vivo. Esto se debe a que la base de datos para obtener los coeficientes y las pendientes es limitada. Para tener una mejor aproximación, lo ideal sería obtener una base de datos mucho más extensa y así calcular mediante la

regresión lineal multivariable los coeficientes de forma más adecuados en la predicción de la Envoltente de Precipitación de Asfaltenos, así como la presión de burbuja.

BIBLIOGRAFÍA

- Corbett, L. W.; Petrossi, U. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1978**, *17*, 342-346.
- Ancheyta, J.; Centeno, G.; Trejo, F.; Marroquín, G.; García, J. A.; Tenorio, E.; Torres, A. *Energy Fuels* **2002**, *16*, 1121-1127.
- Speight, J. G. *The chemistry and technology of petroleum*, Marcel Dekker, **1998**.
- Andersen, S.I. *Fuel Sci. Tech. Int.* **1994**, *12*, 51-74.
- Burke, N. E.; Hobbs, R. D.; Kashou, S. F. *Paper SPE18273*, presented at the 1988 SPE annual technical conference, Houston, Texas, **1988**.
- Bilheimer, J. S.; Sage, B. H.; Lacey, W.N. *Petrol. Trans. AIME*, Nov.**1949**, 290.
- Yen, T. F.; Chilingarian, G. V. *Asphaltenes and asphalts 1: Development in petroleum science: 40A*, Elsevier, The Netherlands, **1994**.
- Jamaluddin AKM, "Laboratory Techniques to Measure Thermodynamic Asphaltene Instability", *Journal of Canadian Petroleum Technology*, **2002**, no.7, 44-52.
- Hammami A y Ratulowski J: "Precipitation and Deposition of Asphaltenes in Production Systems: A Flow Assurance Overview," **2007**, 617-655.
- Speight, J. G.; Moschopedis, S. E. *Chemistry of asphaltenes, Advances in chemistry series*. M. Joan Comstock series editor. Washington D. C., **1981**, *195*, 1.
- Lhioreau, C.; Briant, J.; Tindy, R. *Rev. Inst. Fr. Pet.* **1967**, *22*, 797.
- Speight, J. G. *Petr. Sci. Eng.* **1999**, *22*, 3-15.

- Hotier, G.; Robin, M. *Rev. Inst. Fr. Pet.* **1983**, 38, 101-120.
- Andersen, S. I.; Birdi, K. S. *Fuel Sci. Tech. Int.* **1990**, 8, 593-615.
- Andersen, S.I. *Fuel Sci. Tech. Int.* **1994**, 12, 51-74.
- Feng, H.Y.; Min, G. T. *Fluid phase equilibria*, **2001**, 192, 13-25.
- Pasadakis, N.; Varotsis, N.; Kallithrakas, N. *Petr. Sci. Tech.* **2001**, 19, 1219-1227.
- Hirschberg, A.; DeJong, L. N. J.; Schipper, B. A.; Meijer, J. G. *Soc. Pet. Eng. J.* **1984**, 24, 283-93.
- Pasadakis, N.; Varotsis, N.; Kallithrakas, N. *Petr. Sci. Tech.* **2001**, 19, 1219-1227.
- Bilheimer, J. S.; Sage, B. H.; Lacey, W.N. *Petrol. Trans. AIME*, Nov.**1949**, 290.
- Guzmán et. al., “*Estudio Termogravimétrico de un Asfalteno.*” Revista del Instituto Mexicano del Petróleo, **1985**, XVII(3), Julio-Agosto.
- Escobedo et. al., “*Solid particle deposition during turbulent flow production operations*”, SPE paper #20488, **1995**, 439-446
- Prausnitz, “*Molecular Thermodynamic Of Fluid Phase Equilibria*”, Prentice-Hall Inc.,**1986**.
- Soave-Redlich-Kwong, “*Equilibrium Constants From A Modified Redlich-Kwong Equation Of State*”, Chem. Eng. Sci., **1972**, 27, 1197-1203,.

- Scott Y Magat, *"The Thermodynamic Of High-Polymer Solutions: I. The Solubility And Fraction Of A Polymer Of Heterogeneous Distribution,"* J. Chem. Phys. **1945**, 13, No. 5, 178-87.
- Leontaris Y Mansoori, *"Asphaltene Flocculation During Oil Recovery And Processing: A Thermodynamic - Colloidal Model"* Paper Spe 16528 At The Spe Intl. Symposium On Oil Field Chemistry, **1987**, Feb 4-6.
- Nagarajan Y Ruckenstein, *"Theory Of Surfactant Self-Assembly: A Predictive Molecular Thermodynamic Approach,"* Languimir, **1991**, 7, 2934.
- Blanckstein, *"Theory Of Phase Separation In Micellar Solutions"* Phys. Rev. Let., **1985**, 54,9,955.
- Puvvada y Blanckstein, *"Thermodynamic Description Of Micellization, Phase Behavior, And Phase Separation Of Aqueous Solutions Of Surfactant Mixtures,"* J. Phys. Chem., **1992**, 96, 5567.
- Chung, *"Thermodynamic Modeling For Organic Solid Precipitation,"* Presented At Spe Annual Technical Conference And Exhibition Held In Washington, D.C., Oct. 4-7, **1992**, Spe Paper 24851.
- Kawanaka, *"Organic Deposition From Reservoir Fluids: A Thermodynamic Predictive Technique"*, Spere, May **1991**.
- J.M. del Río, E. Ramírez-Jaramillo, and C. Lira-Galeana, *"Equations to Predict Precipitation Onset and Bubble-Point Pressures of Asphaltenic Reservoir Fluids "*, IMP, **2009**, 1-9.
- Patricio Tejeda Flores, *"Análisis de un modelo termodinámico-micelar para depositación de asfaltenos"*, **1997**, UNAM, 17-64.

- Roque Francisco Riquelme Alcanzar, “*Aplicación de un modelo de flujo para predecir el comportamiento de la depositación de asfaltenos, en pozos productores de alto impacto del campo puerto ceiba*”, **2005**, UNAM, 7-18.
- Speight J., “*Characterization of Heavy Crude Oils and Petroleum Residues*”, **1984**, Éditions Technip, 32-41.
- Heinemann J., “*Upgrading Petroleum Residues and Heavy Oils*”, **1994**, Marcel Dekker, 22-39.
- Dávila A., “*Floculación de Asfaltenos Parte III*”, Tesis de Pregrado, Universidad de Los Andes, **1997**.
- Eslava G., “*Análisis de la Fractalidad de Agregados Asfálticos Vía Simulación por Computadora en Ambientes Paralelos*”. Tesis de maestría, **2000**, Instituto Politécnico Nacional, 10– 20.
- M. A. Fahim, “*Empirical Equations for Estimating ADE of Crude Oils*”, *Petroleum Science and Technology*, 25, **2007**, 951-953.
- Leontaris KJ. “*The asphaltene an wax deposition envelopes*”, *Fuel Sci Tech Int.*, **2006**, 13-39.
- Lira-Galeana C, Hammami A. “*Wax Precipitation from Preroleum Fluids*”, *The Netherlands: Elsevier Science Publisher*, **2000**, Capítulo 2.
- Ramirez-Jaramillo E, Buenrostro-Gonzalez E, Lira Galeana C., “*Modeling asphaltene deposition in production pipelines*”. *Energy Fuels*, **2006**.

- Islas Flores C, Buenrostro Gonzalez, Lira Galeana. “*Comparisons between open column chromatography and hplc-sara fractionations in petroleum*”. Energy Fuels, **2005**.

- Guillermo Centeno et. al., “*Precipitación de asfaltenos del crudo Maya en un sistema a presión*”, Journal of Mexican Chemical Society, **2004**, vol. 48, número 003, 179-188.

ANEXO I

Una versión modificada de la regresión de mínimos cuadrados nos permite tener un conjunto de datos de puntos (ver Figura A.1) hecha por un número de W subconjuntos. Si N_k es el número de puntos del subconjunto k -ésimo, cada subconjunto está hecho por un número de pares de puntos del tipo $(x_i^{(k)}, y_i^{(k)}), i = 1, \dots, N_k$. El objetivo es ajustar cada conjunto de datos a líneas rectas paralelas de la forma

$$y^{(k)} = Bx + f^{(k)} \quad (\text{A1})$$

Donde $k=1, \dots, W$. en la ecuación A1, B es la pendiente común de las líneas rectas, mientras que $f^{(k)}$ variará dependiendo de las consideraciones del subconjunto. Para el subconjunto k -th, $x^{2(k)}$ se puede definir como

$$x^{2(k)} = \sum_{i=1}^{N_k} (y_i^{(k)} - Bx_i^{(k)} - f^{(k)})^2 \quad (\text{A2})$$

Se debe considerar que

$$x^{2(k)} = x^{2(k)}(B, f^{(k)}) \quad (\text{A3})$$

Con esto, se puede definir $x^{2(k)}$ para todo el conjunto por

$$x^2 = x^2(B, f^{(1)}, f^{(1)}, \dots, f^{(k)}) = \sum_{i=1}^W x^{2(k)}(B, f^{(k)}) \quad (\text{A4})$$

Se puede observar que un conjunto de líneas rectas dadas por la ecuación A1 provee el mejor ajuste para el conjunto de datos de la Figura A.1. Se obtendrá el conjunto de parámetros $B, f^{(1)}, \dots, f^{(k)}$, y mientras el valor de x^2 se minimice. Esto es, se buscará el conjunto de parámetros que resuelvan el siguiente sistema de ecuaciones

$$\left\{ \begin{aligned} \left(\frac{\partial x^2}{\partial B} \right) &= \sum_{k=1}^W \left(\frac{\partial x^{2(k)}}{\partial B} \right) = 0 \quad .. \\ \left(\frac{\partial x^2}{\partial f^{(k)}} \right) &= \left(\frac{\partial x^{2(k)}}{\partial f^{(k)}} \right) = 0 \end{aligned} \right. \quad (A5)$$

Donde $k=1, \dots, W$. Sustituyendo la ecuación A2 en A5, y tomando en cuenta que

$$\begin{aligned} \langle x_i^{(k)} y_i^{(k)} \rangle &= \frac{1}{N_k} \sum_{i=1}^{N_k} x_i^{(k)} y_i^{(k)} \\ \langle y_i^{(k)} \rangle &= \frac{1}{N_k} \sum_{i=1}^{N_k} y_i^{(k)} \\ \langle x_i^{(k)} \rangle &= \frac{1}{N_k} \sum_{i=1}^{N_k} x_i^{(k)} \\ \langle (x_i^{(k)})^2 \rangle &= \frac{1}{N_k} \sum_{i=1}^{N_k} (x_i^{(k)})^2 \end{aligned} \quad (A6)$$

Tenemos

$$\sum_{k=1}^W N_k \langle x_i^{(k)} y_i^{(k)} \rangle = B \sum_{k=1}^W N_k \langle (x_i^{(k)})^2 \rangle + \sum_{k=1}^W N_k f^{(k)} \langle x_i^{(k)} \rangle \quad (A7)$$

$$\langle y_i^{(k)} \rangle = B \langle x_i^{(k)} \rangle + f^{(k)} \quad (A8)$$

Sustituyendo A8 en A7, tenemos

$$B = \frac{\sum_{k=1}^W N_k \left[\langle x_i^{(k)} y_i^{(k)} \rangle \right] - \langle x_i^{(k)} \rangle \langle y_i^{(k)} \rangle}{\sum_{k=1}^W N_k \text{var}(x_i^{(k)})} \quad (A9)$$

Donde

$$\text{var}(x_i^{(k)}) = \langle (x_i^{(k)})^2 \rangle - \langle x_i^{(k)} \rangle^2 \quad (A10)$$

Si el conjunto k -ésimo es ajustado en una manera independiente a una línea recta utilizando el método de mínimos cuadrados, el valor resultante de la pendiente es

$$b^{(k)} = \frac{\langle x_i^{(k)} y_i^{(k)} \rangle - \langle x_i^{(k)} \rangle \langle y_i^{(k)} \rangle}{\text{var}(x_i^{(k)})} \quad (\text{A11})$$

De la ecuación A11 y sustituyendo en la ecuación A9

$$B = \frac{\sum_{k=1}^W N_k \text{var}(x_i^{(k)}) b^k}{\sum_{k=1}^W N_k \text{var}(x_i^{(k)})} \quad (\text{A12})$$

Para facilitar la programación en un computadora, se deben asumir 2 cosas. La primera suposición dice que todas los subconjuntos tiene un número similar de puntos, esto es

$$N_1 \approx N_2 \approx \dots \approx N_W \approx N \quad (\text{A13})$$

El segundo supuesto declara que todos los subconjuntos k -ésimos han sido considerados en un intervalo similar en el eje X. De esta forma

$$\text{var}(x_i^{(1)}) \approx \text{var}(x_i^{(2)}) \approx \text{var}(x_i^{(3)}) \approx \dots \approx \text{var}(x_i^{(k)}) \approx \dots \approx \text{var}(x_i^{(w)}) \approx \text{var}(x_i) \quad (\text{A14})$$

Si se sustituyen las ecuaciones A13 y A14 en la ecuación A12

$$B = \frac{\sum_{k=1}^W b^k}{W} \quad (\text{A15})$$

Esta es, la pendiente común para el conjunto es la pendiente promedio que resultaría de ajustar individualmente para cada conjunto. De la ecuación A8

$$f^{(k)} = \langle y_i^{(k)} \rangle - B \langle x_i^{(k)} \rangle \quad (A16)$$

Esta ecuación nos permite calcular el valor de $f^{(k)}$ para cada subconjunto conociendo el valor de B .

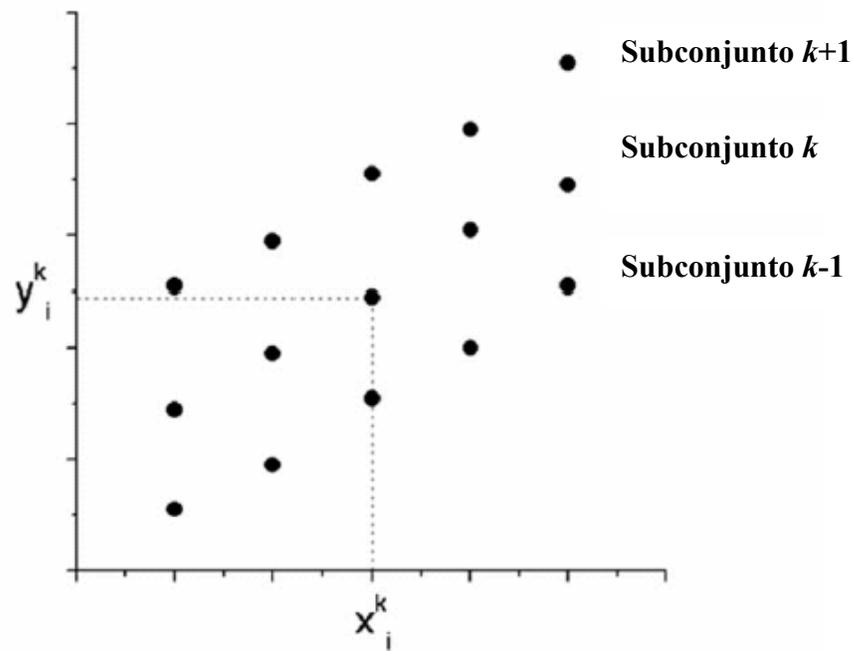


Figura A.1. Datos de conjuntos y subconjuntos.