



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

DIVISIÓN DE CIENCIAS DE LA TIERRA

**CARACTERIZACIÓN DE HIDROCARBUROS
CON ASFALTENOS- ESTUDIO DE UN CASO**

T E S I S

PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERA PETROLERA

PRESENTA

IVETH LOYO PASTRANA

DIRECTOR DE TESIS:

Ing. Martín Carlos Velázquez Franco



CIUDAD UNIVERSITARIA

MÉXICO, D.F.

2006



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

Cuando Hay que insistir...

*En el camino aprendí, que
llegar alto no es crecer, que
mirar no es siempre ver, ni
escuchar es oír. Ni lamentarse
es sentir, ni acostumbrarse es querer.*

*En el camino aprendí, que
andar solo no es soledad, que
cobardía no es paz, ni
ser feliz sonreír. Y que peor que
mentir, es silenciar la verdad.*

*En el camino aprendí, que
puede un sueño de amor
abrirse como una flor, y cómo
esa flor morir, pero
en su breve existir,
es todo aroma y color.*

*En el camino aprendí, que la
humildad no es sumisión, la
humildad es ese don que suele confundir.*

*No es lo mismo ser servil, que
un buen servidor.*

*Cuando vayan mal las cosas,
como a veces suelen ir,
cuando ofrezca tu camino solo
cuestas que subir,
cuando tengas poco haber pero
mucho que pagar, y precisas sonreír
aun teniendo que llorar,
cuando el dolor te agobie
y no puedas ya sufrir.....
descansar acaso debes,
pero nunca desistir.*

*Cuando todo este muy mal,
más debemos insistir.*

Agradecimientos

A mi abuela

Maria Alvarado Sánchez (Q.E.D.)

Abue, donde quiera que estes, sabes que esto es tuyo, gracias por sentirte orgullosa, a pesar de tu ausencia sabes que vives en mi corazón, gracias por ser la mejor abuelita del universo. Te amo.

A mi Madre

Dayce Pastrana Alvarado

Gracias por todo el apoyo para poder lograr mis sueños uno a uno, por el cariño, por los sacrificios, por los esfuerzos y sobre todo por la paciencia a lo largo de todos estos años. Gracias por hacerme quien soy, que sin ti no seria lo mismo. Te Amo Ma.

A mi Padre

Jorge Loyo Sandoval

Papá gracias por comprenderme y apoyarme no solo en lo económico, gracias por tratar de estar ahí, por todos los sacrificios pero aun mas gracias por tu cariño y espera. Te quiero mucho.

A mis Hermanos

Areli Loyo Pastrana

Hermanita gracias por tu compañía y tus cuidados, por crecer junto a mi y ayudarme a lograr tantas cosas compartiendo las responsabilidades, por hacer más paciente a mamá y por suplir mis ausencias en casa. Gracias por ser mi hermana Te quiero.

David Loyo Pastrana

Gracias por todo tu cariño, por tus cuidados, desvelos, por las largas conversaciones y por tu confianza, estoy tremendamente agradecida por todo tu apoyo. Espero que algún día cumplas tu sueño y sepas lo gratificante de estos momentos Te quiero mucho.

A mis Tíos

José Antonio Pastrana Alvarado (Q.E.D.)

Tío donde quiera que estés te dedico todo el esfuerzo a lo largo de estos años y a pesar de tu ausencia se que compartes este logro conmigo, gracias por tus enseñanzas y todo tu amor. Te quiero mucho.

Francisco Pastrana Alvarado

Querido tío, Gracias por tus enseñanzas y el tiempo dedicado, gracias por hacer mi niñez muy feliz y ser parte de lo que soy, por todo tu apoyo incondicional, pero sobre todo gracias por quererme tanto desde el primer día de mi existencia. Te adoro

Edith Pastrana Alvarado

Tía, sabes que eres una persona muy importante en mi vida y en mis logros, espero compartas este conmigo y lo hagas tuyo, me has enseñado mucho a lo largo de este camino pero sobre todo me has dado todo tu cariño. Gracias por todo tía. Te quiero mucho.

Elitania Pastrana Alvarado

Gracias por todo el apoyo y por todo el cariño, aunque estes lejos sabes que eres parte de esto. Te quiero

A mis primos

Mayqualida Pastrana y Alfredo Pastrana

May, Flaco, Gracias hacerme ver de manera diferente la vida los quiero mucho.

Gracias Porque con ustedes he aprendido lo grandioso que es tener una familia. Los quiero

A ti:

Juan Carlos Sánchez Altamirano

*Entre otras cosas quería darte las gracias por todo el apoyo que me has dado no solo para realizar este trabajo sino el que me das cotidianamente, por la paciencia, el tiempo, las charlas, por todo el amor que me das y que me haces sentir, por los momentos vividos y los perdidos, por que sin ellos no estaríamos hombro a hombro, espero poder seguir agradeciéndotelo por muchos años. Te amo
Entre Pairo y derivas hoy me veo siempre bogando a ti.....F.D.*

A mis amigos:

K, Yesica Valeriano Soria y Africa D. Santiago Guerrero

*Amigas agradezco infinitamente su amistad y cariño incondicional en momentos en los que pense que era casi imposible encontrarlas, aunque ya no compartamos el mismo tiempo las sigo queriendo como siempre. Gracias por todo.
En especial le agradezco a la Sra, Rebeca y el Sr. Roberto por su ayuda, apoyo y cariño desinteresado, siempre me senti como en casa con ustedes. Gracias
Marco Tambien muchas gracias por tu cariño.*

Serch, me hubiera gustado que estuvieras aqui como siempre, Te extraño mucho, donde quiera que estes espero que compartas esta felicidad conmigo. Te quiero

A mi director

Ing. Martín C. Velázquez Franco

Ingeniero, Muchísimas gracias por darme todo el apoyo para terminar esta etapa profesional, por darme las herramientas, el tiempo y la confianza, pero más aún le agradezco que me haya brindado su amistad y paciencia. Con mucho cariño Gracias.

A mis sinodales:

M.I. Mario Becerra Zepeda

Ing. Martín Carlos Velázquez Franco

Dr. Jorge Arévalo Villagran

Ing. Guillermo Trejo Reyes

M.C. Jaime Ortiz Ramírez

Gracias por su tiempo para poder culminar este trabajo y por la confianza. También les agradezco el tiempo compartido y todas sus enseñanzas. Gracias

A mis Maestros:

A todos mis profesores y en especial a los de ingeniería petrolera les agradezco la contribución para con mi educación y más aun en mi formación como ser humano, a todos les guardo muchísimo afecto.

A mi Alma Mater:

A mi Máxima Casa de estudios, gracias por todas las enseñanzas , por formar mejores profesionistas día con día, por tu maravilloso campus cuna de grandes sueños y logros de tantas personas que como yo han gritado voz en cuello " Goya..Goya....!!!" orgullosos de ser universitarios, estoy profundamente agradecida por la mejor parte de mi vida. Gracias UNAM.

Gracias a todos por ser parte de mi vida en mayor o en menor proporción, puedo decirles que la felicidad que se siente al contar con personas como ustedes y poder conocerlas a lo largo de este camino es indescriptible. No Olviden que los quiero siempre.....Hasta pronto.

Caracterización de Hidrocarburos con asfaltenos – Estudio caso

CONTENIDO

Capítulo 1.- Introducción.....	1-2
Capítulo 2.- Hidrocarburos.....	3-20
2.1 Generalidades.....	3-5
2.1.1 Gas Natural	5-6
2.1.2 Crudo o Hidrocarburos líquidos	6
2.1.3 Hidrocarburos sólidos.....	6
2.1.3.1 Los hidratos de metano.....	6-8
2.1.2.2 Bitúmenes.....	8
2.1.2.3 Asfaltos.....	8- 9
2.2 Clasificación según su Composición Química.....	9-10
2.2.1 Hidrocarburos según su estructura.....	10
2.2.1.1 Hidrocarburos de cadena abierta.....	10
2.2.1.1.1 Saturados.....	10-11
2.2.1.1.2 No Saturados.....	11-12
2.2.1.2 Hidrocarburos de Cadena Cerrada.....	12
2.2.1.2.1 Aromáticos.....	12-13
2.2.1.2.2 Alicíclicos.....	13-15
2.3 Clasificación según su comercialización.....	16-17
2.3.1 Producción.....	17-18
2. 4 Importancia de los Hidrocarburos.....	18-20
Capítulo 3.- Asfaltenos.....	21-34
3.1 Generalidades.....	21-22
3.1.1 Estructura Molecular.....	22
3.2 Caracterización.....	23-24
3.3 Problemática.....	24-25
3.4 Manifestación de Asfaltenos.....	26
3.4.1 Floculación debido a los cambios de composición.....	26-27
3.5 Causas de depositación de asfaltenos.....	27-28
3.5.1 Efectos de Temperatura, Presión y Composición.....	28-30

3.6 Experimentos de laboratorio	30
3.6.1 Evaluación de la presión de saturación	31
3.6.2 Separación Diferencial (Vaporización diferencial o Expansión diferencial o Liberación diferencial).....	32-33
3.6.3 Expansión a composición constante (Vaporización flash o liberación flash o expansión Flash).....	33-34
3.6.4 Experimentos de etapas de separación	34
Capítulo 4.- Caracterización de Hidrocarburos con asfáltenos.....	35-59
4.1 Modelos Teóricos	35
4.1.1 Modelos termodinámicos de la precipitación de asfaltenos.....	35-36
4.1.2 Modelo termodinámico de Hirschberg	36-37
4.1.3 Modelo de Burke N., Hobbs R. y Kashou S.	37-38
4.1.4 Modelo de Horng Cheng Ting.....	38-39
4.1.5 Modelo de Nghiem y Li.....	40-42
4.2 Caracterización de la Fracción Pesada	42
4.2.1 Métodos de caracterización en grupos PNA (Parafinas, Nafténicos y Aromáticos).....	42
4.2.1.1 Método de Peng – Robinson.....	43-44
4.2.1.2 Método de Bermang.....	44-45
4.2.2 Métodos de Caracterización de componentes pesados basados en la expansión y agrupamiento.....	45
4.2.2.1 Método de expansión de Katz.....	46
4.2.2.2 Método de expansión de Ahmed.....	47-48
4.2.2.3 Método de agrupamiento de Whitson.....	48-49
4.3 Simulador comercial	49-50
4.3.1 Base Teórica de CMG.....	50
4.3.2 Ecuaciones de estado.....	51
4.3.2.1 Ecuación de Soave- Redlich-Kwong, SRK.....	51-52
4.3.2.2 Ecuación de Peng Robinson,PR.....	52-53
4.3.3 Modelo Termodinámico.....	53-54
4.3.4 Caracterización de los componentes que forman sólidos.....	54
4.3.5 Cálculos irreversibles de Asfaltenos.....	54-55
4.3.6 División de la fracción pesada (C ₊).....	55

4.3.7 Numero de Pseudocomponentes.....	55-56
4.3.8 Correlación de propiedades críticas.....	56
4.3.9 Caracterización de la fracción C ₊ (plus).....	56
4.3.9.1 Modelo de distribución.....	56-58
4.3.9.2 Propiedades de la fracción del número de carbonos simples.....	58-59
4.3.9.3 Agrupación en componentes hipotéticos.....	59

Capítulo 5.- Aplicación con información de campo.....60-96

5.1 Introducción.....	60
5.2 Campo SARA.....	61
5.2.1 Generalidades.....	61-64
5.2.2 Geología.....	64-65
5.2.3 Ingeniería de Yacimientos.....	65-66
5.2.4 Obras.....	66
5.2.5 Herramienta MFC (Acondicionadores magnéticos de flujo).....	67
5.2.5.1 Principio de funcionamiento de la herramienta MFC.....	67-68
5.2.5.2 Detección de depositaciones orgánicas.....	68
5.2.5.3 Intervenciones realizadas.....	68-69
5.2.5.4 Comportamiento del pozo después de la instalación de los dispositivos MFC	70
5.3 Procedimiento de Caracterización.....	70
5.3.1 Datos Utilizados.....	70-72
5.3.2 Modelo PVT.....	72-76
5.3.3 División de C ₊ en Pseudo-componentes (Plus Fraction Splitting).....	77-83
5.4 Especificación del componente asfalteno.....	83-86
5.4.1 Especificación de datos adicionales para la regresión.....	86-87
5.4.2 Especificación de la Fugacidad de referencia para el modelo de Asfaltenos.....	88-90
5.4.3 Especificación del Volumen Molar Sólido.....	90
5.4.4 Predicción de precipitación de asfaltenos.....	90-93
5.4.5 Ajuste de la envolvente de precipitación de asfaltenos.....	93-96

Capítulo 6.- Conclusiones y Recomendaciones.....96-99

6.1 Conclusiones.....	96-98
6.2 Recomendaciones.....	98-99

Apéndice	100-115
Apéndice A.....	100
Apéndice B.....	100-114
Apéndice C.....	114-115
Lista de Ecuaciones	116-118
Lista de Figuras y tablas	119-121
Bibliografía	122-124

Capítulo 1 Introducción

Los asfaltenos no son una especie química sino una familia de compuestos que presentan sólo un comportamiento global característico.

Bajo el término "asfaltenos" se agrupa a los componentes que quedan como fracción insoluble luego de tratar una mezcla en determinadas condiciones (solventes, temperaturas, etc.). La composición de esta fracción insoluble varía según el tipo de hidrocarburo, la característica que los hace importantes en el estudio de los yacimientos y en la producción de hidrocarburos, es que suelen originar precipitados (sólidos) que dañan el medio poroso o bloquean tuberías de conducción. *1

Los asfaltenos del petróleo son hidrocarburos que presentan una estructura molecular extremadamente compleja, los cuales están conformados por diferentes proporciones de nitrógeno, azufre y oxígeno. Estos compuestos ocasionan diversos problemas como el bloqueo de tuberías de extracción y transporte de crudo, reducción de su aprovechamiento económico y contaminación de los ecosistemas. *2

En general, desde el punto de vista de la producción de petróleo, comparten muchas características con las parafinas (ambas fracciones generan depósitos sólidos) pero las propiedades de solubilidad y respuesta a los tratamientos térmicos o bacterianos son netamente diferentes. *1

Los Hidrocarburos son una mezcla que incluyen desde gases muy ligeros como el metano hasta compuestos semisólidos muy complejos, como los componentes del asfalto. Para obtener este debe separarse entonces las distintas fracciones del crudo de petróleo por destilaciones que se realizan en las refinerías de petróleo. Sin embargo la precipitación

de asfaltenos se puede dar en el yacimiento con solo un cambio de temperatura, presión o composición.

La producción de crudo en México, se lleva a cabo en pozos marinos o terrestres con profundidades de entre uno y seis kilómetros. El flujo a la superficie ocasiona que el hidrocarburo experimente cambios en presiones y temperaturas que van desde varios cientos de kg/cm^2 y entre 125 y 150 grados centígrados, hasta condiciones semi-ambientales durante su proceso de producción, adicionalmente debido a los cambios de de Presión y Temperatura existen cambios de composición. *3

El crudo mexicano se explota a altas temperaturas y condiciones de presión elevadas, lo que a su vez produce una precipitación de los llamados asfaltenos, que son las partes sólidas o materiales pesados del producto.

Las metodologías tradicionales sólo se dedican a remover los asfaltenos con sustancias químicas aplicadas *a posteriori* y con costos muy elevados.

Para este caso la información obtenida en el laboratorio se reproduce con un simulador numérico, con la capacidad de hacer las predicciones de los escenarios de la depositación en el yacimiento o en pozo, en espacio y tiempo.

Después de un análisis e interpretación de resultados, se puede obtener un modelo matemático para predecir el tiempo y el lugar en el yacimiento, pozo o instalación superficial de producción en donde ocurrirán dichos depósitos.

Los parámetros que gobiernan la precipitación de los asfaltenos son la composición del crudo, la presión y la temperatura del yacimiento. Así dependiendo de los cambios de estos parámetros, la depositación de componentes pesados varía.

Capítulo 2 Hidrocarburos

2.1 Generalidades^{*4,5,6,7}

Químicamente, el petróleo es una mezcla compleja de hidrocarburos, es decir, de compuestos ricos en carbono e hidrógeno, aunque contiene otros elementos minoritarios como azufre, oxígeno y nitrógeno, así como trazas de metales.

Elementos como el metano, etano, propano, butano y pentano entre otros son hidrocarburos que forman parte de otros compuestos de hidrocarburos como gas natural y petróleo.

El Petróleo es una mezcla de hidrocarburos, su composición varía con la localización del yacimiento pero sus principales componentes son los alcanos.^{*6}

Los Hidrocarburos se originan como un paso intermedio de la degradación de la materia orgánica, en medio anaerobio, y en un rango concreto de presiones y temperaturas. El producto intermedio que da origen a estos productos, a partir de las rocas que lo contienen, recibe el nombre de **kerógeno**.

Los hidrocarburos se forman en rocas arcillosas que contienen este kerógeno (rocas madre). Sin embargo, para poder ser explotables (extraíbles), estos hidrocarburos han de **migrar** a rocas porosas y permeables (las rocas almacén) y quedar atrapados por algún mecanismo que impida que la migración los lleva hasta la superficie: las **trampas petroleras**.

Estas pueden ser de muy diversos tipos, aunque las más comunes corresponden a pliegues anticlinales.

La *figura 2.1* muestra una trampa mixta, formada por un anticlinal y una falla, la *figura 2.2* muestra el proceso de formación de los hidrocarburos.

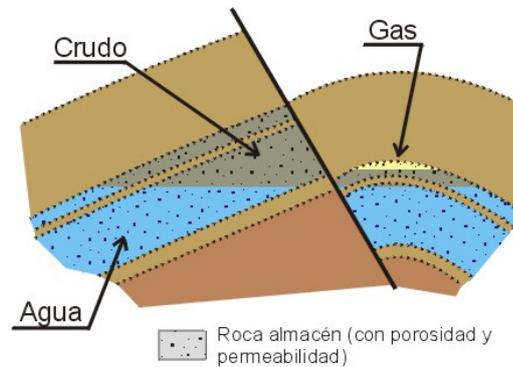


Figura 2.1 Trampa estructural Mixta*⁴

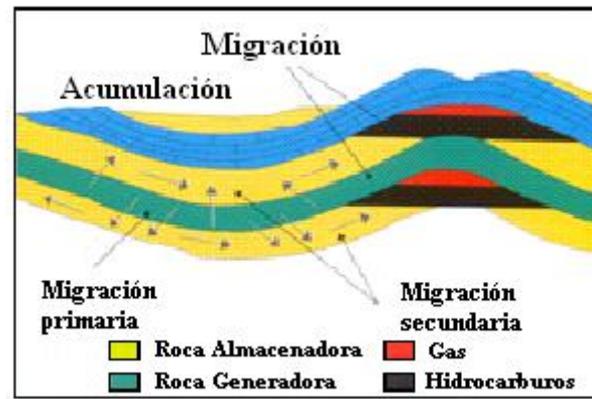


Figura 2.2 Origen del petróleo*⁴

La explicación a esta diferencia está en que, como muestra la *figura 2.3*, los anticlinales actúan a modo de bóvedas, abarcando una amplia zona receptora, mientras que otras, como los cambios de facies, recogen únicamente crudo procedente de la propia capa, o de las inmediatamente adyacentes.

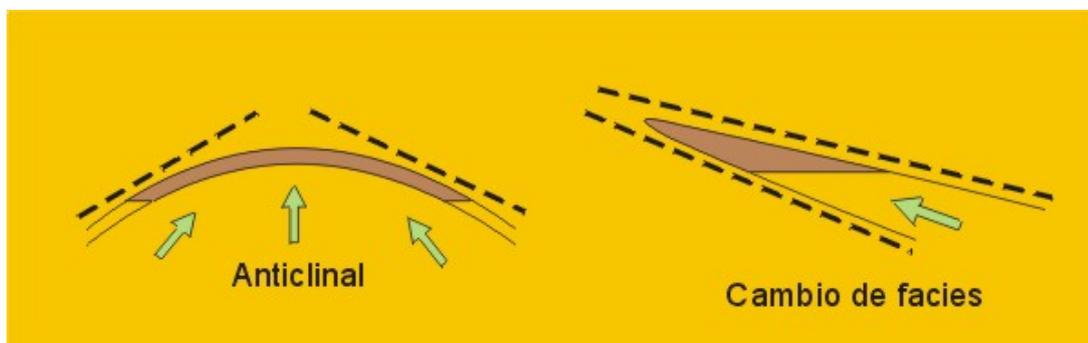


Figura 2.3 Trampas Geológicas*⁴

La figura 2.4, muestra a su vez la distribución de las reservas mundiales de crudo en grandes yacimientos en los diferentes tipos de trampas, observándose como la mayor parte corresponde a las estructuras anticlinales.

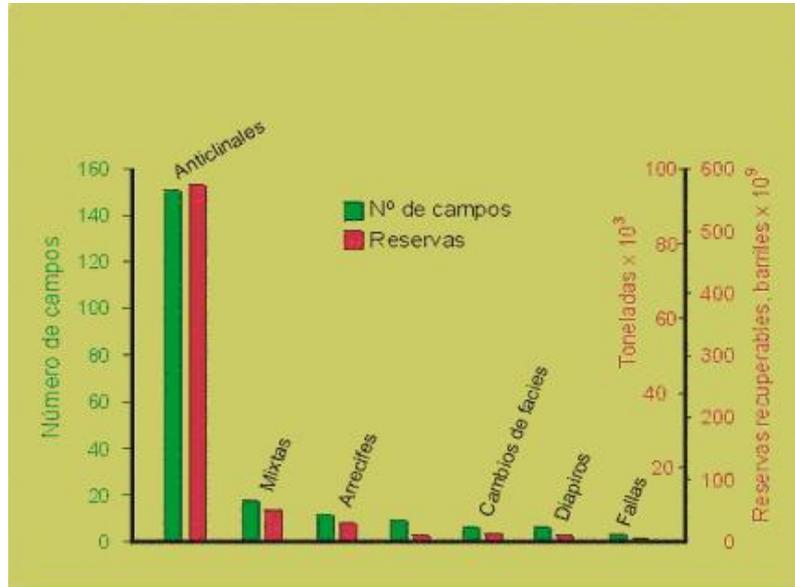


Figura 2.4 Reservas petroleras en distintos tipos de trampa (Referido a grandes yacimientos)^{*4}

Los hidrocarburos en la naturaleza aparecen en tres formas principales:

- Como gas natural
- Como petróleo líquido
- Hidrocarburos Sólidos (Arenas asfálticas (*tar sands*) y pizarras bituminosas (*oil shales*)).

2.1.1 Gas Natural

El gas es un fluido, es decir, un cuerpo formado por moléculas que tienen una gran libertad de movimiento.

El gas natural se encuentra en dos tipos de yacimientos:

- Yacimientos de gas
- Yacimientos asociados al petróleo, en las zonas altas de los mismos, o en disolución en la fase líquida.

Los yacimientos de gas natural están compuestos fundamentalmente por metano, que llega a constituir hasta el 100% de los mismos (gas seco). Además, puede incluir otros hidrocarburos gaseosos, como etano, propano, butano, etc., en proporción decreciente con el número de Carbonos. Otros constituyentes, minoritarios pero frecuentes, son: H₂S, N₂, He, Ar, etc.

2.1.2 Crudo o Hidrocarburos líquidos

Está constituido por hidrocarburos líquidos fundamentalmente, y tienen en solución hidrocarburos gaseosos (los denominados crudos ligeros), o sólidos (crudos pesados).

Otros constituyentes pueden ser: compuestos sulfurados en diversas formas orgánicas, compuestos nitrogenados, también de carácter orgánico, y compuestos oxigenados, como los ácidos grasos. Sus características físicas y económicas están muy relacionadas con la composición.

Las partículas que componen un líquido no están rígidamente adheridas entre sí, pero están más unidas que las de un gas. El volumen de un líquido contenido en un recipiente hermético permanece constante, y el líquido tiene una superficie límite definida.

2.1.3 Hidrocarburos sólidos

Se incluyen aquí los hidrocarburos naturales de carácter sólido. Pueden ser de dos tipos diferentes:

- Hidratos de metano,
- Bitúmenes y
- Asfaltos.

2.1.3.1 Los hidratos de metano ^{*7}

Prácticamente los hidratos de metano resultan ser una especie de mezcla de gases atrapados en el hielo, de entre los cuales el metano es el que se presenta en una mayor proporción.

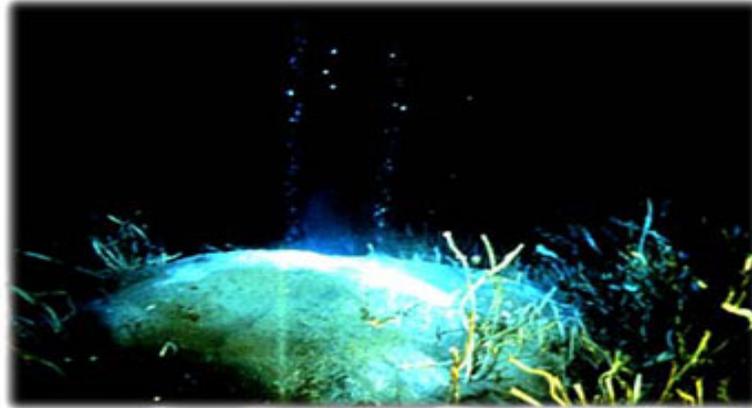


Figura 2.5 Hidrato de Metano^{*7}

El origen de estos gases es de procedencia biogénica, ya que se forman generalmente tras la descomposición bacteriana de materia orgánica de los sedimentos marinos.

Pero existe también otro tipo de procedencia, la termogénica, que es la descomposición térmica de los hidrocarburos localizados en gran profundidad.

Tales orígenes parten de que en condiciones de temperatura y presión adecuadas, el agua que satura los poros de los sedimentos se congelan y atrapan literalmente al metano, de forma que éste se asocia con el agua helada, generando un compuesto altamente concentrado.

Las condiciones de presión y temperatura adecuadas, implica grandes profundidades (de 200 a 2000 metros) con capas de espesor variable de sedimentos, además de temperaturas muy bajas (de 1 a 3 grados centígrados).

Se habla de zonas extremas del planeta, desde las cercanas a los polos (un buen ejemplo es el permafrost siberiano, donde se encuentran en tierra firme), o en donde las altas temperaturas son compensadas por grandes profundidades (como Japón, India o Centroamérica).

El poder calorífico estimado para los hidratos de gas es 73 veces superior al del gas metano, aunque es entre 6 y 11 veces inferior al del gas natural licuado y al del petróleo, respectivamente.

Los hidratos de metano están enriquecidos con carbono 12, que es precisamente el que se encuentra en el gas que producen las bacterias anaeróbicas de los lodos marinos.

Las características principales de los hidratos de metano son que se mantienen estables sólo a temperaturas cercanas al punto de congelación y a las altas presiones generadas por el peso

una columna de agua suprayacente de al menos 500 metros; se descomponen rápidamente a profundidades menores.

2.1.2.2 Bitúmenes

Son de mayor importancia, ya que aparece en dos tipos de yacimientos: **arenas asfálticas** (*tar sands*), y **pizarras bituminosas** (*oil shales*).

Los bitúmenes se pueden definir, desde el punto de vista de explotación, como mezclas viscosas naturales de hidrocarburos de molécula muy pesada, y productos sulfurados minoritarios. Su alta densidad y viscosidad impide su explotación convencional por bombeo. Las rocas que contienen proporciones importantes de estos bitúmenes pueden ser de dos tipos: Arenas asfálticas y pizarras bituminosas.

Las pizarras bituminosas

Son rocas sedimentarias pelíticas (arcillosas), menos a menudo carbonatadas (margas), ricas en kerógeno y pobres en bitumen (0.5-5%), y capaces de producir hidrocarburos por pirólisis, a unos 500°C.

La materia orgánica que contienen está formada por restos de algas lacustres o marinas. Su composición química es muy variable y compleja, generalmente con altas relaciones H/C.

El impacto ambiental del desarrollo de los recursos de las arcillas bituminosas variará de acuerdo con la técnica de recuperación, como por ejemplo la minería superficial y subsuperficial, o las técnicas *in situ*. La tecnología de extracción del petróleo de estas arcillas aún es muy cara. Sin embargo, si los precios actuales suben lo suficiente, probablemente se le considere una fuente alternativa.

La materia orgánica que contienen está formada por restos de algas lacustres o marinas. Su composición química es muy variable y compleja, generalmente con altas relaciones H/C.

2.1.2.3 Asfaltos

Las Arenas asfálticas son rocas sedimentarias de tipo arenas gruesas, bien clasificadas, porosas y permeables, consolidadas o no, que contienen productos petroleros pesados, en las que el bitumen representa del orden del 18 al 20% en peso de la roca. Su viscosidad es muy

elevada, por lo que no pueden ser recuperados por medios tradicionales. Desde el punto de vista geoquímico, están formadas fundamentalmente por asfaltenos y productos complejos ricos en nitrógeno, azufre, oxígeno, frente a productos saturados y ligeros.

El petróleo en las arenas asfálticas es muy similar al petróleo pesado bombeado de algunos pozos. La única diferencia real es que el de las arenas es mucho más viscoso. Una posible conclusión acerca de la geología de las arenas asfálticas es que se forman esencialmente de la misma manera en que se originan petróleos más fluidos, pero la mayoría de los volátiles y líquidos acompañantes en las rocas reservorio se han escapado. Se han identificado grandes acumulaciones de arenas asfálticas, como por ejemplo las de Athabasca en Alberta, Canadá. Además, se conocen pequeños recursos de estas arenas en Utah y Venezuela.

2.2 Clasificación según su Composición Química ^{*8-15}

Dependiendo del número de átomos de carbono y de la estructura de los hidrocarburos que integran el petróleo, se tienen diferentes propiedades que los caracterizan y determinan su comportamiento.

Al aumentar el peso molecular de los hidrocarburos las estructuras se hacen verdaderamente complejas y difíciles de identificar químicamente con precisión. Un ejemplo son los asfaltenos que forman parte del residuo de la destilación al vacío; estos compuestos además están presentes como coloides en una suspensión estable que se genera por el agrupamiento envolvente de las moléculas grandes por otras cada vez menores para constituir un todo semi-continuo.

Su composición elemental se muestra en la Tabla 2.1 adjunta:

ELEMENTOS	PORCENTAJE
Carbono	76 - 87
Hidrógeno	10 - 14
Oxígeno	1 - 6
Azufre	0 - 3
Nitrógeno	0.2

Tabla 2.1 Composición elemental del crudo ^{*9}

El petróleo es una mezcla compleja de hidrocarburos porque dada la capacidad del átomo de carbono de formar cuatro enlaces con otros átomos de carbono, se pueden organizar como *cadena*s ó como *ciclos*.

Las *cadena*s se conocen como compuestos alifáticos, y consisten en sucesiones de átomos de carbono unidos entre sí por enlaces sencillos (*alcanos*), dobles (*alquenos*) o triples (*alquinos*) mientras que el resto de las valencias son ocupadas por hidrógenos.

En cuanto a su composición molecular, es la siguiente ^{*6}:

Composición Molecular			
Hidrocarburos Saturados (50-60 %)	n-Alcanos	Gaseosos: C ₁ a C ₄	15 -20 %
	Isoalcanos	Líquidos: C ₅ a C ₁₅	10-20 %
	Cicloalcanos	Sólidos : C _{→16}	20-40 %
Hidrocarburos No Saturados			25 -40 %
Resinas o Asfaltenos			0- 40 %

Tabla 2.2 Composición Molecular

2.2.1 Hidrocarburos según su estructura

Podemos dividir a los hidrocarburos según su estructura en:

- *Cadena abierta*
- *Cadena cerrada.*

2.2.1.1 Hidrocarburos de cadena abierta

En los compuestos de cadena abierta que contienen más de un átomo de carbono, los átomos de carbono están unidos entre sí formando una cadena lineal que puede tener una o más ramificaciones.

Los hidrocarburos de cadena abierta se dividen en Saturados y No Saturados.

2.2.1.1 Saturados

Alcanos o Parafínicos

Los hidrocarburos *saturados* de cadena abierta forman un grupo homólogo denominado *alcanos o parafinas*. Los primeros cuatro miembros del grupo son gases a presión y temperatura ambiente; los miembros intermedios son líquidos, y los miembros más pesados son semisólidos o sólidos.

Los alcanos son la familia más numerosa en el petróleo crudo y se conocen como parafinas, pueden ser lineales o ramificados y su longitud varía de 1 a 40 carbonos. Los ciclos pueden ser saturados, donde varios carbonos se unen entre sí por medio de enlaces sencillos, ó pueden ser aromáticos, donde algunos carbonos del ciclo están unidos por enlaces dobles.

El petróleo contiene una gran variedad de hidrocarburos saturados, y los productos del petróleo como la gasolina, el aceite combustible, los aceites lubricantes y la parafina consisten principalmente en mezclas de estos hidrocarburos que varían de los líquidos más ligeros a los sólidos.

El metano CH_4 es un alcano normal o también llamados de cadena lineal.

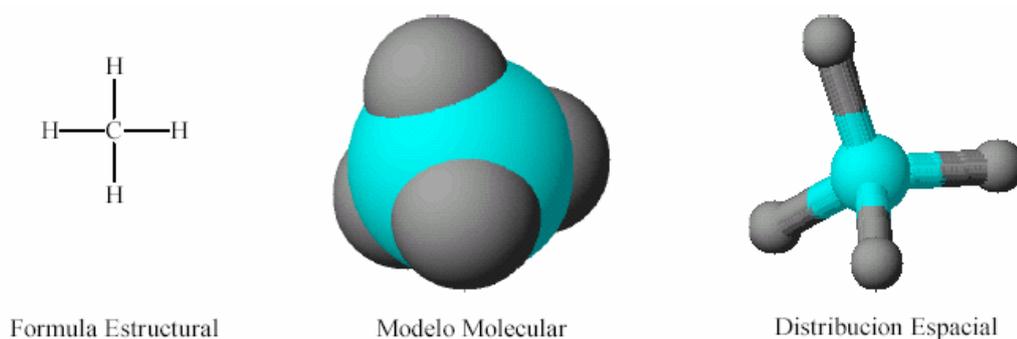


Figura 2.6 Molécula de Metano ^{*15}

Propiedades físicas

Las temperaturas de fusión y ebullición aumentan con el número de carbonos y son mayores para los compuestos lineales pues pueden compactarse mas aumentando las fuerzas intermoleculares.

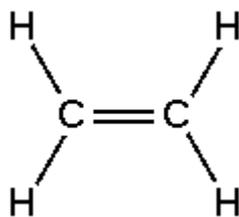
Son menos densos que el agua y solubles en disolventes apolares.

2.2.1.1.2 No saturados

Alquenos u olefinas

El grupo de los *alquenos u olefinas* está formado por hidrocarburos de *cadena abierta* en los que existe un doble enlace entre dos átomos de carbono. Al igual que los alcanos, los miembros más bajos son gases, los compuestos intermedios son líquidos y los más altos son sólidos. Los compuestos del grupo de los alquenos son más reactivos químicamente que los compuestos saturados.

La fórmula genérica es C_nH_{2n} . El alqueno más simple es el eteno o etileno:



Al igual que ocurre con otros compuestos orgánicos, algunos alquenos se conocen todavía por sus nombres no sistemáticos, en cuyo caso se sustituye la terminación **-eno** sistemática por **-ileno**, como es el caso del *eteno* que en ocasiones se llama *etileno*, o *propeno* por propileno.

Propiedades físicas

Las temperaturas de fusión son inferiores a las de los alcanos con igual número de carbonos puesto que, la rigidez del doble enlace impide un empaquetamiento compacto.

Alquinos

Los miembros del grupo de los alquinos contienen un triple enlace entre dos átomos de carbono de la molécula. Son muy activos químicamente y no se presentan libres en la naturaleza.

El alquino más simple es el *acetileno*.



Propiedades físicas

Sus propiedades físicas y químicas son similares a las de los alquenos. Las reacciones más características son las de adición.

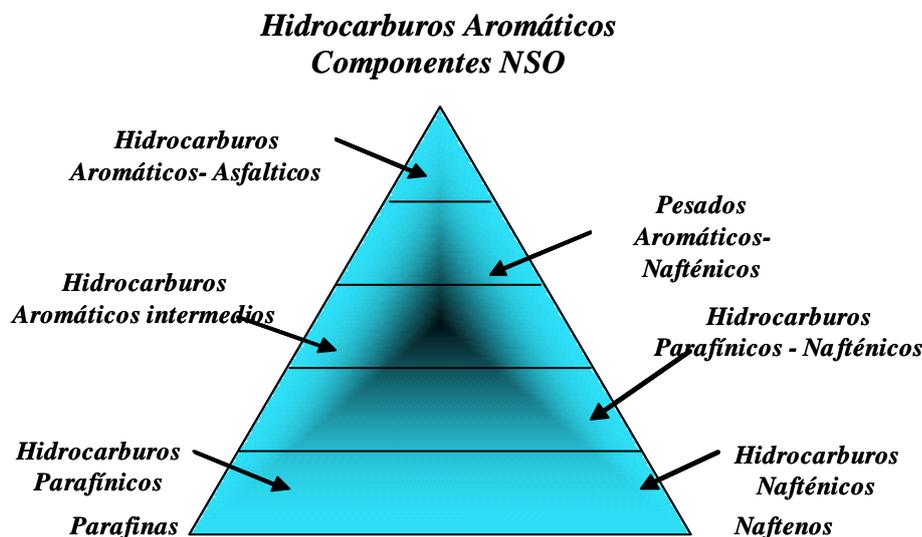
2.2.1.2 Hidrocarburos de Cadena Cerrada

2.2.1.2.1 Aromáticos

Los compuestos orgánicos pueden clasificarse en dos grandes clases: *aromáticos* y *alifáticos*. Los significados originales de las palabras son “*aromático*” (fragante) y “*alifático*” (graso).

Los compuestos alifáticos son de cadena abierta, con excepción de la aparición ocasional de un grupo fenilo (-C₆H₅), un radical derivado del Benceno. En cambio, los compuestos aromáticos son el Benceno y los compuestos de comportamiento químico similar.

Las propiedades aromáticas son las que distinguen al Benceno de los hidrocarburos alifáticos. Hay ciertos compuestos anulares que parecen diferir estructuralmente del Benceno y, sin embargo, se comportan de forma similar debido a que se parecen a éste en su estructura electrónica básica, por lo que también son aromáticos.



El carácter de aromaticidad, se debe a la existencia de dobles enlaces conjugados en anillos cíclicos (como el benceno), y confiere a los compuestos ciertas propiedades características, que los diferencian de los demás, lo que justifica su estudio como grupo propio.

Los hidrocarburos alifáticos se pueden subdividir, a su vez, en acíclicos y alicíclicos, según que la cadena hidrocarbonada sea abierta o cerrada (cíclica).

2.2.1.2.2 Alicíclicos

Están formados por cadenas carbonadas cíclicas. A este grupo pertenecen los cicloalcanos, cicloalquenos y cicloalquinos.

Monocíclicos

En los compuestos cíclicos, los átomos de carbono forman uno o más anillos cerrados. Los dos grupos principales se subdividen según su comportamiento químico en saturados e insaturados.

Los ciclos saturados se conocen como ciclo-alcanos, ciclo-parafinas o naftenos y son un componente minoritario del petróleo crudo.

Cicloalcanos

Tienen cadena cerrada en forma de anillo, cada carbono enlaza tetraédricamente, o aproximadamente de forma tetraédrica con otros dos carbonos y dos hidrógenos, se les añade el prefijo ciclo.

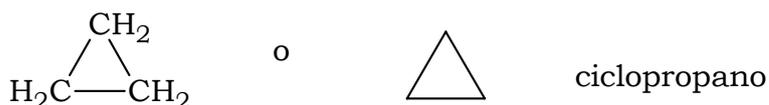
Los compuestos cíclicos normalmente se nombran como cicloalcanos sustituidos por grupos alquilo en lugar de alcanos sustituidos por ciclos. La única excepción a esta regla ocurre cuando la cadena alquímica contiene un número mayor de carbonos que el anillo. En estos casos, el anillo se considera un sustituyente del alcano de cadena abierta y se nombra utilizando el prefijo ciclo.

Propiedades físicas

Los puntos de fusión y de ebullición son superiores a los de sus correspondientes alcanos. Su geometría facilita un ordenamiento en la estructura sólida más estable y una mayor intensidad en las fuerzas intermoleculares.

El petróleo de ciertos lugares es rico en cicloalcanos (particularmente en California), conocidos en la industria como Naftenos.

Un ejemplo de cicloalcano es el Ciclopropano.

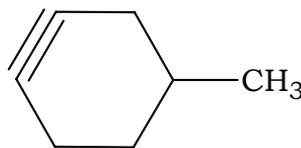
**Cicloalquenos**

Se nombran igual que los cicloalcanos pero cambiando la terminación ano por **eno**. Cuando sólo hay un doble enlace se considera que los átomos de carbono implicados en él ocupan la posición 1 y 2 del anillo, por lo que no hace falta indicar la posición del doble enlace.

Cicloalquinos



ciclopentino



4-metil-1-ciclohexino

Se nombran igual que los cicloalquenos, cambiando la terminación eno por **ino**.

Policíclicos

Los hidrocarburos policíclicos son una familia de hidrocarburos aromáticos compuesta de estructuras Bencenoides policíclicas. Es decir, de compuestos que contienen dos o más anillos de Benceno unidos por un extremo común, (un enlace C-C). Tales compuestos también se llaman sistemas de anillos fusionados.

Los tres más comunes son el naftaleno, $C_{10}H_8$ (bolas de naftalina), el antraceno, $C_{14}H_{10}$, y el fenantreno, $C_{14}H_{10}$. Tales compuestos se comportan como aromáticos ya que:

- Son resistentes a la oxidación y a la reducción.
- Son resistentes a cualquier tipo de adición.
- Son más estables que los alifáticos.
- Son cancerígenos

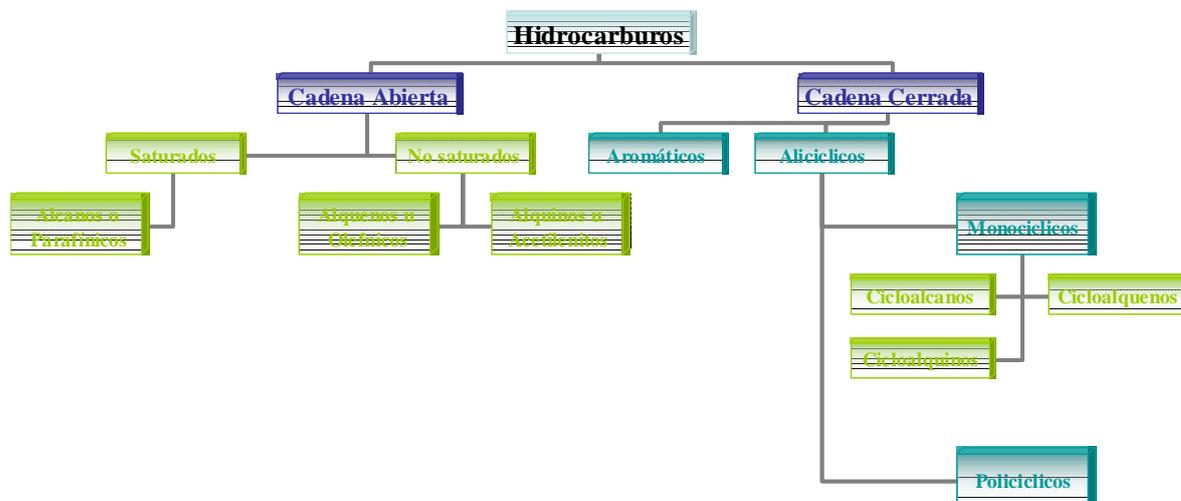


Figura 2.8 Clasificación de hidrocarburos*6

2.3 Clasificación según su comercialización

Son miles los compuestos químicos que constituyen el petróleo, y, entre muchas otras propiedades, estos compuestos se diferencian por su volatilidad (dependiendo de la temperatura de ebullición).

Al calentarse el petróleo, se evaporan preferentemente los compuestos ligeros (de estructura química sencilla y bajo peso molecular), de tal manera que conforme aumenta la temperatura, los componentes más pesados van incorporándose al vapor.

Las curvas de destilación **TBP** (del inglés “true boiling point”, temperatura de ebullición real) distinguen a los diferentes tipos de petróleo y definen los rendimientos que se pueden obtener de los productos por separación directa.

Los yacimientos de aceite crudo están constituidos por hidrocarburos líquidos, a las condiciones de presión y temperatura del yacimiento, con una viscosidad menor o igual a 10,000 centipoises. Esta viscosidad es medida en el laboratorio a la temperatura original del yacimiento y a la presión atmosférica, como un líquido estabilizado libre de gas.

Es práctica común hablar de clases de aceite crudo de acuerdo a su peso específico, y expresado en una escala normalizada por el Instituto Estadounidense del Petróleo (American Petroleum Institute). Esta escala es llamada densidad API, o comúnmente conocida como grados API y esta en función de la densidad relativa.

$$Densidad \text{ } ^\circ API = \frac{141.5}{\gamma_o} - 131.5$$

En la siguiente tabla se muestra una clasificación del aceite crudo en términos de su densidad.

Clasificación del aceite de acuerdo a su densidad		
Aceite crudo	Densidad (gr/cm ³)	Densidad (grados API)
Extrapesado	> 1.0	< 10.0
Pesado	1.01 – 0.92	10.1 – 22.3
Mediano	0.91 – 0.87	22.4 – 31.1
Ligero	0.86 – 0.83	31.2 – 39
Superligero	< 0.83	> 39

Tabla 2.3 Clasificación del aceite*⁸

Para propósitos comerciales y asegurar un mejor valor económico de los hidrocarburos mexicanos, los aceites crudos vendidos nacional e internacionalmente son en general mezclas de aceites de diferentes densidades como se muestra en la siguiente tabla:

Clasificación de mezclas de aceites mexicanos		
Tipo de aceite	Clasificación	Densidad (grados API)
Maya	Pesado	22
Istmo	Ligero	32
Olmeca	Superligero	39

Tabla 2.4 clasificación de mezclas*⁸

2.3.1 Producción

En el año 2001 la producción total de crudo creció 22.7% respecto de 1990 al alcanzar los 3,127 mbd siendo de estos 1,997 mbd (63.8%) de crudos pesados y 1,130 mbd (36.2%) de crudos ligeros.

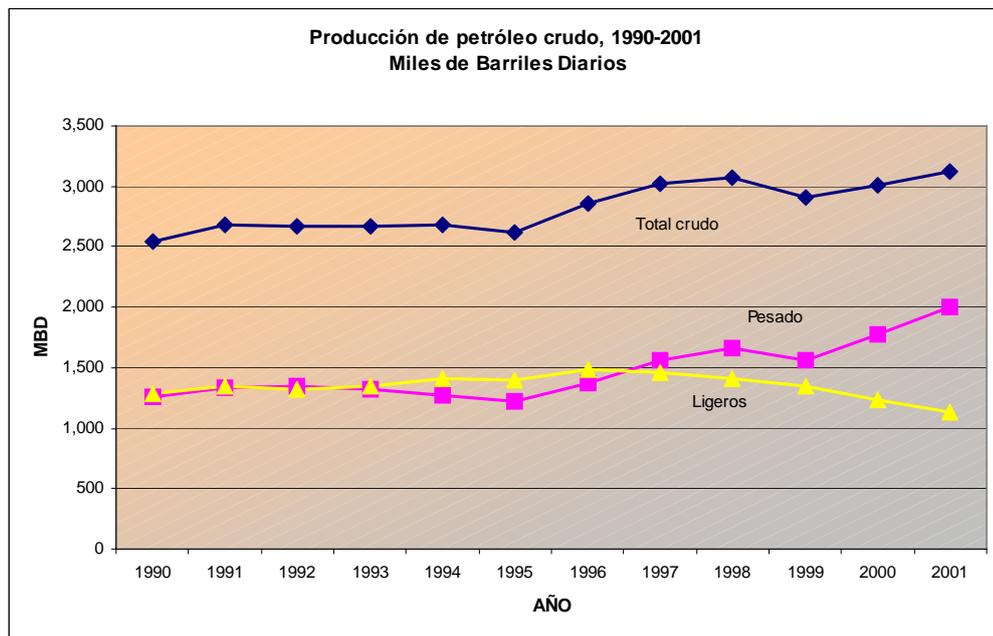


Figura 2.9 BDI PEMEX , marzo 2002*⁸

Como productor de petróleo crudo en el año 2001, México ocupa el 7º lugar en el contexto internacional después de Rusia, Arabia Saudita, Estados Unidos, Noruega, China e Irán.

Producción nacional de petróleo crudo
miles de barriles diarios

Año	Total crudo	Pesado	Ligero	Superligero
2004	3,383	2,458	790	135
enero	3,417	2,487	809	121
febrero	3,360	2,429	805	126
marzo	3,368	2,448	791	128
abril	3,439	2,514	794	131
mayo	3,394	2,466	792	135
junio	3,436	2,507	791	138
julio	3,363	2,432	790	141
agosto	3,354	2,424	789	141
septiembre	3,431	2,504	789	138
octubre	3,451	2,525	788	138
noviembre	3,364	2,451	772	141
diciembre				
diciembre	3,222	2,311	766	145
2005*	3,330	2,406	792	132
enero	3,351	2,446	784	121
febrero	3,349	2,442	787	120
marzo	3,252	2,345	780	126
abril	3,409	2,489	791	129
mayo	3,441	2,501	808	132
junio	3,425	2,454	824	147
julio	3,082	2,167	769	145

*Período enero-julio de 2005.

Fuente: BDI PEMEX, agosto de 2005.

Tabla 2.5 Producción nacional de petróleo crudo^{*8}

2.4 Importancia de los Hidrocarburos^{*8,9,15,17}

Los materiales que usa el hombre para satisfacer sus necesidades son recursos naturales o derivados de estos, que pueden clasificarse en renovables y no renovables. Los no renovables incluyen a los minerales y al petrolero. Desde hace más de un siglo se extrae petróleo de los yacimientos que lo contiene.

El Uso que se le dio al petróleo durante los primeros noventa años de la industria petrolera fue la producción de combustibles, para satisfacer las necesidades de energía en transporte, cocina, iluminación calefacción, industria, agricultura, recreación y servicios diversos. Es decir casi todas las actividades humanas requieren o se facilitan con los derivados del petróleo^{*17}

La industria petrolera actualmente es una de las más importantes debido a que los hidrocarburos como el aceite y gas natural, constituyen la principal fuente de energía a nivel mundial y abastecen en México más del 80% de la demanda total de energía, esto se debe principalmente a su predominio en el sector transporte, donde el uso de la energía crece fuertemente. La competitividad a nivel mundial y crecimiento económico de México hacen imprescindible un sector energético petrolero sólido, eficiente, eficaz y moderno. ^{*12}

La principal aplicación del crudo es para obtención de energía, a través de sus productos refinados: gasolina, gas-oil (diesel), fuel-oil, keroseno, etc.

Otros usos: materia prima para la industria **petroquímica** (polímeros, etc.); materia prima para lubricantes (aceites y grasas para motores); aglomerantes asfálticos (fracciones pesadas).

En la Tabla 2.6 se muestran las fórmulas de los hidrocarburos más abundantes en el petróleo crudo y en el gas natural, así como algunos de sus usos.

Solamente se incluyen las fracciones del petróleo crudo que se separan por destilación fraccionada y que luego se usan para preparar los combustibles y en algunos casos se usan como materia prima para la petroquímica. Por ejemplo, la mitad del Tolueno y de los xilenos se emplean en gasolinas de alto octanaje, donde reemplazan, en cierto sentido, a los componentes alifáticos (inferiores como combustibles) de los cuales se obtuvieron.

PETRÓLEO CRUDO		
<i>Formula</i>	<i>Nombre</i>	<i>Aplicación</i>
C_nH_{2n+2} Con n=5 en adelante	Hidrocarburos Parafínicos	Principales componentes del petróleo crudo. Mediante destilación se separan las siguientes fracciones: Naftas, Queroseno, Gasoleo y parafinas con más de 25 carbonos
C_4H_{10} a $C_{10}H_{22}$	Naftas	Para preparar gasolinas. Mediante desintegración y reformación se mejora la gasolina y se preparan materias primas para la petroquímica.
C_9H_{20} a $C_{16}H_{34}$	Queroseno	Para combustible de aviones jet, tractores, para estufas de aceite y para calefacción.
$C_{15}H_{32}$ a $C_{25}H_{52}$	Gasóleo	Para diesel. Por desintegración se obtienen materias primas para la petroquímica.
C_n	Parafinas con + de 25 carbonos.	Se usan para obtener combustibles más ligeros por desintegración, para lubricantes.

GAS NATURAL		
<i>Formula</i>	<i>Nombre</i>	<i>Aplicación</i>
CH_4	Metano	Principal componente del gas natural, combustible y materia prima para la petroquímica
CH_3-CH_3	Etano	Gas que suele acompañar al gas natural. Se usa para obtener Etileno, un producto petroquímico básico.
$CH_3-CH_2-CH_3$	Propano	Suele acompañar al gas natural. Se usa como combustible para estufas y para obtener Propileno, que es el segundo componente del gas LP.
$CH_3-(CH_2)_2-CH_3$	Butano	Como combustible, es el componente mayoritario del gas LP. Se usa Como propelente y en petroquímica.

Tabla 2.6 Usos de Los hidrocarburos *15

Capítulo 3 Asfaltenos

3.1 Generalidades^{*18,20}

Los asfaltenos no son una especie química sino una familia de compuestos que presentan sólo un comportamiento global característico. Bajo el término "asfaltenos" se agrupa a los componentes que quedan como fracción insoluble luego de tratar una mezcla en determinadas condiciones (solventes, temperaturas, etc).

La composición de esta fracción insoluble varía de petróleo en petróleo y la característica común, que los hace importantes en el estudio de los yacimientos y en la producción de petróleo, es que suelen originar precipitados (sólidos) que dañan el medio poroso o bloquean las tuberías de conducción.

En general, desde el punto de vista de la producción de petróleo, comparten muchas características con las parafinas (ambas fracciones generan depósitos sólidos) pero las propiedades de solubilidad y respuesta a los tratamientos térmicos o bacterianos son netamente diferentes.

Los asfaltenos son partículas sólidas semicristalinas de color café o negro que contienen anillos condensados de hidrocarburos aromáticos; básicamente contienen cerca del 80 % de carbón y además tienen hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, azufre, metales, etc. * 19

Sus principales características son:

- Compuestos Polares
- Hidrocarburos Aromáticos
- Peso molecular mayor 1,000
- Precipitan como sustancias oscuras por dilución con parafinas de bajo punto de ebullición (pentano-heptano)

3.1.1 Estructura Molecular

La complejidad atómica del asfalto ha impedido la formulación de su estructura molecular. Existen indicaciones que el asfalto consiste en núcleos aromáticos condensados que cargan radicales alquilo y alicíclicos con hetero elementos (nitrógeno, oxígeno y azufre) dispersos en posiciones heterocíclicas. *21

Peso Molecular

Su peso molecular varía de forma considerable según el solvente utilizado, el método empleado para determinarlo y los elementos que lo constituyen.

Propiedades

Las propiedades que se encuentran con el peso molecular del elemento son:

- T_c ; temperatura Crítica.
- T_b ; temperatura de Ebullición.
- V_c ; Volumen Crítico.
- W ; Factor Acéntrico.
- ρ_o ; Densidad del Líquido.

3.2 Caracterización ^{*22,23}

El análisis de los fluidos del yacimiento (aceite, gas y agua), consiste en una serie de pruebas de laboratorio, las cuales se diseñan para obtener propiedades físicas y composiciones requeridas dentro de un estudio de caracterización de yacimientos.

Por lo general, los cálculos de balance de materia son muy utilizados en el estudio de yacimientos y éstos se realizan con la información obtenida de estos análisis. Algunas de las propiedades físicas obtenidas, todas a temperatura del yacimiento son:

- A Diferentes condiciones de Presión y Temperatura Constante*
- Presión de saturación (burbujeo, p_b , o rocío, p_r).
 - Factor de volumen (aceite, B_o , gas, B_g , y agua, B_w).
 - Relación de gas disuelto en el aceite (R_s).
 - Factor de volumen total (B_t).
 - Compresibilidad isotérmica (aceite, c_o , gas, c_g , y agua, c_w).
 - Viscosidad (aceite, μ_o , gas, μ_g , y agua, μ_w).
 - Factor de compresibilidad, Z .

Estas propiedades son función de la temperatura y de la presión, desde una presión que puede ser superior a la presión inicial del yacimiento, pasando por la presión de saturación hasta una presión mucho más baja. Además, también se determinan cantidades y propiedades del gas en el separador, gas y aceite en tanques a diferentes condiciones de separación.

La caracterización de yacimientos consiste en detectar y evaluar los parámetros de la formación que afectan el comportamiento de flujo, entre los cuales se tiene, la permeabilidad, la porosidad, la anisotropía, las fuerzas capilares y mojabilidad, la estratificación, las fallas geológicas, las discordancias, los acuíferos, el fracturamiento, la compartimentalización, etc. ^{*23}.

Para la caracterización de los fluidos hidrocarburos se hace uso de información obtenida de laboratorio, la cual consiste principalmente en:

- Distribución de la fracción molar de los componentes más ligeros.
- Fracción molar, peso molecular y gravedad específica de los componentes residuales.
- Relaciones Presión–Volumen-Composición obtenidas a través de experimentos en los que se depresiona una celda permitiendo la expansión del contenido.

La distribución molar de los componentes ligeros es usualmente obtenida a través de un cromatógrafo.

En tanto que las fracciones más pesadas son agrupadas en pseudo componentes los cuales tendrán propiedades promedio asignadas a partir de correlaciones, por tal motivo, es necesario considerar que:

- Los experimentos de laboratorio son realizados sobre muestras obtenidas en el campo de interés y las pruebas realizadas tratan de reproducir las condiciones de campo.
- Para los componentes de bajo peso Molecular, los laboratorios tienen métodos analíticos que pueden fácilmente identificar los componentes y los isómeros de estos componentes.

3.3 Problemática ^{*24}

Uno de los principales problemas en la producción de petrolero es la depositación de componentes pesados los cuales pueden bloquear la matriz del yacimiento, evitando el flujo del aceite y obstruyendo las tuberías de producción, esto reduce la eficiencia de producción y aumenta los costos.

La precipitación de sólidos que provienen de los aceites representa un enorme problema en un gran número de regiones productoras de petróleo. Bajo ciertas condiciones de presión y

temperatura y de acuerdo a su composición, los componentes más pesados de un aceite crudo (hidrocarburos de alto peso molecular, bitúmenes y asfaltenos) pueden precipitar al estar fluyendo por el pozo llegando incluso a depositarse en las paredes de la tubería, produciendo así una capa sólida que restringe el flujo de aceite.^{*25} A pesar de los esfuerzos realizados por áreas como la Química, la Termodinámica y la Electrocínética en el estudio de la precipitación de asfaltenos, no se ha proporcionado una explicación general aceptable acerca de los mecanismos fundamentales que intervienen en su precipitación, lo cual puede ser función de la composición del crudo, ya que no existen 2 crudos iguales.

La precipitación de asfaltenos, o de compuestos parafínicos de alto peso molecular, puede ocurrir dentro del yacimiento, en la secuencia productiva o en los tanques de almacenamiento. Al formarse "tapones" dentro de las tuberías o barreras dentro de los yacimientos que restringen a las gargantas porosas y afectan a las características de mojabilidad o adherencia de las superficies de los minerales, influyen en la predicción de la cualidad de los yacimientos y en la evaluación misma de la cuenca.

Se ha observado que los campos que presentan (o han presentado) problemas de precipitación de asfaltenos generalmente producen aceites ligeros a intermedios. Este hecho puede ser explicado al considerar que los aceites ligeros a intermedios generan burbujas ricas en parafinas ligeras que interactúan con el aceite favoreciendo a la precipitación y al depósito de asfaltenos.

La precipitación de asfaltenos puede ocurrir aún si no se alcanza el punto de burbuja. Cuando el aceite de un yacimiento entra al pozo, se genera un estado de turbulencias violentas favoreciendo a la formación de burbujas y causando consecuentemente la precipitación de asfaltenos en el fondo del pozo.

La precipitación de asfaltenos tiene tres principales causas:

- Cambios de Presión y Temperatura
- Cambios composicionales y
- Fenómenos electrostáticos.

3.4 Manifestación de Asfaltenos *²⁶

El daño a la formación debido a la floculación y depositación de asfaltenos puede ocurrir a cualquier profundidad del yacimiento o cerca del agujero del pozo.

Es generalmente aceptado que la floculación de asfaltenos puede suceder por la temperatura, presión, cambios en la composición de los fluidos del yacimiento, o efectos electroquímicos debido a la generación de potencial durante el flujo de fluido en el yacimiento. Usualmente, en el caso de producción normal del yacimiento no hay cambios significativos en la temperatura. Una forma de inhibir la depositación de asfaltenos es cuando las caídas de presión son graduales en la vida productiva del pozo, es decir que no haya cambios abruptos en las caídas de presión.

Por lo tanto al transcurrir el tiempo y cuando los campos ya son maduros, se espera que la problemática con los asfaltenos disminuya. Consecuentemente, solo se consideran dos mecanismos dominantes en la precipitación de asfaltenos, si ocurre en el yacimiento será por cambios en la composición y /o por efectos electroquímicos.

3.4.1 Floculación debido a los cambios de composición

Existen 2 formas comunes para que la composición de los fluidos del yacimiento cambien, por abatimiento normal durante la cual los componentes ligeros de los fluidos del yacimiento son producidos en mayor proporción (durante la producción primaria se maneja gas disuelto) y otra forma es la inyección de fluidos para recuperación mejorada de aceite (EOR).

La composición de los fluidos del yacimiento cambian durante la producción primaria de aceite, casi siempre el cambio se refleja en la caída de la GOR (Rel. gas-aceite) y la densidad API. Ambas propiedades de esta composición tienden a cambiar como consecuencia de esta caída de presión y entonces probablemente se presente la floculación de asfaltenos en los fluidos del yacimiento. Sin embargo, aunque la depositación de asfaltenos este ocurriendo durante la producción primaria de un yacimiento, Se espera que los problemas de asfaltenos disminuyan conforme progresa la producción con el tiempo, mientras se mantengan todos los parámetros constantes.

“Caracterización de Hidrocarburos con asfaltenos -Estudio de un caso”

Si se presenta la depositación por los cambios de composición, entonces un camino factible de un yacimiento es la recuperación secundaria o terciaria. En la recuperación secundaria se inyecta un fluido en el yacimiento con el propósito de mantener la presión durante la producción. Dependiendo de la naturaleza (composición) del fluido inyectado, los asfaltenos pueden empezar a flocular y a depositarse en los poros y espacios de la matriz del yacimiento (fig. 1), resultando en un severo daño a la formación y posiblemente irreversible. Una situación similar puede ocurrir en la recuperación terciaria, donde los químicos y/o solventes miscibles son adicionados a la formación de este modo altera la composición del fluido del yacimiento (para esa sustancia, algunos cambios en la composición con el proceso empleado tiene el potencial de resultar en floculación de asfaltenos).

De aquí la importancia de predecir la presión y temperatura a la cual se presentará la depositación, así como seleccionar adecuadamente los fluidos que se inyectaran.

3.5 Causas de depositación de asfaltenos^{*27,28}

Dentro del estudio de la naturaleza y el desarrollo de los asfaltenos, los siguientes puntos son importantes para entender cómo precipitan:

1. Los asfaltenos son los compuestos más pesados y más polares de un aceite crudo que tienden a asociarse con las resinas (menos pesados y menos polares que los asfaltenos)
2. Menor será la cantidad de asfaltenos precipitados mientras mayor sea el número de átomos de Carbono en el precipitante. ^{* 29}
3. La precipitación comienza cuando el aceite crudo se acerca al punto de burbuja y es máxima cuando alcanza ese punto. ^{*30}
4. Los asfaltenos son solubles en compuestos como el benceno, el xileno y el tolueno. ^{*31}
5. La precipitación puede ser reversible, irreversible y/o parcialmente reversible.

La precipitación es la formación de una fase sólida en equilibrio termodinámico.

“Caracterización de Hidrocarburos con asfaltenos -Estudio de un caso”

La depositación significa el asentamiento de partículas sólidas. Después de que los asfaltenos se precipitan, estos se depositan en la superficie de la roca causando taponamientos y cambios de mojabilidad de la roca.

La depositación de asfaltenos se debe a la adsorción seguida por una retención o mecanismo de entrampamiento.

El primer paso en el proceso de depositación es la rápida adsorción de los asfaltenos por un sitio activo en la superficie de la roca. Este efecto incrementa la continua depositación y la cantidad depositada nunca alcanza una meceta.

Esta depositación causa reducción de la permeabilidad y cambios en la mojabilidad, aunque también, puede inducir cambios favorables en las permeabilidades relativas y mejorar el desplazamiento del fluido.

Los parámetros que gobiernan la precipitación de los asfaltenos son la composición del crudo, la presión y la temperatura del yacimiento. Así dependiendo de los cambios de estos parámetros, la depositación de componentes pesados varía.

Hay dos hipótesis respecto a la naturaleza de los asfaltenos en solución:

1. Los asfaltenos pueden disolverse en el aceite y precipitarse dependiendo de las condiciones termodinámicas de temperatura, presión y composición, por lo que considera a la precipitación de asfaltenos como un proceso termodinámicamente reversible.
2. Los asfaltenos son partículas sólidas de diferentes tamaños que se suspenden en forma coloidal en el crudo y son estabilizadas por moléculas poliméricas largas (resinas). Este planteamiento supone que el proceso de precipitación de asfaltenos es irreversible.

3.5.1 Efectos de Temperatura, Presión y Composición. ^{*28,30}

El lugar geométrico de los puntos de la Presión, Temperatura y Composición (P,T,x) en un diagrama de fases al cual ocurre la depositación es llamado ***Envolvente de Depositación de Asfaltenos (EDA)***.

Se obtiene en los inicios de su desarrollo a nivel experimental. Esta herramienta es de gran utilidad práctica, ya que es utilizada en el modelamiento del comportamiento del fluido del yacimiento. Con el conocimiento de la EDA, el ingeniero de campo, en principio puede corregir la operación de su proceso de tal forma que evite caer dentro de la zona de la EDA, o si no se puede evitar, al menos llevar el proceso donde las condiciones de depositación sean las mínimas.

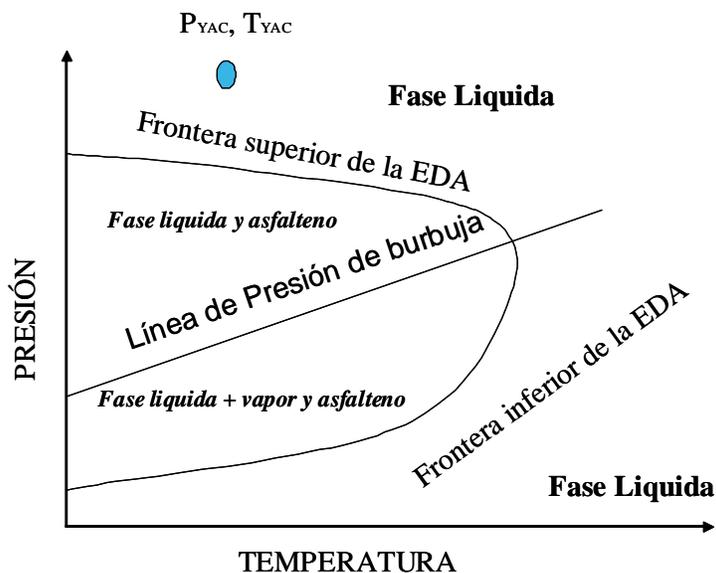


Fig.3.1 Envolvente de la depositación de asfaltenos (EDA)^{*30}

En la figura 3.1 se muestra una EDA típica de un crudo, esta fue construida al observar las condiciones de presión y temperatura a la cual ocurre el fenómeno.

Se observa que la depositación es dependiente de la presión, y que en los puntos de presión vecinos a la presión de burbuja el problema es más significativo. También se observa que el fenómeno depende de la temperatura, a medida que disminuye la temperatura la precipitación se incrementa.

Las regiones definidas en una EDA (figura 3.1) de acuerdo a las fases existentes son cuatro. Con el objetivo de mostrar estas regiones en la figura 3.2 se presenta a nivel de pozo lo que puede ocurrir en cierto momento de la vida productiva de dicho pozo:

- Fase líquida : Región que se encuentra arriba de la frontera superior de la EDA
- Fase líquida y asfalteno: Región limitada por la frontera superior de la EDA y la Línea de presión de burbuja
- Fase Líquida, vapor y asfalteno: Región Limitada por la línea de presión de burbuja y la frontera inferior de la EDA.
- Fase Líquida y Vapor: Región que se encuentra en la parte inferior de la frontera inferior de la EDA.

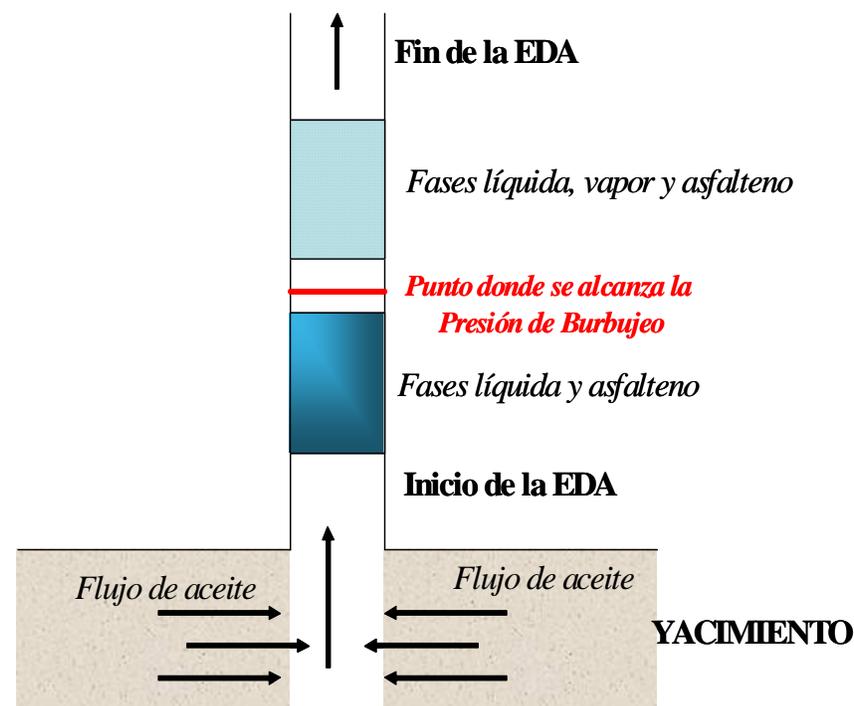


Fig.3.2 Regiones termodinámicas de una Envoltorio de Deposición de Asfaltenos^{*30}

3.6 Experimentos de laboratorio^{*22}

Para simular el comportamiento a condiciones de yacimiento, debido al abatimiento de presión por la extracción de los hidrocarburos, se llevan a cabo dos tipos de separación (experimentos) de fluidos, ambos a temperatura de yacimiento.

3.6.1 Evaluación de la presión de saturación

El proceso para evaluar la presión de saturación es la siguiente:

a) En una celda PVT, se carga una muestra del fluido del yacimiento con la temperatura del yacimiento y la presión del yacimiento ó algo mayor, se permite al sistema estabilizarse en este punto debemos recordar que estamos en una sola fase.

b) La presión es disminuida, (a temperatura constante y masa constante) y el nuevo volumen de fluido es registrado, se repite este experimento para diferentes puntos. Dado que los gases son mas compresibles que los líquidos, arriba de la presión de saturación se tendrá una relación directa entre presión y volumen, por lo que en la presión de saturación habrá un punto de inflexión.

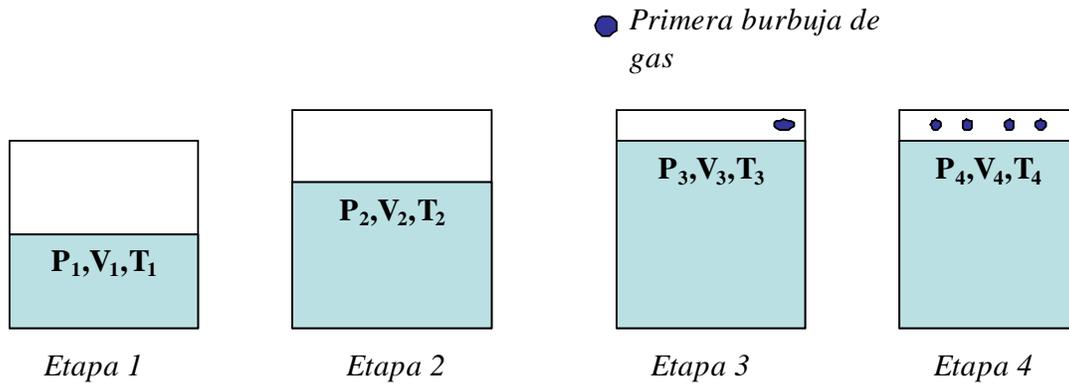


Figura 3.3 Evaluación de la presión de saturación

De acuerdo a la figura y a la explicación anteriormente descrita.

$$p_1 > p_2 > p_3 > p_4$$

$$V_1 < V_2 < V_3 < V_4$$

$$T_1 = T_2 = T_3 = T_4$$

3.6.2 Separación Diferencial (Vaporización diferencial o Expansión diferencial o Liberación diferencial)

Normalmente después de encontrar la Pb, las muestras de aceite negro son sujetas a este experimento, el cual esencialmente se basa en el siguiente procedimiento:

- 1) Se introduce una muestra representativa en una celda PVT, estableciendo la misma a las condiciones de saturación del yacimiento.
- 2) Se reduce la presión en la celda incrementando el volumen de la misma, se permite la estabilización de la mezcla, (gas y aceite) y se extrae todo el gas libre de la celda quedando en la misma únicamente líquido por lo que se repiten los puntos 1 y 2 para diferentes presiones.
- 3) El volumen de líquido remanente en la última etapa, el cual deberá estar a la presión atmosférica, es entonces estabilizado a la temperatura atmosférica y medido nuevamente.
- 4) Se descarga el líquido y su densidad es obtenida.
- 5) Las densidades del líquido en cada una de las etapas pueden ser calculadas de un balance de materia, conociendo los volúmenes y pesos moleculares del gas removido.

Algunos de los datos que pueden ser obtenidos del experimento son:

- Bo. Factor de volumen del aceite
- Bg. Factor de volumen del gas
- Rs. Relación gas aceite
- ro. Densidad del aceite
- gg. Gravedad específica del gas
- tg. Factor de desviación del gas
- mo. Viscosidad del aceite
- mg. Viscosidad del gas

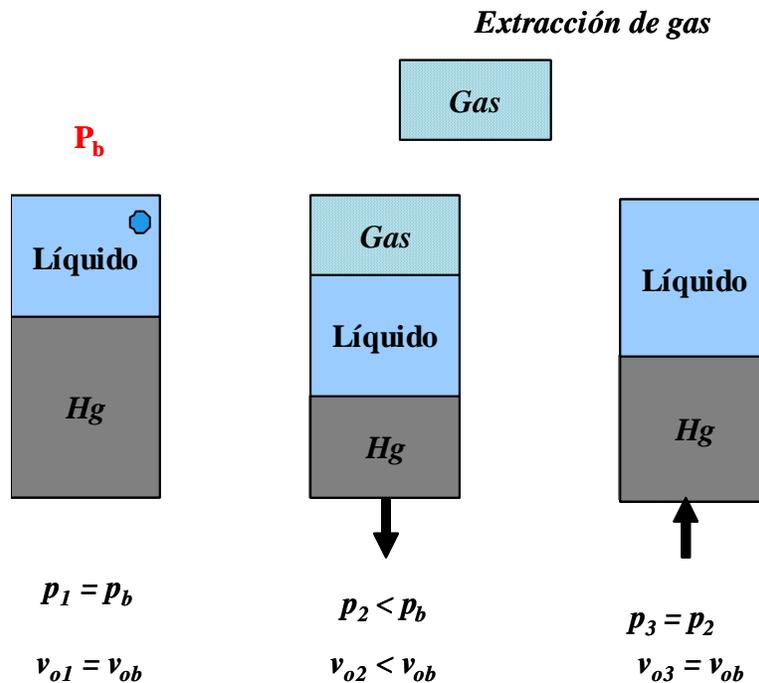


Figura.3.4 Liberación diferencial

3.6.3 Expansión a composición constante. (Vaporización flash o liberación flash o expansión flash)

Este experimento es principalmente utilizado cuando se trata de determinar el punto de rocío de un gas o el punto de burbuja de un aceite volátil, aunque puede ser utilizado para aceite crudo, como en los experimentos anteriores, el proceso será isotérmico.

El procedimiento consiste en lo siguiente:

Para definir valores de presión, medir los volúmenes resultantes de:

- 1) Una sola fase arriba de la presión de saturación.
- 2) Volumen de vapor, líquido y total de las fases debajo de la presión de saturación.

- Composición original y temperatura del yacimiento constante
- Abatir la presión del sistema disminuyendo el volumen de mercurio (se extrae mercurio de la celda) lo que provoca la expansión del aceite, incrementando su volumen.

“Caracterización de Hidrocarburos con asfaltenos -Estudio de un caso”

- Se obtiene la presión de saturación y se empieza a liberar el gas disuelto en el aceite(a partir de la presión de saturación).
- Se mide la presión y volumen de aceite contenido en la celda (para cada presión se mide el volumen).

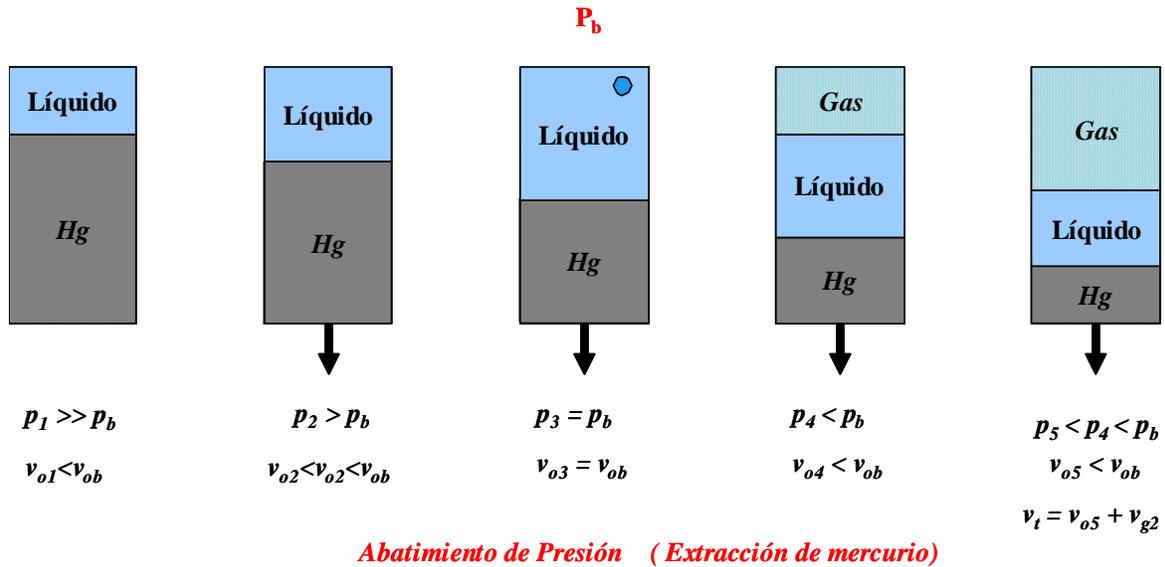


Figura.3.5 Separación Diferencial (Flash)

3.6.4 Experimentos de etapas de separación

Consiste en un conjunto de presiones y temperaturas donde existe separación flash.

Se especifica

- Composición de la mezcla de entrada.
- Número de etapas.
- Conexiones de las salidas de vapor y líquido para cada etapa.
- Condiciones de la etapa final (condiciones tanque)

Capítulo 4

Caracterización de Hidrocarburos con asfaltenos^{*31,32,33}

La precipitación de asfaltenos en el yacimiento ha sido un problema difícil para definir y estudiar. Las condiciones de campo que conducen a la precipitación incluyen abatimiento normal de presión, estimulaciones, operaciones con gas lift (bombeo neumático) y flujo miscible.

Investigaciones detalladas en la precipitación de asfaltenos han sido impedidas por la escasez de datos experimentales de la información de los mecanismos de precipitación implicada.^{*31}

Los así llamados “Problemas de asfaltenos” se manifiesta casi en todas las facetas de producción, procesamiento y transportación del petróleo.

La depositación de asfaltenos es un problema común en algunos campos petroleros y varía de un campo a otro, llegando a taponar total o parcialmente la formación, los aparejos de producción y líneas superficiales. Algunos daños a la formación por asfaltenos llegan a ser permanentes o su remoción es costosa, por esta razón la depositación de éstos debe ser evitada.

4.1 Modelos Teóricos^{*31}

4.1.1 Modelos termodinámicos de la precipitación de asfaltenos

Existen 2 hipótesis en cuanto a la naturaleza de los asfaltenos en solución:

- a) Los asfaltenos pueden disolverse en el aceite (líquidos) y precipitarse dependiendo de las condiciones termodinámicas de temperatura, presión y composición. Por lo anterior se considera que la precipitación de asfaltenos es un proceso termodinámicamente reversible.

- b) Los asfaltenos son partículas sólidas de diferentes tamaños que se suspenden en forma coloidal en el crudo y son estabilizadas por moléculas poliméricas largas (resinas). Este planteamiento supone que el proceso de precipitación de asfaltenos es irreversible.
- c) Existe una tercera corriente donde se considera parcialmente irreversible.

4.1.2 Modelo termodinámico de Hirschberg ^{*32}

Hirschberg y colaboradores desarrollaron un modelo termodinámico para describir el comportamiento de los asfaltos y asfaltenos en yacimientos de aceite, considerando los cambios de presión, temperatura y composición. El modelo es aplicable en condiciones donde los asfaltenos están asociados con resinas y, sirve para identificar las condiciones en las cuales puede ocurrir la precipitación de asfaltenos.

Desarrollaron el modelo basado en la teoría de solución polimérica líquido/líquido de Flory Huggins para describir el mecanismo de precipitación.

Consideran dos tipos de equilibrio Vapor/líquido y líquido/líquido, utilizando un modelo composicional que emplea la ecuación de Soave Redlich Kwong.

- Primero obtuvieron la composición de las fases líquida y vapor, suponiendo que no existe la fase asfalteno mediante un calculo flash
- Calcularon la cantidad de precipitado asfaltenico de la fase líquida, usando la teoría Flory Huggins y supusieron que esta precipitación no cambia la presión, temperatura y composición de las fases vapor líquido, conservándose así el equilibrio.
- Derivaron una ecuación para estimar la precipitación máxima de asfaltenos, $(\Phi_a)_{\max}$, suponiendo que la parte precipitada esta constituida por asfaltenos puros y la expresan como una fracción volumétrica.

$$(\phi_a)_{\max} = \exp \left[\frac{V_a}{V^L} \left(1 - \frac{V_a}{V^L} - \frac{V^L}{RT} (\delta_a - \delta^L)^2 \right) \right] \dots\dots\dots(4.1)$$

Donde:

V^L : Volumen molar de la fase líquida

δ^L : parámetro de solubilidad de la fase líquida

V_a : Volumen de asfaltenos

δ_a : Parámetro de solubilidad de los asfaltenos

V^L se obtiene de cálculos de equilibrio vapor/líquido y δ^L empleando la definición de Hildebrand para el parámetro de solubilidad del líquido.

$$(\delta^L)^2 = \frac{\Delta U^V}{V^L} \dots\dots\dots(4.2)$$

Donde:

ΔU^V es el cambio de energía en una vaporización isotérmica de una mole de líquido a gas ideal, que se calcula por medio del modelo de vapor /líquido a partir de la siguiente expresión:

$$\Delta U^V = \left(\frac{a}{b} - \frac{T}{b} \frac{da}{dt} \right) \ln \left(1 + \frac{b}{V^L} \right) \dots\dots\dots(4.3)$$

Las constantes a y b son las mismas que se utilizan en la ecuación de estado.

La solubilidad de los asfaltenos en los crudos puede ser estimada a partir de experimentos de titulación en aceites, hechas a condiciones estándar.

4.1.3 Modelo de Burke N., Hobbs R. y Kashou S. ^{*33}

Utiliza el mismo modelo de Hirschberg y colaboradores, utilizando la ecuación de estado de Zutkevitch-Joffe-Redlich-Kwong

Para este Modelo definen asfaltenos como la porción de aceite crudo el cual es insoluble en heptano pero soluble en benceno.

Seleccionando un modelo que describe los mecanismos de precipitación por la teoría de polímeros en solución, el cual es un área de la termodinámica empleada en la industria de la pintura y polímeros. Las moléculas de asfaltenos largas y voluminosas son similares en estructura y comportamiento a las moléculas de los polímeros.

Los componentes remanentes en el aceite crudo son mucho más pequeños y pueden ser vistos como fase solvente en el cual los asfaltenos son disueltos o suspendidos.

Hirschberg utiliza esta aproximación para estudios predecir el comportamiento.

El modelo inicia con el modelo teórico de Flory-Huggins polímeros en solución Líquido/Líquido.

El modelo completo depende de dos tipos de fluidos en equilibrio. Un equilibrio Vapor/líquido (VLE) del total de los fluidos del yacimiento, y un equilibrio Líquido/líquido (LLE) entre el líquido, el aceite y pseudo líquido de la fase asfalteno. El VLE de los fluidos del yacimiento es modelado primero para que la composición y las propiedades de los fluidos de la fase líquida se puedan obtener. En el segmento LLE del modelado, la fase aceite es considerada para consistir en dos fases líquidas, una fase rica en aceite actúa como solvente y una fase rica en asfalteno se comporta como polímero. De la teoría polímero en solución Líquido/líquido, el volumen de fracción de asfaltenos soluble en la fase aceite se puede determinar.

4.1.4 Modelo de Horng Cheng Ting ^{*34}

Esta basado en los principios termodinámicos para el equilibrio sólido/líquido, tomando en cuenta los efectos de la temperatura y de la composición del aceite crudo, en la precipitación de asfaltenos.

Suponiendo que los asfaltenos (sólidos) se encuentran en equilibrio termodinámico con la fase líquida, la fugacidad del componente-i en la fase sólida, f_i^s , debe ser igual a la fugacidad del mismo componente en la fase líquida, f_i^L :

$$f_i^s = f_i^L \dots\dots\dots i = 1,2,\dots\dots, nc \dots\dots\dots(4.4)$$

Si no existen grandes cambios de presión, la constante de equilibrio k_i^{LS} , se puede derivar de la ecuación anterior aplicando las definiciones de fugacidad del componente i en la fase sólida y líquida de donde se obtiene:

$$k_i^{SL} = \frac{x_i^s}{x_i^L} = \exp \left[\frac{\Delta h_i^f}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_i^f} \right) + \frac{V_i^L}{RT} (\delta_m^L - \delta_i^L)^2 + \ln V_i^L \frac{i}{V_m} + 1 - \frac{V_i^L}{V_m} \right] \dots\dots\dots(4.5)$$

i = 1,2,\dots\dots,nc

La contribución del primer término de la exponencial en la ecuación (5) solo depende de la temperatura; los demás términos están relacionados con la composición de la solución. Las constantes de equilibrio Sólido/líquido de los componentes dependen de la temperatura del sistema y están en función del calor de fusión, Δh_i^f y de la temperatura del punto de fusión T_i^f , de los parámetros de solubilidad δ_m^L y δ_i^L , así como del volumen molar del componente en solución, V_i^L y del volumen de la mezcla V_m .

Hornig Cheng desarrolló correlaciones empíricas para determinar el calor y la temperatura de fusión y el volumen molar de los componentes.

$$\Delta h_i^f = 0.9T_i^f (MW_i)^{0.55} \dots\dots\dots (4.6)$$

$$T_i^f = 374.5 + 0.261MW_i - \frac{20172}{MW_i} \dots\dots\dots(4.7)$$

$$V_i^L = 3.8(MW_i)^{0.786} \dots\dots\dots(4.8)$$

También desarrolló la correlación para determinar el parámetro de solubilidad de los componentes de la fase líquida:

$$\delta_i^L = 6.743 + 0.938\beta - 0.0395\beta^2 - \frac{13.039}{\beta} \dots\dots\dots(4.9)$$

donde $\beta = \ln(MW_i)$ y MW_i es el peso molecular del componente i.

En este trabajo los asfaltenos son tratados como un componente puro, y el modelo se simplifica suponiendo que la fase sólida contiene solamente asfalteno puro. Entonces la ecuación (4.5) puede reescribirse en términos de la fracción mol del asfalteno en la solución como:

$$x_a^L = \exp \left[-\frac{\Delta h_a^f}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_a^f} \right) - \frac{V_a^L}{RT} (\delta_m^L - \delta_a^L)^2 - \ln \frac{V_a^L}{V_m} - 1 + \frac{V_a^L}{V_m} \right] \dots\dots\dots(4.10)$$

donde el super índice L denota las propiedades de la fase líquida, aceite y los subíndices a y m son asfaltenos y mezcla respectivamente.

4.1.5 Modelo de Nghiem y Li³⁵

Estos autores presentan un modelo termodinámico en el cual el asfalteno precipitado se considera como una fase densa pura, la fase asfalto. La fugacidad de los asfaltenos en la fase asfalto se define como:

$$\ln f_a^S = \ln f_a^{S*} + \frac{V_a^S (p - p^*)}{RT} \dots\dots\dots(4.11)$$

donde f_a^S y f_a^{S*} son las fugacidades del asfalteno puro en la fase asfalto a las condiciones de p y p^* , respectivamente, R es la constante universal de los gases, T la temperatura y p^* es la presión de referencia.

En una mezcla de nc componentes, el componente asfalteno es el nc -ésimo componente. Cuando las fases vapor, líquido y asfalto coexisten en equilibrio termodinámico, las siguientes ecuaciones deben cumplirse:

$$f_i^v = f_i^L \dots\dots\dots i = 1, 2, \dots, nc \dots\dots\dots(4.12)$$

$$y f_{nc}^L = f_{nc}^v \dots\dots\dots(13)$$

Las fugacidades f_i^v y f_i^L fueron determinadas en el cálculo flash empleando la ecuación de Peng-Robinson.

En este modelo los componentes pesados, contenidos en la fracción C+, son agrupados en dos pseudocomponentes; un pseudocomponente que no precipita y otro que precipita. Estos dos pseudocomponentes tienen propiedades críticas y factor acéntrico idénticos, pero sus coeficientes de iteración con los componentes ligeros son diferentes.

Para aplicar el modelo se requiere conocer f_a^{S*} y V_a^S a p^* y T .

Las ecuaciones anteriores se pueden reescribir en términos de las constantes de equilibrio, k_i^{VL} y k_{nc}^{SL} como se indica a continuación:

$$g_i \equiv \ln k_i^{VL} + \ln \phi_i^V - \ln \phi_i^L = 0 \quad i = 1, 2, \dots, nc \dots\dots\dots (4.14)$$

$$y \quad g_{nc+1} \equiv \ln k_{nc}^{SL} + \ln \phi_{nc}^{SL} - \ln \phi_{nc}^L = 0 \dots\dots\dots(4.15)$$

donde ϕ_i^j es el coeficiente de fugacidad del componente i en la fase j, k_i^{VL} es la constante de equilibrio vapor/líquido y k_{nc}^{SL} es la constante de equilibrio asfalto/líquido para el componente asfalteno.

Las ecuaciones obtenidas de balance de materia son:

$$\sum_{i=1}^{nc} \frac{(k_i^{VL} - 1)z_i}{1 + F^V(k_i^{VL} - 1) + F^S(K_i^{SL} - 1)} = 0 \dots\dots\dots(4.16)$$

$$y \quad \sum_{i=1}^{nc} \frac{(k_i^{SL} - 1)z_i}{1 + F^V(k_i^{VL} - 1) + F^S(K_i^{SL} - 1)} = 0 \dots\dots\dots(4.17)$$

donde F^V y F^S son las fracciones molares de la fase vapor y asfalto, respectivamente, z_i es la fracción mol del componente i en la corriente de alimentación y $k_i^{SL} = 0$ para $i=1,2,\dots,nc-1$

La fracción mol del componente i en la fase líquida esta dada por:

$$x_i^L = \frac{z_i}{1 + F^V(k_i^{VL} - 1) + F^S(K_i^{SL} - 1)} \quad i = 1,2,\dots,nc \dots\dots\dots (18)$$

y la fracción mol del componente I en la fase vapor se obtiene como:

$$y_i^V = k_i^{VL} x_i^L \quad i = 1,2,\dots,nc \dots\dots\dots(4.19)$$

La fracción mol del componente asfalteno en la fase asfalto es:

$$x_{nc}^S = k_{nc}^{SL} x_{nc}^L \dots\dots\dots(4.20)$$

pero, $x_{nc}^S = 1$ por lo que: $k_{nc}^{SL} = \frac{1}{x_{nc}^L}$

Se realiza un calculo flash multifásico (apéndice B) aplicando la técnica de sustitución sucesiva de Cuasi-Newton (QNSS), para resolver las ecuaciones correspondientes a g_i y g_{nc+1} obteniéndose k_i^{VL} y k_i^{SL} después se resuelven las ec. (4.13) y (4.14) para calcular F^V y F^S con el método de Newton-Raphson.

Después de cada iteración, se debe comprobar si la fase asfalto existe, por lo que se deben comparar las fugacidades del último componente de la fase líquida con la fugacidad de la fase asfalto de la siguiente manera:

$\ln f_{nc}^L \geq \ln f^S$ Si la fase asfalto existe

y $\ln f_{nc}^L < \ln f^S$ Si la fase asfalto no existe

El software (CMG-Winprop) utilizado para la caracterización está basado en este modelo.

4.2 Caracterización de la Fracción Pesada ^{*29}

Las ecuaciones de estado requieren el conocimiento de las propiedades físicas de los componentes presentes en la mezcla de hidrocarburos, tales como: presión, volumen y temperatura crítica, factor acéntrico y los coeficientes de interacción binaria. Las mezclas de hidrocarburos naturales, contienen fracciones pesadas, cuya composición se desconoce.

Para caracterizar la fracción pesada, no definida, lo cual consiste en estimar las propiedades físicas previamente mencionada. Existen dos procedimientos de caracterización:

- a) Procedimientos basados en el empleo de MW_{c+} y γ_{c+} , datos comúnmente disponibles de análisis PVT de la mezcla, y
- b) Regresión no lineal de los parámetros requeridos por la ecuación de estado, empleando datos PVT de la mezcla obtenida en el laboratorio.

4.2.1 Métodos de caracterización en grupos PNA (Parafinas, Nafténicos y Aromáticos)

En estos métodos se supone que las fracciones pesadas, no definidas, están compuestas principalmente por grupos Parafínicos, Nafténicos y Aromáticos.

4.2.1.1 Método de Peng – Robinson

El Contenido de parafinas, Nafténicos y aromáticos en la fracción pesada, expresado por las fracciones molares de estos componentes en C₊, se obtiene resolviendo simultáneamente las siguientes ecuaciones:

$$\sum_{i=P,N,A} [MW_i T_{bi} X_i] = (MW)_c (WAPP)_c \dots\dots\dots(4.21)$$

$$\sum_{i=P,N,A} x_i = 1 \dots\dots\dots(4.22)$$

$$\sum_{i=P,N,A} [MW_i X_i] = MW_c \dots\dots\dots(4.23)$$

Donde

- x_i son las moles del componente i ,
- $i = P, N, A$ / moles de C₊,
- **WAPP** es la temperatura promedio del punto de ebullición de la fracción no definida, °R ,
- MW_{c+} es el peso molecular promedio de la fracción pesada,
- (MW_i) es el peso molecular del componente i en C₊ , $i= P, N, A$ y
- (T_{bi}) es el punto de ebullición del componente i en C₊ , °R

Las ecuaciones anteriores constituyen un sistema de tres ecuaciones con tres incógnitas, X_p, X_N, X_A , se puede escribir de forma matricial como:

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ [MW T_b]_P & [MW T_b]_N & [MW T_b]_A \\ [MW]_P & [MW]_N & [MW]_A \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_P \\ x_N \\ x_A \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \\ MW \bullet WAPP \\ MW \end{bmatrix}$$

Peng-Robinson estableció las siguientes condiciones:

$$\begin{aligned} 0 &\leq x_p \leq 0.90 \\ x_N &\geq 0 \\ x_A &\geq 0 \end{aligned}$$

Cuando se determinan X_p, X_N, X_A , se calculan los pesos moleculares, las temperaturas de ebullición, factor acéntrico, y propiedades críticas de los componentes PNA .

Se procede, luego a calcular las propiedades críticas y el factor acéntrico de la fracción C_+ mediante las siguientes expresiones:

$$P_c = x_p(P_c)_p + x_N(P_c)_N + x_A(P_c)_A \dots\dots\dots(4.24)$$

$$T_c = x_p(T_c)_p + x_N(T_c)_N + x_A(T_c)_A \dots\dots\dots(4.25)$$

$$\omega_c = \frac{3 \left[\log \left(\frac{P_c}{14.7} \right) \right]}{7 \left[\left(\frac{T_c}{T_{bc}} \right) - 1 \right]} - 1 \dots\dots\dots(4.26)$$

4.2.1.2 Método de Bermang

Proponen un método de caracterización de la fracción pesada donde se suponen que la fracción de parafinas, nafténicos y aromáticos tienen el mismo punto de ebullición.

Primero se calcula el peso del contenido de aromáticos en la fracción C_+ :

$$W_A = 8.47 - K_w \dots\dots\dots(4.27)$$

donde

- W_A es la fracción en peso de aromaticos en C_+
- K_w es el factor de caracterización Watson, el cual se define como:

$$K_w = \frac{(T_b)^{(1/3)}}{\gamma} \dots\dots\dots(4.28)$$

donde

- γ es la densidad relativa de la fracción pesada
- T_b es la temperatura de ebullición de los grupos PNA correspondientes al peso promedio de este.

Después se calcula el contenido, como fracción en peso, de Nafténicos y Aromáticos empleando las siguientes ecuaciones:

$$w_P + w_N = 1 - w_A \dots\dots\dots(4.29)$$

$$\frac{w_P}{\gamma_P} + \frac{w_N}{\gamma_N} = \frac{1}{\gamma_c} - \frac{w_A}{\gamma_A} \dots\dots\dots(4.30)$$

donde:

- w_p es la fracción en peso de la fracción parafina,
- w_N es la fracción de peso de la fracción Nafténica,
- γ_{c+} es la densidad relativa de la fracción pesada
- $\gamma_P, \gamma_N, \gamma_A$ son las densidades relativas de los grupos parafínicos, nafténicos y aromáticos.

Bermang establece un contenido mínimo de 0.20 de parafina.

Luego se calculan las propiedades críticas T_{ci} y el factor acéntrico ω_i de cada una de las fracciones, $i = P, N, A$ como sigue

$$P_{c+} = x_P(P_c)_P + x_N(P_c)_N + x_A(P_c)_A \dots\dots\dots (4.31)$$

$$T_{c+} = x_P(T_c)_P + x_N(T_c)_N + x_A(T_c)_A \dots\dots\dots (4.32)$$

$$\omega_{c+} = x_P(\omega)_P + x_N(\omega)_N + x_A(\omega)_A \dots\dots\dots(4.33)$$

4.2.2 Métodos de Caracterización de componentes pesados basados en la expansión y agrupamiento

La expansión es el procedimiento mediante el cual se divide la fracción pesada en grupos de número de hidrocarburo simple.

4.2.2.1 Método de expansión de Katz*³⁶

“Caracterización de Hidrocarburos con asfaltenos- Estudio de un caso”

Katz presento un método gráfico para describir la fracción no definida en pseudocomponentes para sistemas de gas y condensados. El procedimiento consiste en calcular primero la fracción mol de los pseudocomponentes expandidos mediante:

$$Z_c = 1.38205 * Z_{7+} * e^{(-0.25903*n)} \dots\dots\dots(4.34)$$

donde Z_{7+} es la fracción mole de C_{7+} del sistema condensado y n es el número de átomos de carbono de los pseudocomponentes.

La ec. (4.34) se repite hasta $n-1$ pseudocomponentes.

Después se calcula la fracción para el último pseudocomponente:

$$Z_{n+} = Z_{7+} - \sum_{n_{7+}}^{n_+-1} Z_n \dots\dots\dots(4.35)$$

Donde Z_{n+} es la fracción mol del ultimo pseudocomponente de la expansión y n_+ es el número de átomos de carbono del ultimo componente de la expansión.

La caracterización del ultimo pseudo componente, n_+ , se obtiene como sigue:

$$MW_{n+} = Z_{7+} MW_{7+} - \sum_{n_{7+}}^{n_+-1} \frac{Z_n MW_n}{Z_{n+}} \dots\dots\dots(4.36)$$

$$y \quad \gamma_{n+} = \frac{Z_{n+} MW_{n+}}{\left(\frac{Z_{7+} MW_{7+}}{\gamma_{7+}} \right) - \sum_{n_{7+}}^{n_+-1} \left(\frac{Z_n MW_n}{\gamma_n} \right)} \dots\dots\dots(4.37)$$

Las propiedades críticas y la temperatura de ebullición del último componente (n_+) se calcula utilizando la correlación Riazi-DAubert (Apéndice E).

El factor acéntrico se calcula según la ecuación (4.26) del método de Peng- Robinson

$$\omega_c = \frac{3 \left[\log \left(\frac{P_c}{14.7} \right) \right]}{7 \left[\left(\frac{T_c}{T_{bc}} \right) - 1 \right]} - 1 \dots\dots\dots(4.26)$$

4.2.2.2 Método de expansión de Ahmed^{*29}

Ahmed y colaboradores propusieron un método de expansión para sistemas de aceites crudos y de gas y condensados. Este método requiere el peso molecular y la fracción molar de la fracción no definida (C₇₊) como dato.

El procedimiento consiste en calcular la fracción molar de cada uno de los pseudocomponentes hasta n₊ - 1 como se muestra en la siguiente ecuación:

$$Z_n = Z_{n+} \left[\frac{MW_{(n+)_+} - MW_{n_+}}{MW_{(n+)_+} - MW_n} \right] \dots\dots\dots(4.38)$$

Donde Z_n es la fracción molar de cada pseudocomponente (n=7,8,9,...,n), MW_n en el peso molecular de cada pseudocomponente y MW_{n+} es el peso de la fracción n₊ calculada de la siguiente expresión:

$$MW_{n_+} = MW_{7_+} + S(n - 7) \dots\dots\dots(4.39)$$

donde n es el número de átomos de carbono y S toma los valores de acuerdo a la siguiente tabla:

No. De Atomos de Carbono	Sistema de condensados	Sistema de Aceite
n ≤ 8	15.5	16.5
n > 8	17.0	20.1

Tabla 4.1 Valores de S (Método de Ahmed)

La densidad relativa de la última fracción (n₊) se calcula:

$$\gamma_{n_+} = \gamma_{7_+} \left[1 + ae^{-bn} \left(\frac{MW_{n_+}}{MW_{7_+}} - 1 \right) \right] \dots\dots\dots(4.40)$$

donde γ₇₊ es la densidad relativa de C₇₊.

Los coeficientes a y b están dados según el tipo de sistema:

Coefficientes a y b	Sistema de condensados	Sistema de Aceite
a	0.6773	0.247308
b	0.008405	0.63241

Tabla 4.2 Coeficientes a y b (Método de Ahmed)

Se calcula la fracción del último Pseudocomponente:

“Caracterización de Hidrocarburos con asfaltenos- Estudio de un caso”

$$Z_{n_+} = Z_{7_+} - \sum_{n_7+}^{n_+-1} Z_n \dots\dots\dots(4.41)$$

Donde Z_{n_+} es la fracción mol del último pseudocomponente de la expansión y n_+ Es el número de átomos de carbono del último componente de la expansión. Finalmente se calculan las propiedades críticas, temperatura del punto de ebullición y el factor acéntrico del último pseudocomponente, de la misma forma que para el método de Katz (apéndice E).

4.2.2.3 Método de agrupamiento de Whitson ^{*37}

Whitson propuso un método para agrupar los pseudocomponentes de la expansión y así reducir el número de pseudocomponentes que intervienen en los cálculos del proceso Flash.

El número de Pseudocomponentes necesarios para describir la fracción pesada (C_+) según Whitson es:

$$N_g = Int[1 + 3.33 \log(N - n)] \dots\dots\dots(4.42)$$

Donde N_g es el número de grupos, Int es un entero, N es el número de átomos del último pseudocomponente y n es el número de átomos de la fracción no definida (C_{7+}).

El peso molecular de cada grupo se calcula como sigue:

$$(MW)_I = (MW)_n \left[Exp \left[\left(\frac{1}{N_g} \right) \ln \left(\frac{(MW)_N}{(MW)_n} \right) \right] \right] \dots\dots\dots(4.43)$$

Donde, $(MW)_N$ es el peso molecular del último pseudocomponente de la expansión, $(MW)_n$ es el peso molecular del primer pseudocomponente de la expansión e I toma valores de 1,2,3,....., N_g .

LA fracción molar de cada grupo se calcula sumando las fracciones molares correspondientes a los pseudocomponentes de la expansión, cuyos pesos moleculares sean menores o iguales al peso molecular calculado para cada grupo.

Las propiedades críticas de cada grupo se calculan aplicando las reglas de mezclado de Lee^{*32} :

$$\phi_i = \frac{Z_i}{\sum_1^L Z_i} \dots\dots\dots(4.44)$$

$$MW_L = \sum_1^L \phi_i MW_i \dots\dots\dots(4.45)$$

$$P_{cL} = \sum_1^L \phi_i P_{ci} \dots\dots\dots(4.46)$$

$$\omega_L = \sum_1^L \phi_i \omega_i \dots\dots\dots(4.47)$$

$$T_{cL} = \sum_1^L \phi_i T_{ci} \dots\dots\dots(4.48)$$

$$\gamma_L = \frac{MW_L}{\sum_1^L \left[\frac{\phi_i MW_i}{\gamma_i} \right]} \dots\dots\dots(4.49)$$

donde L = número de grupos (L=1,2,3,.....,etc)

Las propiedades críticas i se calculan por medio de las correlaciones antes mencionadas (Apéndice A).

4.3 Simulador comercial^{*38}

Los asfaltenos, como se menciono anteriormente, son partículas con un gran contenido de carbón, las cuales al adherirse a las paredes de las tuberías impiden el flujo del petróleo y tienden a tapanlo completamente. Este problema lo registra la industria petrolera de todo el mundo. México no es ajeno ya que el crudo Maya es uno de los más pesados que existen.

Los asfaltenos se pueden formar por los cambios bruscos de composición, temperatura o presión. Diferentes empresas en el mundo han buscado alternativas para evitar la depositación como por ejemplo: limpiar los pozos mecánicamente o inyectar solventes

que sirven como dispersantes para que no se depositen las partículas, sin embargo los resultados no han sido los deseados y el costo es alto.

Inicialmente para este trabajo se busco caracterizar el fluido de un pozo real, con datos de un PVT disponible, incluyendo la caracterización de la fracción pesada con Eclipse-PVTi (Apéndice B); sin embargo, encontramos que el simulador no muestra estabilidad para entregar los resultados requeridos para este trabajo, en el apéndice se detalla el procedimiento y los resultados obtenidos con dicho simulador.

Posteriormente se utilizo el software CMG siendo este la única opción comercial disponible para la caracterización de componentes pesados. A continuación se mencionan las bases teóricas utilizadas por este simulador para dicha caracterización.

4.3.1 Base Teórica de CMG

WinProp esta contenido en el software de CMG es una ecuación de estado multifase para la caracterización de fluidos, agrupa los componentes, puntualiza los datos de laboratorio a través de la regresión, simulación del proceso de contactos múltiples, construye el diagrama de fases, precipitación de sólidos entre otros. Los experimentos de laboratorio considerados en WinProp incluyen la recombinación de aceite y gas en el separador, medidas de compresibilidad, expansión a composición constante, Vaporización diferencial, Pruebas del separador, Depresionamiento a volumen constante y pruebas de hinchamiento.

Las ecuaciones de estado disponibles en Winprop son las siguientes:

PR(1978)	Ecuación de estados de Peng-Robinson (1978) Expresión para la constante "a".
PR(1976)	Ecuación de estados de Peng-Robinson (1976) Expresión para la constante "a". Esta es la ecuación de estado Original.
SRK(G&D)	Ecuación de estados de Soave-Redlich-Kwong con la constante "a" propuesta por Graboski and Daubert.
SRK	Ecuación de estado Original de Soave-Redlich-Kwong .

*Tabla 4.3 Ecuaciones de estado disponibles en CMG^{*40}*

4.3.2 Ecuaciones de estado

Las ecuaciones de estado son expresiones semi-empíricas que proporcionan resultados aceptables al aplicarlas a mezclas semejantes a aquellas utilizadas para la obtención de la ecuación original, o en rangos limitados de presión y temperatura, por lo que es norma aceptada, que ninguna ecuación de estado es capaz de predecir con exactitud el comportamiento de las mezclas complejas que se recuperan de los yacimientos de hidrocarburos en general.

Una ecuación de estado es una expresión analítica que relaciona Presión - Volumen - Temperatura.

Su utilidad radica en la eficiencia y versatilidad de predecir funciones termodinámicas a partir de datos PVT; es decir es la mejor forma de manejar grandes cantidades de datos PVT. Sin embargo ninguna ecuación de estado satisface completamente todas las aplicaciones Científicas y/o de Ingeniería.

4.3.2.1 Ecuación de Soave- Redlich-Kwong, SRK

Es una modificación de la ecuación de estado inicialmente propuesta por Redlich-Kwong, la cual se expresa como:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a\alpha}{v(v+B)} \dots\dots\dots(4.50)$$

que puede escribirse como una ec. Cúbica en z;

$$z^3 - z^2 + z(A-B-B^2) - AB = 0 \dots\dots\dots(4.51)$$

donde :

$$a = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \dots(4.52) \quad b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} \dots (4.53) \quad A = \frac{(a\alpha)P}{R^2 T^2} \dots(4.54) \quad B = \frac{bP}{RT} \dots(4.55)$$

$$\alpha = \alpha(T_r; \omega) = [1 + m(1 - (T_r^{0.5})^2)]^2 \dots(4.56) \quad m = 0.480 + 1.574\omega - \omega^2(1 - T_r^{0.5}) \dots(4.57)$$

$$\Omega_a = 0.42747 \dots\dots(4.58)$$

$$\Omega_b = 0.08664 \dots\dots(4.59)$$

“Caracterización de Hidrocarburos con asfaltenos- Estudio de un caso”

Si el sistema es una mezcla multicomponente, los parámetros de la ecuación de estado se calculan empleando las siguientes reglas de mezclado:

$$(a\alpha)_m = \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} x_i x_j (a_i a_j \alpha_i \alpha_j)^{0.5} (1 - d_{ij}) \dots\dots\dots(4.60)$$

$$b_m = \sum_{i=1}^{nc} x_i b_i \dots\dots\dots(4.61)$$

$$A_m = \frac{(a\alpha)_m P}{(RT)^2} \dots\dots\dots(4.62)$$

$$B_m = \frac{b_m P}{RT} \dots\dots\dots(4.63)$$

d_{ij} es el coeficiente de interacción binaria entre componentes.

La cubica en términos de Z (4.51) puede utilizarse para obtener una expresión que permite calcular la fugacidad de los componentes de las fases que coexisten en una mezcla multicomponente y se puede expresar como sigue:

$$\ln \frac{f_i}{x_i P} = \frac{b_i}{b_m} (z - 1) - \ln(z - B_m) - \frac{A_m}{B_m} \left(2 \frac{a_i^{0.5}}{a_m^{0.5}} - \frac{b_i}{b_m} \right) \ln \left(1 + \frac{B_m}{z} \right) \dots\dots\dots(4.64)$$

4.3.2.2 Ecuación de Peng Robinson,PR

Es una modificación de la ec. De Vander Waals:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a\alpha}{v(v + b) + b(v - b)} \dots\dots\dots(4.65)$$

Se puede expresar también en forma cubica y en términos de z:

$$z^3 - (1 - B)z^2 + (A - 3B^2 - 2B)z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \dots\dots\dots(4.66)$$

De la ec. (4.54) a la (4.56) y de la (4.61) a la (4.63) son las mismas para Peng Robinson pero con

$$\Omega_a = 0.45724 \quad \Omega_b = 0.07780$$

Las ecuaciones 58 y 63 para Peng-Robinson se expresan como:

$$m = 0.37464 + 1.54422\omega - \omega^2(1 - T_r^{0.5}) \dots\dots\dots(4.67)$$

$$\ln \frac{f_i}{x_i P} = \frac{b_i}{b_m} (z - 1) - \ln(z - B_m) - \frac{A_m}{2\sqrt{2}B_m} \left(\frac{2}{a_m} \sum_{j=1}^{nc} x_j a_{ji} - \frac{b_i}{b_m} \right) \ln \left(\frac{z + 2.414B_m}{z - 0.414B_m} \right) \dots\dots\dots(4.68)$$

4.3.3 Modelo Termodinámico

La precipitación de asfaltenos y parafinas es modelado utilizando un calculo Flash multifase, en el cual las fases de los fluidos se describen con una ecuación de estado y la fugacidad de los componentes en la fase sólida se predice usando un modelo descrito abajo. La fase sólida puede contener uno o más componentes. La aproximación para el modelado de la precipitación de asfaltenos y parafinas se describe con detalle en Nghiem et al. (1993,1996). La fase precipitada se representa como una mezcla ideal de componentes sólidos. La fugacidad de un componente precipitado en la fase sólida es:

$$\ln f_s = \ln f_s^* + \frac{V_s(p_1 - p_0)}{RT_0} + \frac{C_{ps}}{R \left[1 - \frac{T_0}{T_1} + \ln \left(\frac{T_0}{T_1} \right) \right]} + \frac{\Delta H_f}{R \left[\left(\frac{1}{T_1} \right) - \left(\frac{1}{T_0} \right) \right]} \dots\dots\dots(4.69)$$

donde :

- f_s es la fugacidad a la presión p_1 y temperatura T_1
- f_s^* es la fugacidad a la presión p_0 y temperatura T_0
- V_s es el volumen molar del componente en fase sólida
- C_{ps} es la capacidad calorífica del componente en fase sólida
- ΔH_f es el calor de fusión del componente en fase sólida
- y R es la constante universal de los gases.

Capacidad del modelo

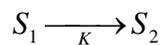
El modelo puede determinar la cantidad y propiedades de todas las fases. La cantidad de 105 asfaltenos se realiza a través de cálculos flash a condiciones especificadas; maneja 105 casos isotérmico y a temperatura variable, además, puede predecir la Envolvente de Depositación (ADE).

4.3.4 Caracterización de los componentes que forman sólidos

El paso crucial en el modelado de la precipitación de asfaltenos y parafinas es la caracterización del componente que forma sólidos, ambas en solución y en fase sólida. Para caracterizar el componente más pesado se divide en dos componentes, una fracción que no precipita y una fracción que precipita, se obtienen buenos resultados comparados con datos experimentales.

4.3.5 Cálculos irreversibles de Asfaltenos

Winprop tiene la capacidad de separar el asfalteno que precipita en partes reversible e irreversible. Los asfaltenos se describen como un sólido reversible (S_1) y un sólido irreversible (S_2). La conversión de S_1 a S_2 se describe como una simple reacción química:



El gasto de formación de S_2 esta dado por:

$$r = k_{12}C_1 - K_{21}C_2 \dots\dots\dots(4.70)$$

Donde C_1 y C_2 son las concentraciones molares de S_1 y S_2 respectivamente. En equilibrio, el gasto es cero y el siguiente equilibrio constante puede derivarse:

$$K = \frac{k_{21}}{k_{12}} = \frac{C_1}{C_2} \dots\dots\dots(4.71)$$

La fracción molar del sólido reversible relativo al total de cantidad de sólidos es:

$$x_1 = \frac{C_1}{C_1 + C_2} = \frac{1}{K + 1} \dots\dots\dots(4.72)$$

y la fracción molar del sólido irreversible es

$$x_1 = \frac{C_2}{C_1 + C_2} = \frac{1}{K + 1} \dots\dots\dots(4.73)$$

El procedimiento para la simulación de experimentos para la redisolución son los siguientes:

La primera etapa del experimento puede ser modelada utilizando el sólido flash con la primera etapa del aceite y la mezcla de gas. La cantidad total de sólido precipitado será determinado con un modelo termodinámico. Para completar este calculo, las cantidades de sólido reversible e irreversible (x_1 y x_2) pueden ser calculadas con las mismas ecuaciones especificando el valor de k (dado por el usuario). $k = 0$ indicando que todo el sólido es irreversible, $k = 1$ dado que las cantidades de sólido reversible e irreversible son iguales, y $k \gg 1$ implica que todo el sólido es esencialmente irreversible.

4.3.6 División de la fracción pesada (C_+)

Para la caracterización correcta de la fracción pesada se requiere dividir esta en tantos pseudocomponentes como sean necesarios a nuestro modelo y con los que se obtengan mejores resultados.

Se puede elegir entre 3 opciones para la función de distribución para dividir (splitting) la fracción C_+ (plus):

- Exponencial: la función decrece exponencialmente es apropiada para gas y condensado y fluidos ligeros.
- 2-Etapa exponencial: aproximación de la función gamma, es recomendable para fluidos del tipo aceite negro.
- Gamma : Distribución de tres parámetros gamma, recomendable para todo tipo de fluidos.

4.3.7 Numero de Pseudocomponentes

Se disponen de las siguientes opciones:

No Lumping: Los SCNs (Single Number Carbon-SCN) pueden utilizarse como tal.

Internamente determinados: Winprop puede estimar internamente el número de pseudocomponentes para la fracción C₊

Ingresar valor: Especificar el número deseado de Pseudocomponentes

Cuando se utiliza la distribución gamma y la cuadratura gaussiana sin análisis extendido, el número de pseudocomponentes no puede ser estimado por medio de una correlación.

4.3.8 Correlación de propiedades críticas

Se dispone de tres correlaciones para calcular las propiedades críticas:

1. Lee-Kessleer
2. Raizi
3. Twu

4.3.9 Caracterización de la fracción C₊ (plus)

El análisis de los fluidos del yacimiento usualmente reporta la composición de todos los componentes ligeros e intermedios. Los componentes pesados son agrupados en una fracción “plus”, por ejemplo C₆₊ del cual solamente se reportan el peso molecular y la densidad (SG). Si la división (Split) es hacia delante se utiliza el modelo de distribución por ejemplo C₆, C₇, ..., C₄₅. Las propiedades para cada uno de los SCN son estimadas por correlaciones empíricas. La distribución sintética es entonces reagrupada en pequeños números de componentes hipotéticos (C₆-C₁₂, C₁₃-C₂₀, C₂₁₊) por las reglas de mezclado.

4.3.9.1 Modelo de distribución

En las dos etapas la función exponencial es utilizada como una función de probabilidad para describir la fracción molar como una función del peso molecular.

$$x_{ci} = \int_{MW_1}^{MW_{+1}} \xi dMW \dots\dots\dots(4.74)$$

con

$$\ln \xi = (1 - f) \left[C_0 + \frac{C_1 - C_0}{M_1 - M_0} (MW - M_0) \right] + f [C_1 + C_2 (M - M_1)] \dots\dots\dots(4.75)$$

“Caracterización de Hidrocarburos con asfaltenos- Estudio de un caso”

$$f = \begin{cases} 0; & MW < M_1 \\ 1; & MW > M_1 \end{cases} \dots\dots\dots(4.76)$$

Los parámetros C_0 , M_0 son la fracción “mínima”, la fracción que precede inmediatamente a la fracción plus.

C_0 = Fracción molar de la fracción mínima/14.0

M_0 = Peso molecular de la fracción menor

Los parámetros M_1 y C_1 son calculados con los puntos de la distribución molar del peso molecular y la fracción molar de la fracción plus, X_+ y M_+ .

$$X_+ = \int_{M_0}^{\infty} \xi dMW = \frac{M_1}{C_1 - C_0} (e^{C_1} - e^{C_0}) - \frac{e^{C_1}}{C_2} \dots\dots\dots(4.77)$$

$$(M_+ - M_0)X_+ = \int_{M_0}^{\infty} MW \xi d(MW) = \left(\frac{M_1}{C_1 - C_0} \right)^2 e^{C_0} [1 + (C_1 - C_0 - 1)e^{C_1 - C_0}] + \left(\frac{1}{C_2} \right)^2 (1 - C_2 M_1) e^{C_1} \dots\dots\dots(4.78)$$

El parámetro C_2 de la izquierda esta como un parámetro ajustable. Este representa la declinación final en la función de densidad molar. La siguiente ecuación se encontró para representar el aceite convencional de Canadá:

$$C_2 = \frac{-\ln 10}{14C_3} \dots\dots\dots(4.79)$$

$$C_3 = A(M_+ - F)^2 + B(M_+ - F) + C(SG_+ - G)^2 + D(SG_+ - G) + E \dots\dots\dots(4.80)$$

Donde

$$A = 2.8297 \times 10^{-3}$$

$$B = 4.0001 \times 10^{-1}$$

$$C = -8.4344 \times 10^{-3}$$

$$D = -6.3014 \times 10^2$$

$$E = 12.0$$

$$F = 200.0$$

$$G = 0.853$$

Y SG_+ es la densidad (SG) de la fracción C_+ (plus).

4.3.9.2 Propiedades de la fracción del número de carbonos simples

Con el modelo de distribución de la fracción molar y el peso molecular para cada número de carbonos simples (SCN), se calcula de la integral y el primer momento.

$$x_{C_1} = \int_{MW_1}^{MW_2} \xi dMW \dots\dots\dots(4.81)$$

$$MW_{C_1} = \frac{1}{X_{C_1}} \int_{M_1}^{M_2} MW \xi dMW + M_0 \dots\dots\dots(4.82)$$

La densidad (SG) y el punto de burbuja para la fracción SCN es calculada de la correlación Hariusage y asume una constante como factor de caracterización de Watson, Kuop, el cual se ajusta a el punto de la medida de densidad (SG) de la fracción plus SG_+ :

$$\log_{10}(MW_i) = \sum_{j=0}^2 \sum_{K=0}^2 A_{jk} T_{bi}^K K_{uop}^j \quad i = 6,7,8,\dots\dots\dots(4.83)$$

$$K_{uop} = \frac{(T_{bi} + 459.67)^{1/3}}{SG_i} \quad i = 6,7,8,\dots\dots\dots(4.84)$$

$$SG_+ = \left[\sum_i \frac{X_i MW_i}{SG_i} \right]^{-1} \dots\dots\dots(4.85)$$

Donde

$$A_{00} = 0.6670202$$

$$A_{10} = 4.589705 \times 10^{-3}$$

$$A_{20} = -2.698693 \times 10^{-6}$$

$$A_{01} = 0.1552531$$

$$A_{11} = -5.755585 \times 10^{-4}$$

$$A_{21} = 3.875950 \times 10^{-7}$$

$$A_{02} = -5.378496 \times 10^{-3}$$

$$A_{12} = 2.500584 \times 10^{-5}$$

$$A_{22} = -1.566228 \times 10^{-8}$$

Las propiedades críticas de la fracción SCN son calculadas utilizando, por ejemplo, La correlación de Twu.

4.3.9.3 Agrupación en componentes hipotéticos

Siguiendo a Whitson, el número de componentes hipotético, NG, se requiere para caracterizar la fracción plus y se calcula como:

$$NG = 1 + 3.3 \log_{10} (N-n) \dots \dots \dots (4.86)$$

Donde n es el primer SCN en una fracción C_{n+} y N es la fracción SCN correspondiente al 95% mole de una fracción C_{n+}.

La fracción SCN es entonces asignada al número hipotético de componentes de acuerdo a su valor de Log (k). Los valores de K son calculados utilizando la ecuación de Wilson. Las reglas de mezclado de Lee-Kesler se utilizan para calcular las propiedades críticas de los componentes hipotéticos:

$$\omega^{(1)} = \sum_j x_j \omega_j \dots \dots \dots (4.87)$$

$$V_c^{(1)} = \frac{1}{8} \sum_j \sum_K x_j x_k (V_{cj}^{1/3} + V_{ck}^{1/3})^3 \dots \dots \dots (4.88)$$

$$T_c^{(1)} = \frac{1}{8V_c} \sum_j \sum_K x_j x_k (V_{cj}^{1/3} + V_{ck}^{1/3}) \sqrt{T_{cj} T_{ck}} \dots \dots \dots (4.89)$$

$$P_c^{(1)} = \frac{Z_c R T_c^{(1)}}{V_c^{(1)}} = \frac{(0.2905 - 0.085\omega) R T_c^{(1)}}{V_c^{(1)}} \dots \dots \dots (4.90)$$

Donde el superíndice (1) indica las propiedades de agrupamiento.

Capítulo 5

Aplicación con información de campo^{*38,39}

5.1 Introducción

La precipitación de asfaltenos durante la producción es un problema serio y difícil de contrarrestar. Una descripción adecuada de este problema ayuda a una mejor planeación de acciones para un mejor manejo de alternativas, evitando los altos costos y la pérdida de tiempo que ocasiona corregir este problema.

El objetivo es realizar una caracterización del fluido utilizando el simulador de **CMG**, *Winprop*, además de ser un software disponible, a nivel mundial es un software que lleva 15 años de uso comercial, aunque en México es poco utilizado. Es posible obtener curvas de depositación de asfaltenos, con el fin de predecir la depositación en el yacimiento si este se llegara a presentar.

Se tomo un PVT realizado a una muestra del pozo SARA-104, en el cual se incluye un resumen de datos de asfaltenos.

Para realizar la caracterización de asfaltenos en *Winprop* Primero se necesita caracterizar el fluido

5.2 Campo SARA

5.2.1 Generalidades ^{*39}

El campo SARA es productor de aceite y gas de la formación Jurásico Superior Kimmeridgiano, a 140 KM al NE del Puerto de Dos Bocas con tirantes de agua de +/- 40 m. La profundidad de la cima del yacimiento es de 4,100 m.

El campo fue descubierto en el segundo semestre de 1996 con el pozo SARA- 101, el cual resultó productor en el intervalo 4,580 – 4,600 m, con producciones iniciales de 6,400 bpd, ubicado en la plataforma SARA-H.

El valor de reserva certificada al descubrimiento del campo en 1996, fue de 16.0 mmb. Este valor ha sido reevaluado en 1999 y 2000, mediante estudios de comportamiento de yacimientos incrementando a 34.0 y 90.7 mmb el volumen original respectivamente con el consiguiente incremento en la reserva original y remanente, *Tabla 5.2.1*.

<i>Reservas del campo al 1° de enero del 2001</i>				
	<i>1P</i>	<i>2P</i>	<i>3P</i>	<i>Reserva original 2P</i>
Aceite(MMB)	21	25.6	26.2	31.8
Gas (MMMPC)	10.1	18.7	31.7	22.97
Petróleo Crudo Equivalente(MMB)	23.4	28.5	33.6	35.6
<i>Acumulada del Pronóstico de producción</i>				
Aceite(MMB)	25.3		Gas Natural(MMMPC)	18.7

Tabla 5.1 Reservas del campo SARA

El Campo SARA se localiza en la parte NW del campo SARA y a 145 Km de la terminal marítima de Dos Bocas Tabasco (fig. 5.1 y 5.2).

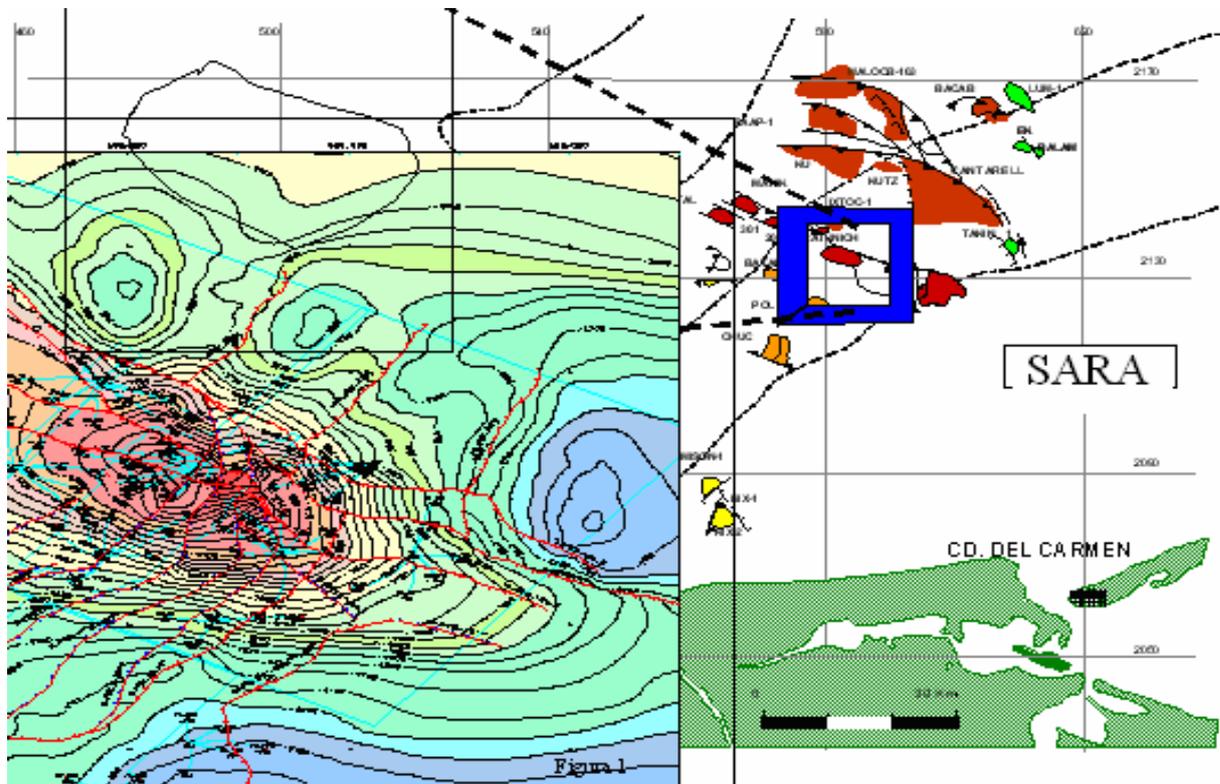


Figura 5.1 Campo SARA *39

El Campo fué descubierto con el pozo SARA 101 en julio de 1996 en la formación JSK con una presión inicial de 552 kg/cm² y gasto de aceite de 6600 BPD en 28 grados API. Estudios de análisis PVT indican que el yacimiento se encuentra en etapa de bajosaturación ($P_b=161$ kg/cm²) de acuerdo a datos de presión recientemente tomados en el pozo productor del campo $P=382.73$ Kg/cm², Diciembre del 2001. El yacimiento tiene un área de 6.13 km² y su cima esta a 4097 mvbnm (Figura 5.1).

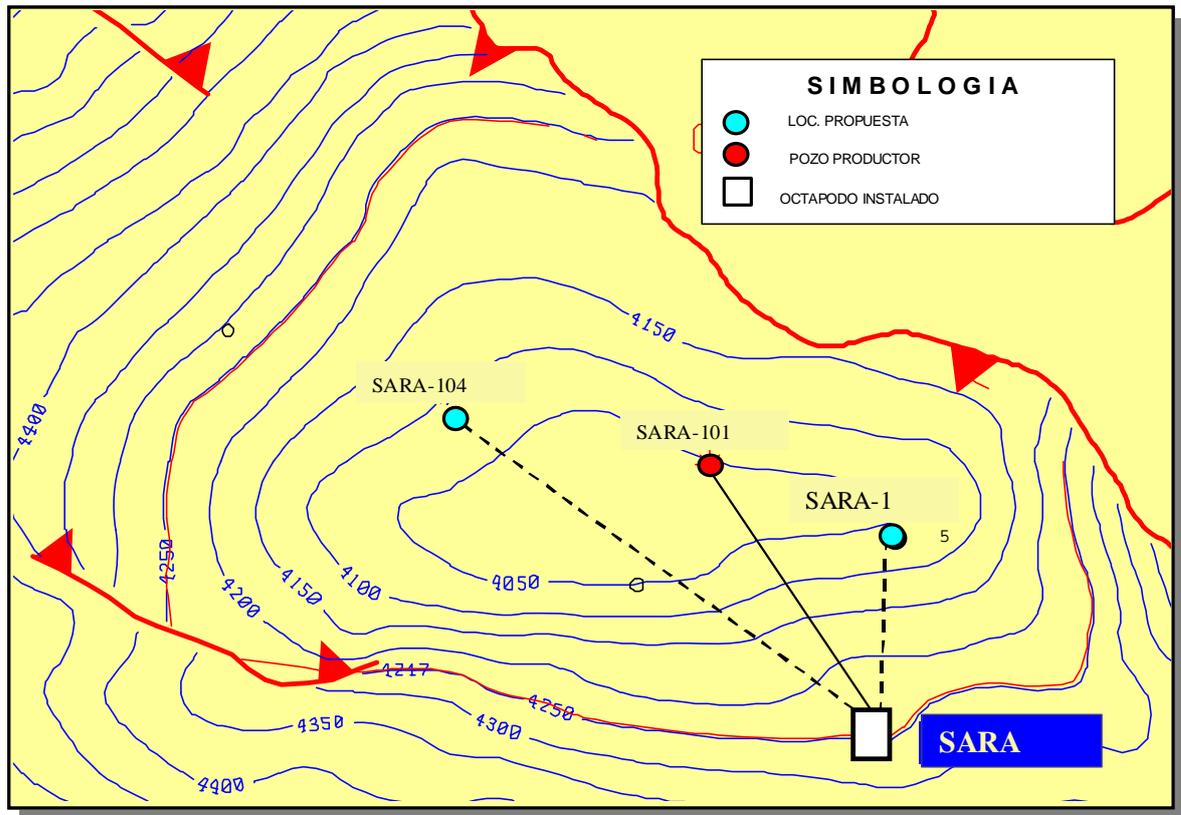


Figura 5.2 Plano del área SARA ^{*39}

Datos generales

Algunos datos generales se encuentran resumidos en la tabla 5.2. Durante la producción de este campo se han observado incrustaciones de asfaltenos en las tuberías de producción, motivo por el cual se han tenido que realizar diversas intervenciones con resultados que no son totalmente satisfactorios.

Area:	6.13	[km ²]
Cima del yacimiento:	4097	[mvbnm]
Contacto agua-aceite original/actual:	s/d	[mvbnm]
Plano de referencia :	4140	[mvbnm]
Tipo de roca:	Dolomía	
Tipo de yacimiento al inicio de la explotación:	Bajosaturado	
Presión inicial:	552	[kg/cm ²]
Presión actual @ Ene./00:	426.6	[kg/cm ²]
Temperatura de yacimiento:	142	[°C]
Tipo de aceite:	28	[°API]
Presión de saturación:	161	[kg/cm ²]
Relación de solubilidad inicial:	97	[m ³ /m ³]
Factor de volumen inicial / @ Pb:	1.469	[m ³ /m ³]
Volumen original:	34.18	[MMB]
Producción acumulada @ feb/00 :	5.05	[MMB]
Reserva original :	11.96	[MMB]
Pozos productores:	1	
Pozos cerrados con posibilidades:	0	

Tabla 5.2. Datos Generales del campo SARA^{*39}

Actualmente produce 3950 BPD con una producción acumulada de 7.541MMB Diciembre del 2001.

El volumen original calculado por el método volumétrico es de 34.18 MMB y la reserva original de 12.39 MMB certificadas al 1 de enero de 1999. Con este trabajo debe manejarse el volumen original de 90.70 MMB.^{*41}

5.2.2 Geología^{*39}

La estructura SARA, es de forma dómica alargada de rumbo NW-SE, limitada en ambos flancos por fallas inversas del mismo rumbo y con caída al centro de la estructura. Límitado en la parte inferior por un acuífero detectado a 4250 m y en la parte superior por la formación Jurásico Superior Tithoniano.

Durante la perforación del pozo descubridor del campo, se cortaron rocas del Pleistoceno hasta el Jurásico Superior Kimmeridgiano. La columna Geológica se definió por la presencia de fósiles índice y se correlacionó con los registros Geofísicos, lográndose con esto un mejor conocimiento de los campos, *Figura 5.3*.

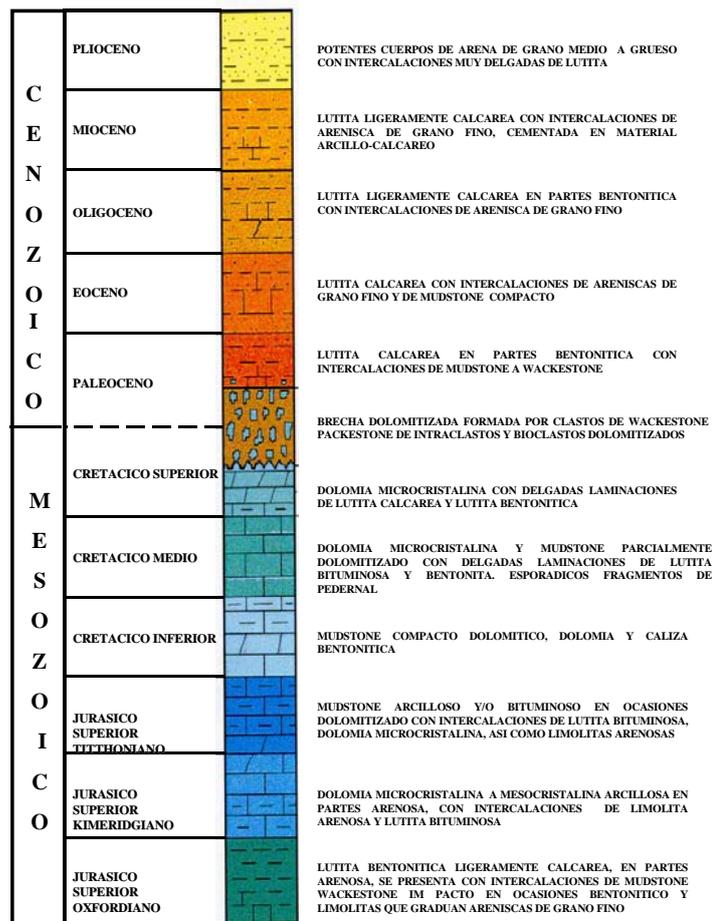


Figura 5.3 Columna Geológica del campo SARA *39

La trampa de este yacimiento es estructural, por fallamiento inverso a los flancos y probablemente por intrusión salina en la parte más alta. El sello superior para el Jurásico Superior Kimmeridgiano, son las rocas carbonatadas con abundante materia orgánica del Jurásico Superior Tithoniano. Así como para la formación Brecha, el sello lo constituyen los sedimentos arcillo-bentoníticos del Paleoceno Inferior.

Las rocas carbonatadas oolíticas dolomitizadas con porosidad vugular, con espesores potentes del Jurásico Superior Kimmeridgiano, son las principales productoras en los campos. Estas rocas fueron depositadas en un ambiente de intermarea-supramarea en condiciones de alta energía.

5.2.3 Ingeniería de Yacimientos

La evaluación de la historia de Presión – Producción existente, estudios de Balance de Materia y de Simulación, indican la existencia de un acuífero asociado, así también el hecho

de que la declinación de la Presión vs Tiempo, ha disminuido, no se considera por ahora, la implantación de sistemas artificiales de producción.

No obstante que solo se tiene un pozo productor en el campo, este cuenta con:

- Análisis PVT y de envolvente en depositación de asfáltenos.
- Actualización continua de un estudio de Balance de Materia el cual ha permitido justificar incremento de volúmenes de aceite y reserva.
- Un modelo de Simulación que ajustó los 5 años de historia de Presión – Producción, la presencia de actividad de un acuífero asociado y cuyo pronóstico soporta los dos pozos adicionales en este proyecto.
- Estudio de productividad del pozo SARA 101 que soporta los beneficios de cambio de aparejo y aplazamiento de la aplicación de sistemas artificiales.

El Modelo de Simulación tiene las siguientes características:

- La malla esta formada por $68 \times 17 \times 20 = 23,120$ celdas (x, y, z).
- Es un modelo de simulación de Aceite Negro.
- Es un modelo de Doble Porosidad, combinando zonas de Simple Porosidad, caracterizando zonas compactas y con mínimo fracturamiento. En el modelo se distinguen tres tipos de roca con sus respectivas curvas de permeabilidad relativa y presión capilar, optimizando el tiempo de simulación.

5.2.4 Obras

Al disponerse de octápodo, conductores y ductos de recolección, la estrategia planteada para llevar a efecto el proyecto, necesita únicamente de la instalación temporal de un equipo empaquetado de perforación con capacidad para perforar hasta 4,500 m. con lo cual se perforarán dos pozos y se realizará una reparación mayor, en febrero/2002 quedó 100% instalado el equipo No 4044, asignado para llevar a cabo este proyecto.

Con el modelo de simulación vigente para el campo, se efectuaron simulaciones para pozos adicionales en diferentes localizaciones del campo, siendo la más atractiva la localización del pozo SARA 104. Este pozo se perforará en forma direccional con doble objetivo; productor Jurásico Superior Kimmeridgiano y de estudio del Jurásico Superior Oxfordiano.

Durante la simulación de producción de pozos, se encontró que el segundo pozo con mejores opciones es el pozo SARA 125, con la finalidad de tener mejor recuperación de aceite al final de su explotación, Figura 5.2.

5.2.5 Herramienta MFC (Acondicionadores magnéticos de flujo)

A pesar de que el fenómeno de depositaciones de materiales orgánicos es ampliamente conocido desde hace mucho tiempo y que su presencia se ha registrado en las regiones petroleras más importantes del mundo, a la fecha no existe ninguna técnica que pueda considerarse como solución efectiva de aplicación general. Esto es debido principalmente a que el problema involucra un gran número de variables de difícil control, como son las propiedades físico-químicas del yacimiento y de los fluidos y el comportamiento PVT de éstos, los parámetros de producción y transporte, etc. Por esta razón, la mayor parte de las técnicas desarrolladas para el control y tratamiento del problema, consisten en acciones correctivas ante la dificultad de desarrollar métodos preventivos.

La producción de hidrocarburos en México no es ajena a esta problemática, la cual se ha presentado tanto en campos terrestres como en campos costa afuera, tal es el caso de algunos pozos productores de la formación Jurásico Superior Kimmeridgiano ubicados en la Sonda de Campeche. En estos campos se han probado diferentes técnicas de control de depósitos orgánicos, consideradas como correctivas, obteniéndose resultados con diferentes grados de éxito.

A partir de febrero de 1998, en el pozo SARA 101 se encuentran instalados los dispositivos acondicionadores magnéticos de flujo (MFC), herramienta que previene la formación de depositaciones orgánicas e inorgánicas, empleando principios de funcionamiento basados en campos magnéticos que actúan sobre la corriente de fluidos. Esta herramienta es la única en su tipo que se ha instalado en México.

5.2.5.1 Principio de funcionamiento de la herramienta MFC

La herramienta MFC consiste en una serie de circuitos magnéticos permanentes fabricados de neodimio - hierro- boro, instalados dentro de una cubiertas de acero inoxidable serie 300, la cual tiene forma de tubo, que se coloca como parte integral de la tubería de producción del pozo, de manera que todo el flujo de fluidos pasa a través de la herramienta, siendo expuesto a un potente campo magnético dirigido en forma perpendicular a la dirección de flujo. El campo magnético generado por la herramienta tiene un efecto físico sobre las partículas de los

fluidos, (las cuales tienen cargas eléctricas características), modificando el tamaño de los compuestos precipitables, su forma y la solubilidad de éstos en el resto de los componentes de la mezcla, evitando finalmente su aglutinamiento y precipitación.

5.2.5.2 Detección de depositaciones orgánicas

Con la intención de evaluar las condiciones de producción de la formación en el intervalo disparado y definir las acciones necesarias para restituir el potencial productor del pozo, se diseñó una prueba presión – producción con herramienta PLT, la cual dio inicio el día 22 de diciembre de 1996. Al estar calibrando el pozo se observó atrapamiento de la sonda a una profundidad de 3,211 m. Para la recuperación de la sonda se hizo necesaria la extracción del aparejo de producción, el cual se observó en superficie severamente obstruido por depósitos orgánicos adheridos a las paredes de la tubería, los cuales fueron analizados en laboratorio, concluyéndose que eran principalmente de tipo asfaltenico.

Se presentó la disminución de la producción en los siguientes cuatro meses, al bajar el gasto a unos 3,200 BPD, lo que representó una disminución de un 30 %.

5.2.5.3 Intervenciones realizadas

Para restaurar nuevamente las condiciones de producción y tomando en cuenta la experiencia de las obstrucciones del pozo por depósitos de materiales orgánicos, en mayo de 1997, se efectuó un tratamiento de limpieza al pozo con solventes aromáticos y una estimulación al intervalo disparado. Después de la limpieza y estimulación, se registró una prueba presión – producción, la cual permitió evaluar la permeabilidad de la formación en la zona drenada por el pozo, la cual resultó ser de 20.3 mD, valor que confirmó los resultados obtenidos en análisis anteriores. La estimulación presentó buenos resultados.

Continuando con el programa de limpiezas y tomas de información periódicas implementado para mantener la producción del pozo dentro de las cuotas establecidas, en agosto de 1997 se llevó al cabo otra intervención programada de acuerdo al monitoreo de aforos y presiones en TP, obteniéndose buenos resultados como lo demuestra el aforo realizado. Es importante señalar que durante esta intervención, nuevamente se detectaron resistencias y atropamientos. Esta situación indicó la persistencia de las acumulaciones de depósitos orgánicos dentro del pozo.

En noviembre de 1997, se presentaron los resultados finales del estudio experimental donde se caracterizó la envolvente de depositación de asfaltenos (EDA), en una muestra de fondo de aceite del pozo SARA 101, recuperada durante la terminación. Estos resultados indicaron que el intervalo productor se encontraba muy por abajo del punto inicial de precipitación y que el problema de depositación de asfaltenos, se presentaba enteramente en la TP, lejos del yacimiento.

Para controlar la precipitación de asfaltenos en el pozo, se recomendó la implantación de dispositivos magnéticos, inyección de productos químicos a la formación o la instalación de un aparato de bombeo electrocentrífugo que incrementara la presión y temperatura por debajo del punto de depositación. Se evaluaron las diferentes alternativas, seleccionando finalmente la opción de instalar los dispositivos magnéticos (MFC), para probar dicha tecnología en México (figura 5.4).

Ubicación de los Dispositivos MFC

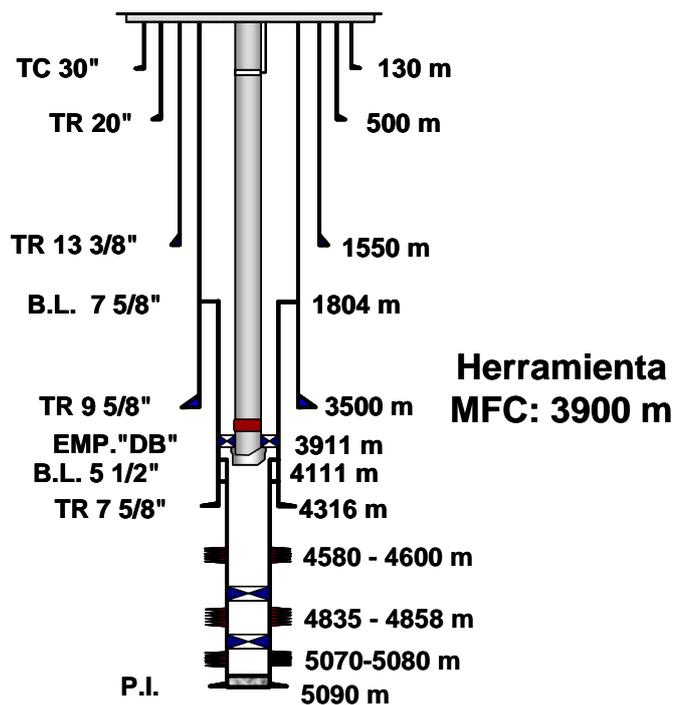


Figura 5.4 Ubicación de los dispositivo MFC^{*39}

5.2.5.4 Comportamiento del pozo después de la instalación de los dispositivos MFC

El análisis del desempeño de la herramienta magnética, es que, en repetidas ocasiones, el gasto de aceite presento incrementos considerables después de haberse efectuado tratamientos de limpieza, que únicamente tienen efecto dentro de la columna del pozo, es decir, sin haber introducido producto químico alguno a la formación.

Se observó un comportamiento en las presiones de superficie y aforos claramente diferente al presentado antes de su instalación, ya que dichos parámetros se mantuvieron más uniformes durante un tiempo inusual en este pozo. En consecuencia, se tuvo menos producción diferida por cierres para trabajos de intervención.

Antes del empleo de la tecnología magnética, era necesario invertir anualmente 16.73 MM pesos para mantener la cuota de producción del pozo, para lo cual era necesario intervenirlo en promedio cada 3.2 meses; mientras que, a partir de la instalación de los anillos magnéticos, el número de intervenciones por año se redujo a 1.6 y el costo anual por este concepto descendió a 6.59 MM pesos.

Desde el punto de vista de comportamiento de presiones y producciones en el pozo, podría inferirse que los dispositivos MFC, han cumplido con el objetivo de inhibir la precipitación de asfaltenos dentro del pozo, además de que se han ahorrado recursos significantes en labores de mantenimiento de la cuota de producción; sin embargo, existen otros datos que hacen dudar de la completa eficacia de las herramientas.

5.3 Procedimiento de Caracterización

5.3.1 Datos Utilizados

Se dispuso de un análisis PVT del pozo SARA-104 realizado por Core Lab el 1° de marzo del 2004.

Para la caracterización se utilizaron los datos contenidos en el resumen de datos PVT mostrados en las tablas siguientes:

<i>Condiciones reportadas del Yacimiento</i>	
Presión promedio del yacimiento	457 kg/cm ²
Temperatura promedio del yacimiento	150 °C

Tabla 5.3 Condiciones del Yacimiento

Relaciones Presión - Volumen			
Presión de saturación	186.9	Kg/cm ²	
Compresibilidad promedio	2.28	E-4v/v/(kg/cm ²)	457 a 186.9 kg/cm ²

Tabla 5.4 Relaciones Presión Volumen

Datos de la vaporización diferencial		
(a 186.9 kg/cm ² y 150°C)		
Relación Gas disuelto-Aceite	161.9	m ³ /m ³ de aceite residual a 15.6 °C
Volumen relativo de aceite	1.702	m ³ /m ³ de aceite residual a 15.6 °C
Densidad del fluido de yacimiento	0.6531	g/cm ³

Tabla 5.5 Vaporización Diferencial

Viscosidad del fluido de yacimiento
0.31 mPa*s a 186.9 kg/cm ² y 150 °C

Tabla 5.6 Viscosidad

Datos del Análisis de separador				
Condiciones de separador	Factor de Volumétrico de formación	Relación Gas Total disuelto-aceite	Gravedad del aceite Atmosférico (°API a 156 °C)	
kg/cm ²	°C			
66.0	42.2	1.541	121.3	35.2

Tabla 5.7 Análisis del separador

Los datos del experimento de separación diferencial son:

Vaporización Diferencial a 150°C								
Presión	Relación Gas dis.- aceite	Vol. Rel. De aceite	Vol. Rel. Total	Densidad del aceite	Factor de desviación (z)	Factor Vol. De Formación del gas	Gravedad específica del gas	%de Fase de liquido
186.9	161.9	1.702	1.702	0.6531				100
154.7	131.8	1.604	1.851	0.6703	0.841	0.00818	1.01	94.3
119.5	103.2	1.517	2.149	0.6844	0.856	0.01075	1.017	89.1
84.4	77.2	1.439	2.765	0.6985	0.882	0.01565	1.053	84.5
49.2	51.4	1.356	4.429	0.715	0.923	0.0278	1.153	79.7
14.1	21	1.242	15.046	0.738	0.976	0.09792	1.432	73
7	12.8	1.206	28.889	0.7454	0.988	0.18557	1.555	70.8
0	0	1.126		0.7748			1.812	66.1

Tabla 5.8 Separación diferencial

Los Datos Para la separación del experimento expansión a composición constante son:

<i>Relaciones Presión – Volumen (a 150°C)</i>		
<i>Presión</i>	<i>Volumen Relativo (A)</i>	<i>Densidad</i>
457	0.9396	0.6951
421.8	0.9454	0.6908
351.5	0.9583	0.6815
316.4	0.9656	0.6764
281.2	0.9735	0.6709
246.1	0.9823	0.6648
210.9	0.9923	0.6582
203.9	0.9944	0.6568
196.9	0.9966	0.6553
189.8	0.9989	0.6538
186.9	1	0.6531

Tabla 5.9 Separación Flash

También se utilizan datos del resumen de Asfaltenos y la diagrama de fases de asfaltenos.

<i>Resumen de datos de asfaltenos</i>				
<i>Muestra</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Presión de Floculación Kg/cm2(m)</i>	<i>Análisis de SARA % en peso (I)</i>	
Fluido del Yacimiento	150	362.1	Sat	42.58
	121	369.1	Aro	49.15
	66	397.2	Res	6.57
	37	457	Asf	1.7

Tabla 5.10 Resumen de asfaltenos

5.3.2 Modelo PVT

Para modelar los asfaltenos es necesario caracterizar el fluido hasta C_{30+} . Con base en los datos disponibles del PVT se simuló la composición original que representa al pozo SARA- 104.

Primero se ajusta hasta C_{7+} , es decir se ingresa la composición a Winprop desde C_1 hasta C_{7+} con impurezas, agrupando de C_7 hasta C_{30} (en C_{7+}).

La composición del fluido reportada en el PVT esta dada hasta C₃₁₊, con su respectiva fracción molar, sin embargo, para obtener un mejor ajuste se agrupan hasta C₇₊ Y se realiza la primera regresión.

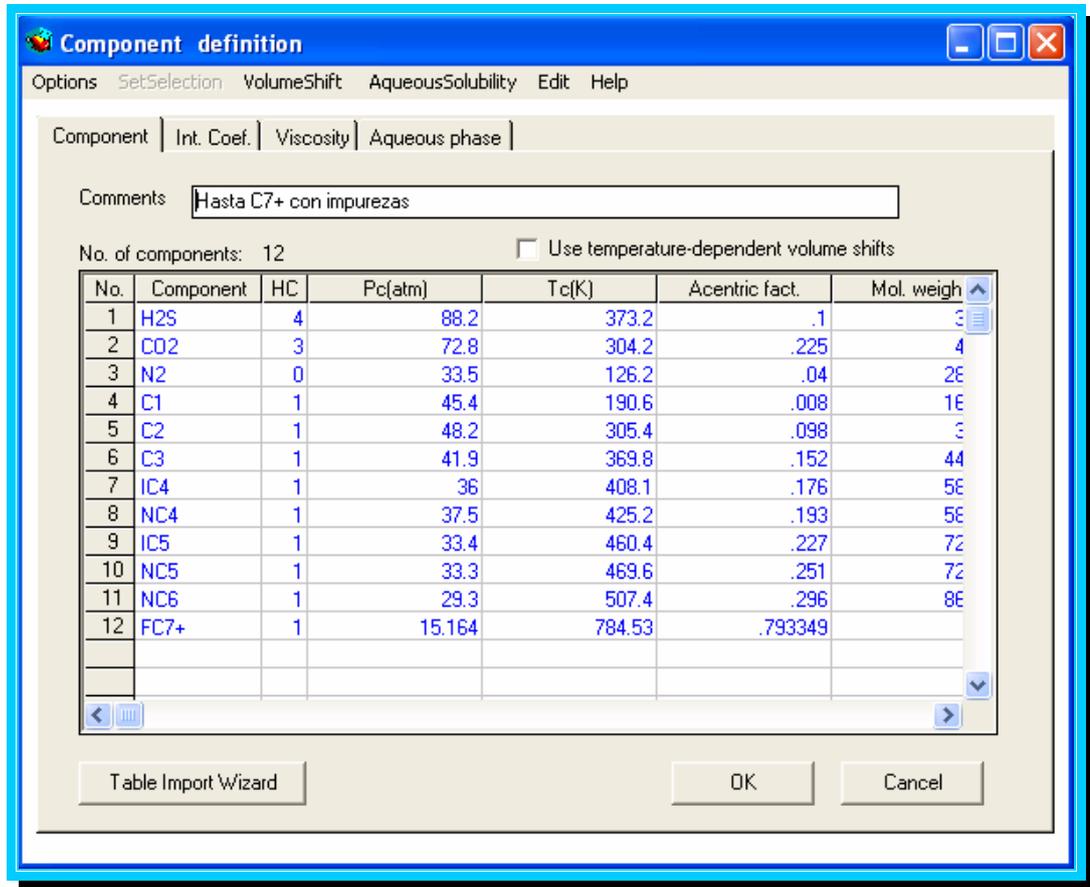


Figura 5.5 Definición de la composición en Winprop

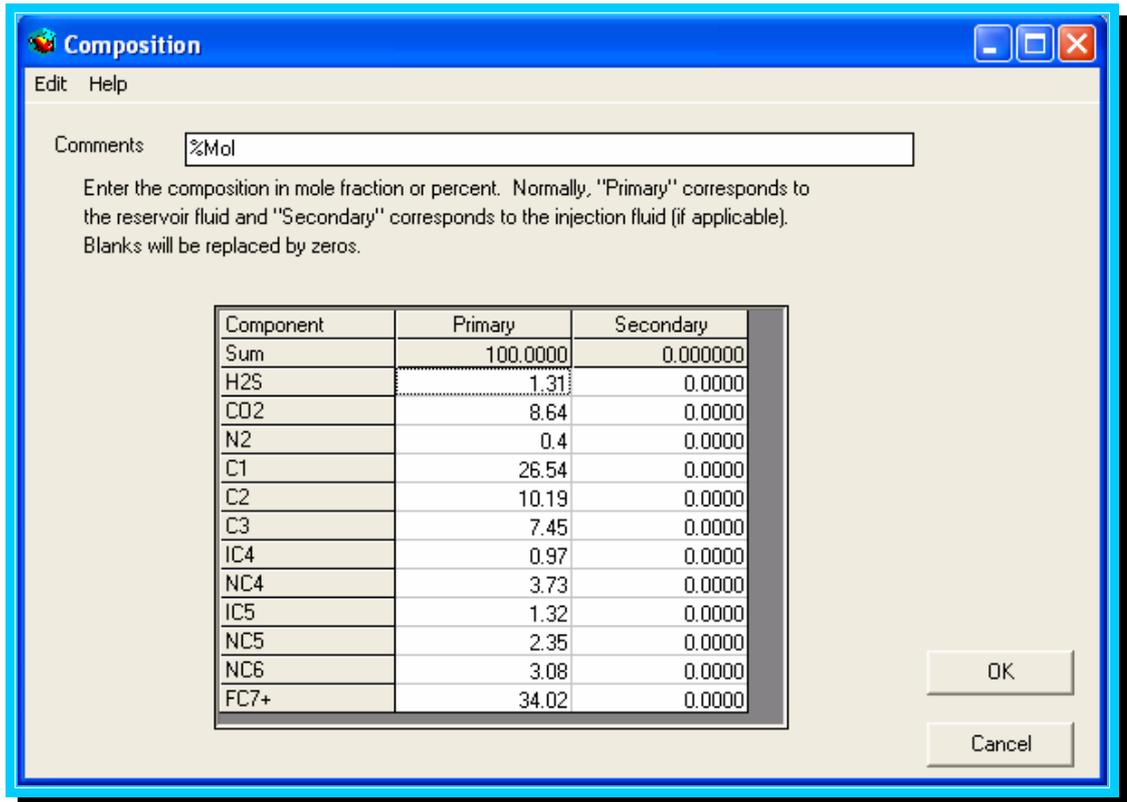


Figura 5.6 Composición Molar

Para realizar la primera regresión se requiere ingresar los datos del experimento al simulador, haciendo uso de las tablas 5.6 y 5.7, así como de los datos de saturación, la entrada de datos queda de la siguiente manera:

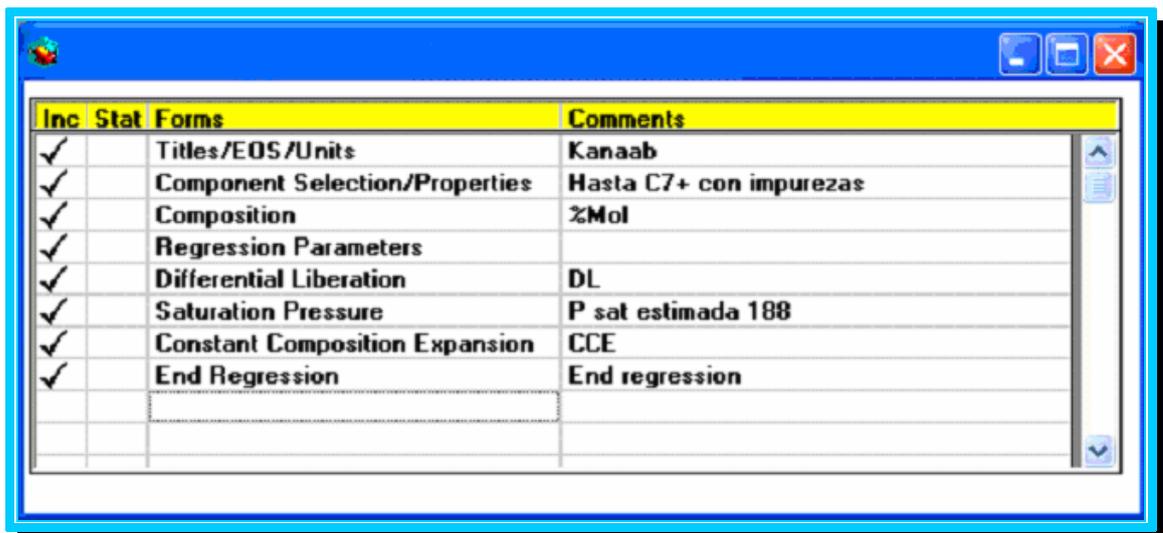


Figura 5.7 Dataset de Winprop

Los parámetros de regresión utilizados para realizar el primer ajuste fueron las propiedades críticas, el Peso molecular (MW) y el Volumen Shift de C7+ y de CO2 (el CO2 fue afectado por su alto contenido).

Dándole un Peso de 5 a la densidad (SG), de 10 a la densidad API, y 10 para la presión de saturación.

Del archivo de salida comparamos el valor de la densidad API con el inicial (40.6) para el cual se obtuvieron buenos resultados después de la regresión.

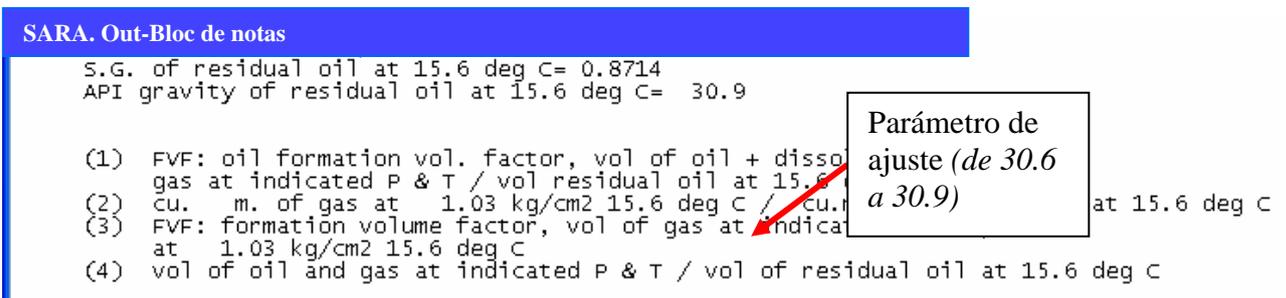
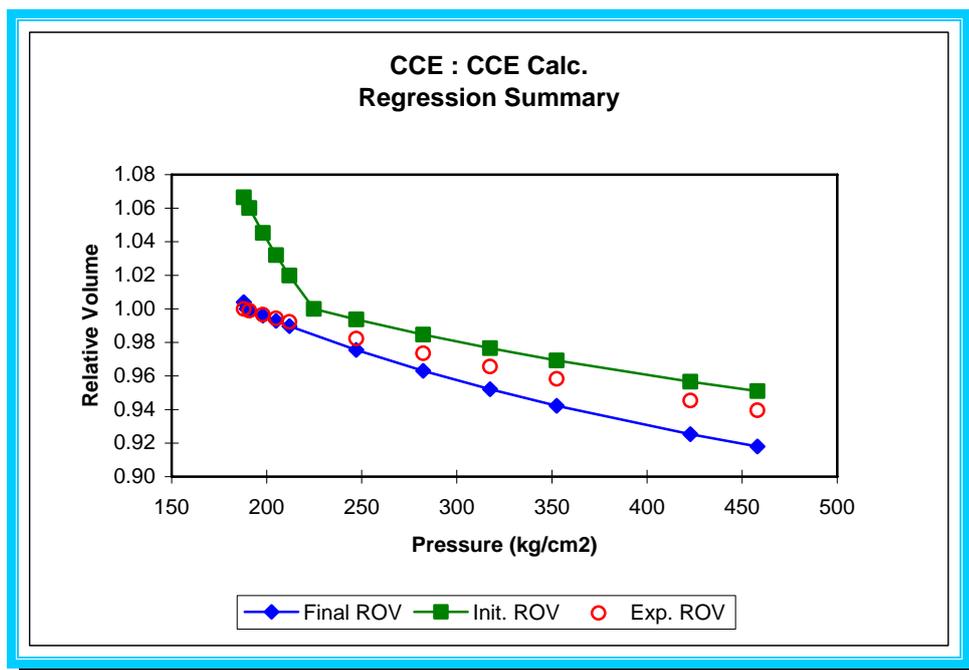


Figura 5.8 Archivo de salida después de la Primera regresión

Como resultado se obtuvieron las siguientes graficas, en las cuales se puede observar un buen ajuste de los valores experimentales:



“Caracterización de Hidrocarburos con asfaltenos – Estudio caso”

Figura 5.9 Gráfica de Vol.relativo(CCE)

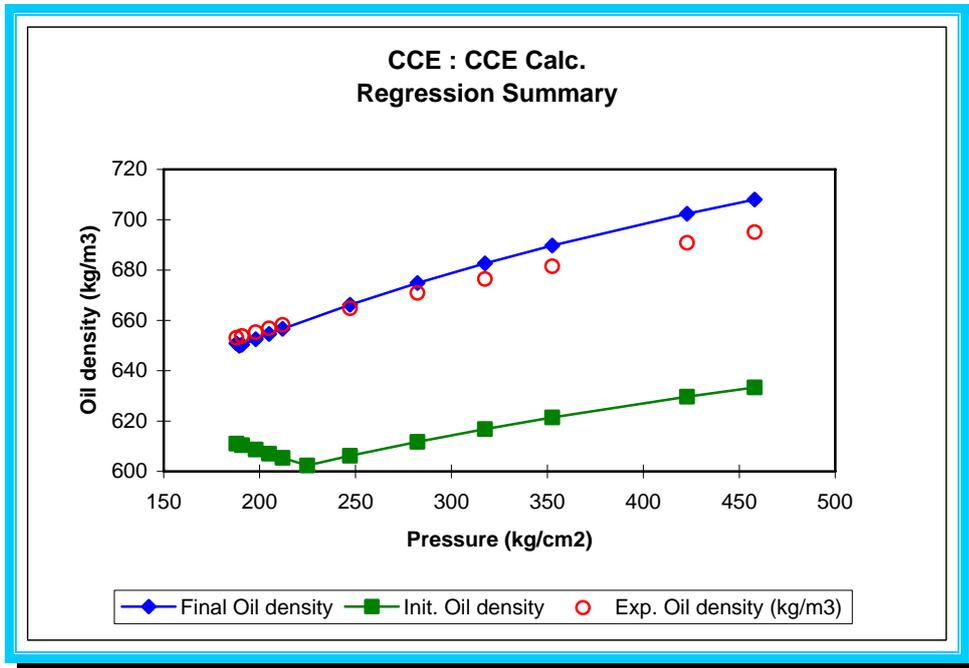


Figura 5.10 Gráfica de la densidad del aceite (CCE)

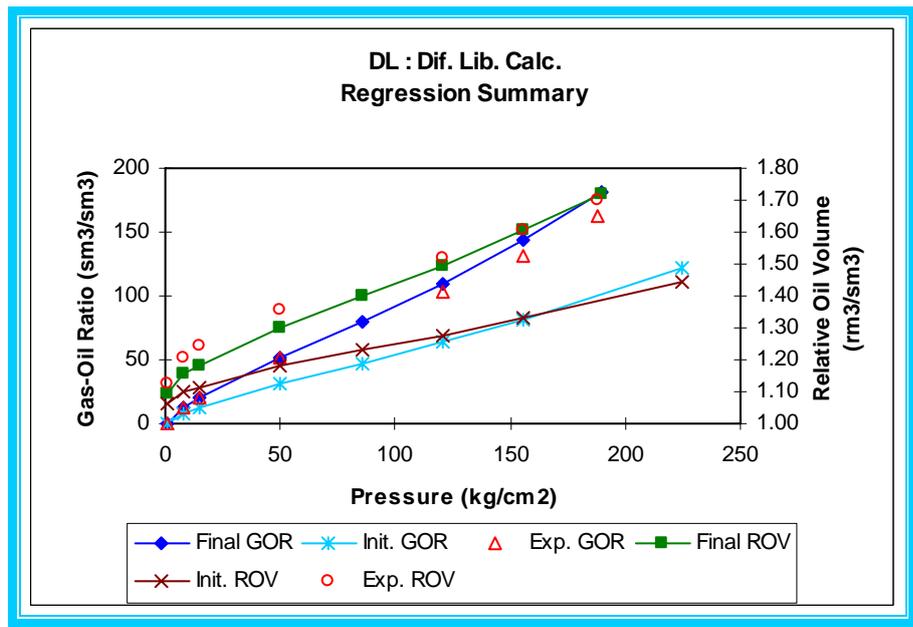


Figura 5.11 Gráfica de RGA y Vol. Relativo del Aceite (DL)

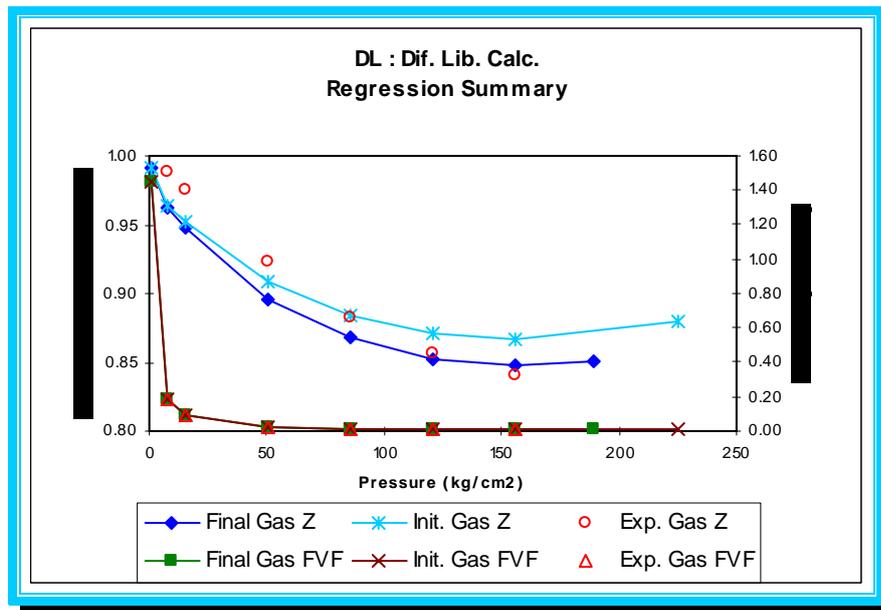


Figura 5.12 Gráfica del Factor del Gas Z y FVF del Gas (DL)

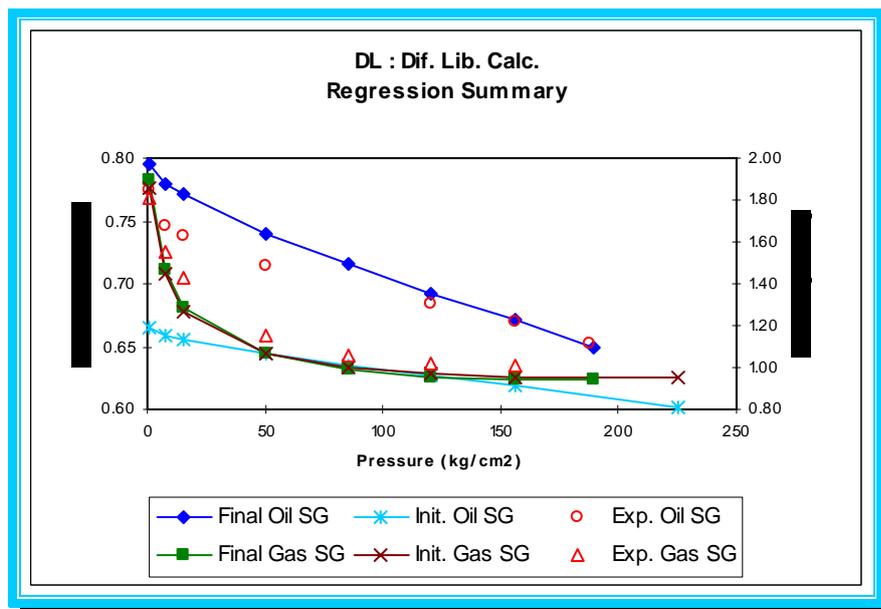


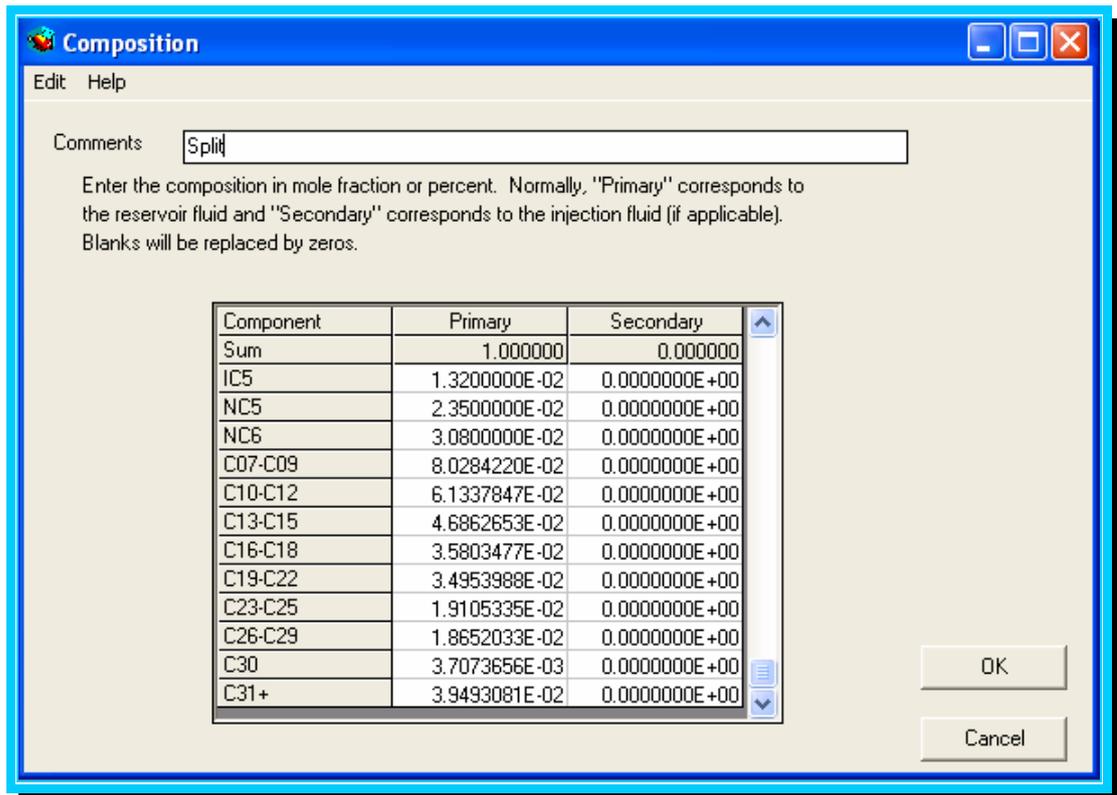
Figura 5.13 Gráfica de la Densidad del aceite y del Gas (DL)

5.3.3 División de C_+ en Pseudo-componentes (Plus Fraction Splitting)

Reproduciendo la composición original del fluido caracterizando hasta C_{7+} , para llegar al modelo se pretende reproducir la composición hasta C_{30+} , realizando un desglose de la composición, es decir, una división (Split) utilizando la correlación Lee Kesler y un agrupamiento con el factor de caracterización de Whitson ya que con estas correlaciones no

cambian mucho las variables volumétricas, esto resulta en tantos pseudo-componentes como el usuario defina, según la conveniencia del fluido.

De la tabla anterior se utilizó la composición hasta C_6 y se especificó un cálculo de separación o *“Plus Fraction Splitting”* con el peso molecular y la gravedad específica del C_{7+} . La fracción C_+ (plus) será agrupada, en este caso en 10 Pseudo-componentes, quedando la composición de esta modo:



Component	Primary	Secondary
Sum	1.000000	0.000000
IC5	1.320000E-02	0.000000E+00
NC5	2.350000E-02	0.000000E+00
NC6	3.080000E-02	0.000000E+00
C07-C09	8.028422E-02	0.000000E+00
C10-C12	6.1337847E-02	0.000000E+00
C13-C15	4.6862653E-02	0.000000E+00
C16-C18	3.5803477E-02	0.000000E+00
C19-C22	3.4953988E-02	0.000000E+00
C23-C25	1.9105335E-02	0.000000E+00
C26-C29	1.8652033E-02	0.000000E+00
C30	3.7073656E-03	0.000000E+00
C31+	3.9493081E-02	0.000000E+00

Figura 5.14 Composición después de la división (Split)

Para continuar con el ajuste se afectaron las propiedades críticas, el peso molecular (MW) y el volumen Shift, ahora solo para los Pseudocomponentes C07-C09, C10-C12, C13-C15, C16-C18, C19-C22, C23-C25, C26-C29, C30, C31+.

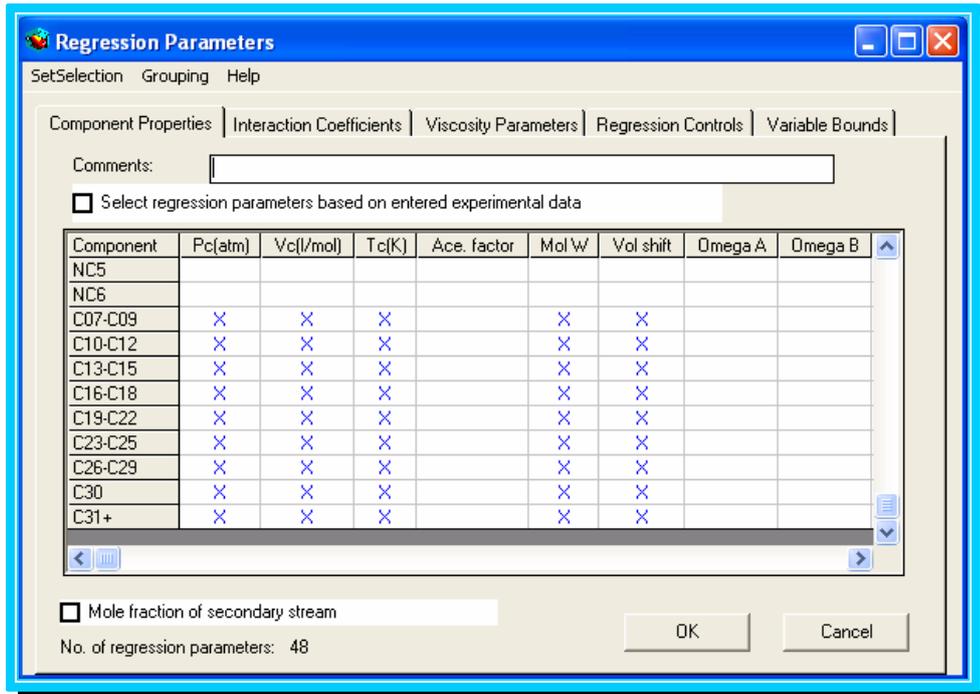


Figura 5.15 Parámetros de regresión

Con esta metodología se logra el ajuste hasta C₃₀₊, nuevamente revisamos el archivo de salida y las graficas obtenidas.

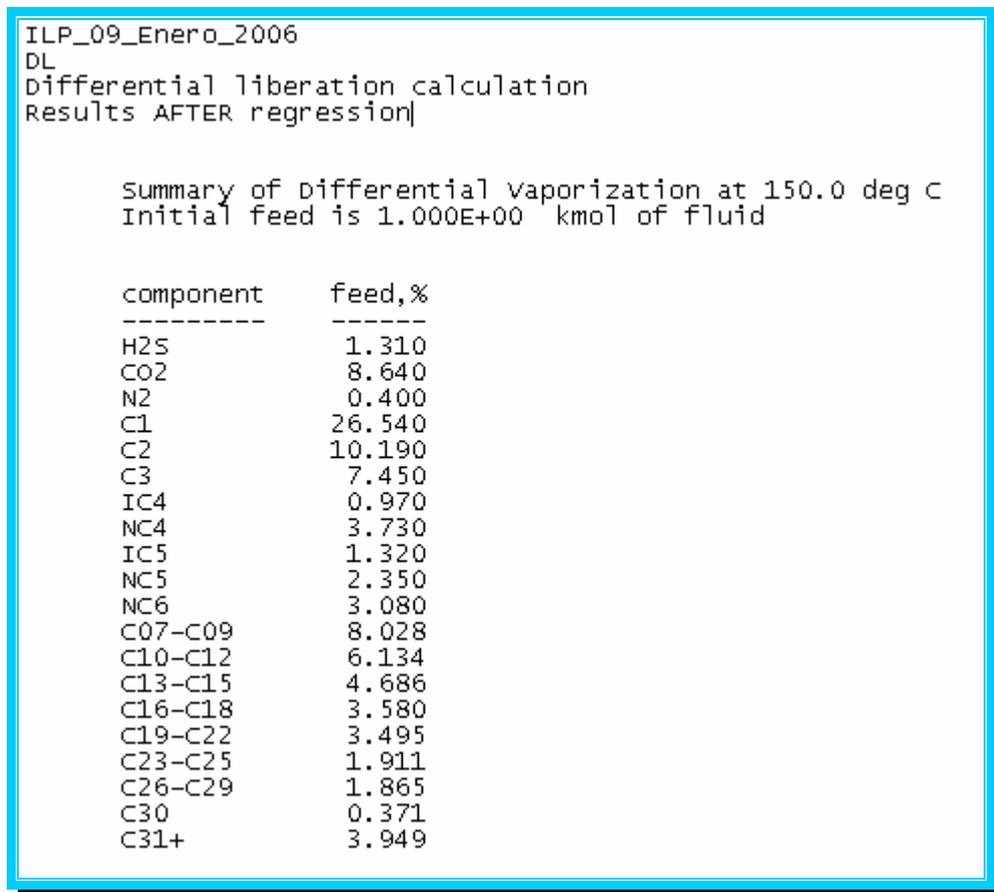


Figura 5.16 Composición del fluido después de la división
“Caracterización de Hidrocarburos con asfaltenos – Estudio caso”

pressure, kg/cm2	gas,mole	oil,litre	oil s.G.	oil FVF(1)	solution GOR (2)	deviation factor Z	gas FVF(3)	gas S.G. (Air=1)	relative tot.vol(4)	IFT dyne/cm
187.27	0.0000	169.7647	0.66078	1.70463	163.08	0.8340	0.00674	1.0413	1.705	1.0468
155.73	126.6563	159.9590	0.67777	1.60617	132.95	0.8345	0.00812	1.0250	1.851	1.7469
120.53	122.8100	150.4088	0.69662	1.51027	103.74	0.8442	0.01061	1.0225	2.140	2.8562
85.43	108.7602	141.8006	0.71573	1.42384	77.86	0.8632	0.01530	1.0432	2.728	4.3600
50.23	101.8121	133.3955	0.73626	1.33944	53.64	0.8927	0.02691	1.1109	4.284	6.3265
15.13	114.5631	122.5816	0.76423	1.23086	26.39	0.9400	0.09407	1.3660	14.089	8.9648
8.03	27.1991	119.7124	0.77193	1.20205	19.92	0.9512	0.17931	1.6130	26.872	9.6162
1.03	83.7447	107.0237	0.80647	1.07464	0.00	0.9809	1.43804	2.5134	235.591	10.7964

vol of residual oil / vol of saturated oil = 0.5866
 S.G. of residual oil at 15.6 deg C= 0.8667
 API gravity of residual oil at 15.6 deg C= 31.8

Figura 5.17 Resultados de la Separación diferencial después de la regresión

Las graficas obtenidas de la segunda regresión como se puede ver en los datos no cambiaron de forma significativa.

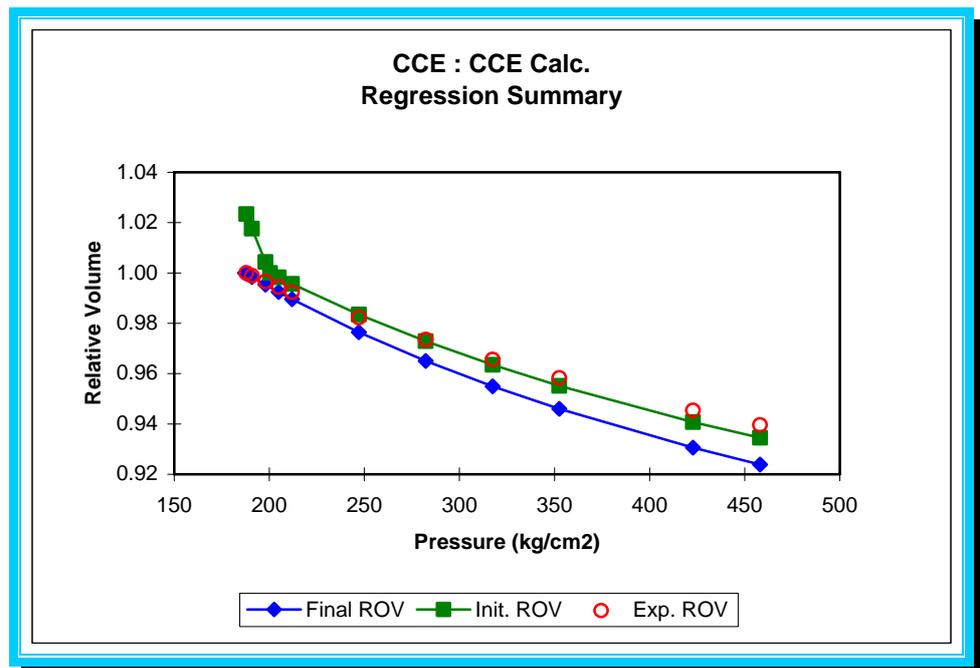


Figura 5.18 Grafica del Volumen Relativo después de la División (Split) -CCE

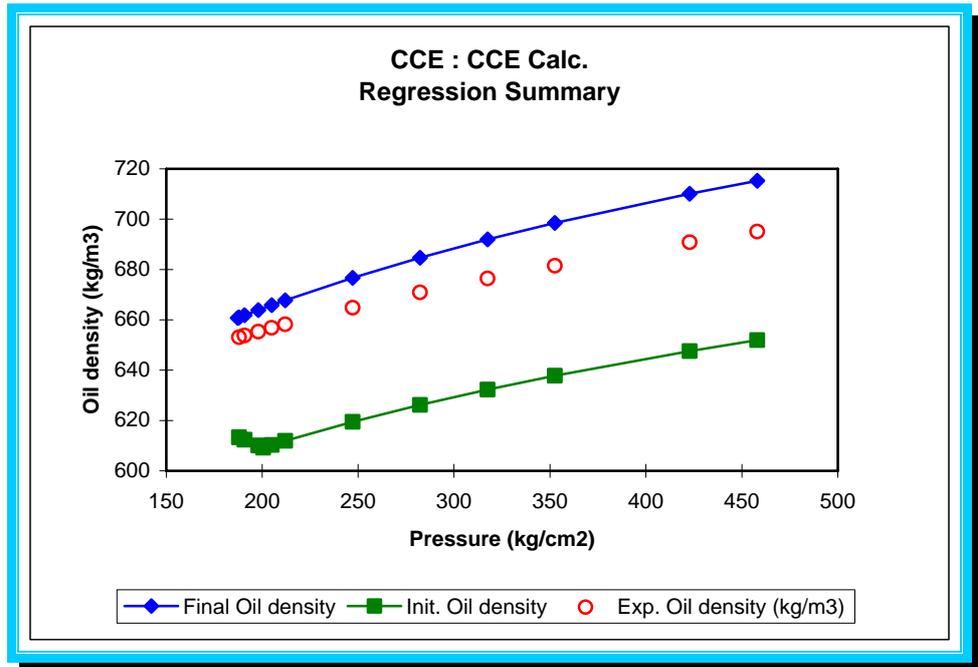


Figura 5.19 Gráfica de la densidad del aceite después de la división (Split) -CCE

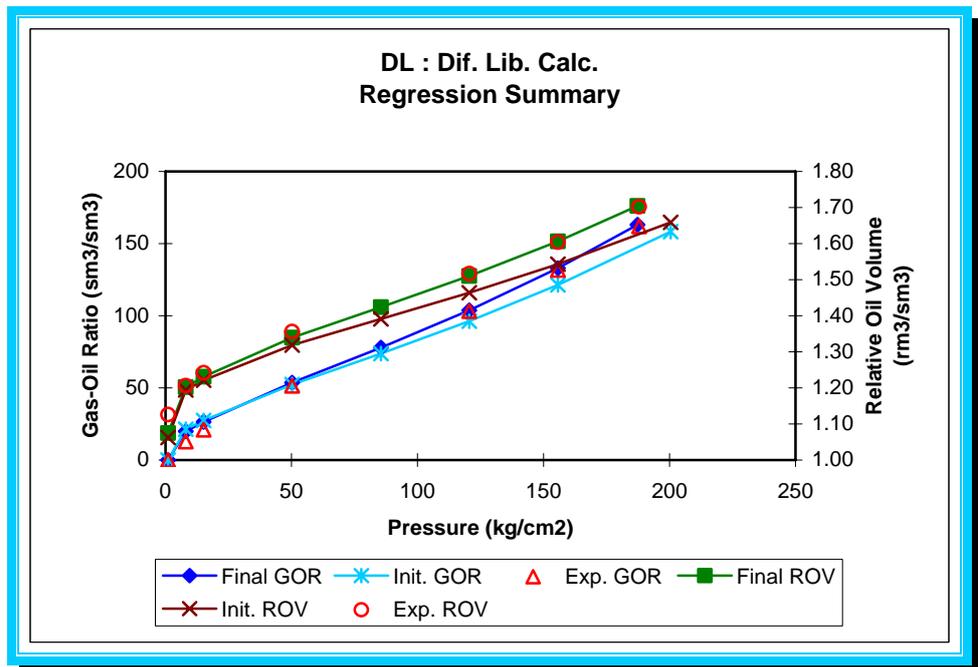


Figura 5.20 Gráfica de la RGA y Vol Relativo después de la división (Split)-DL

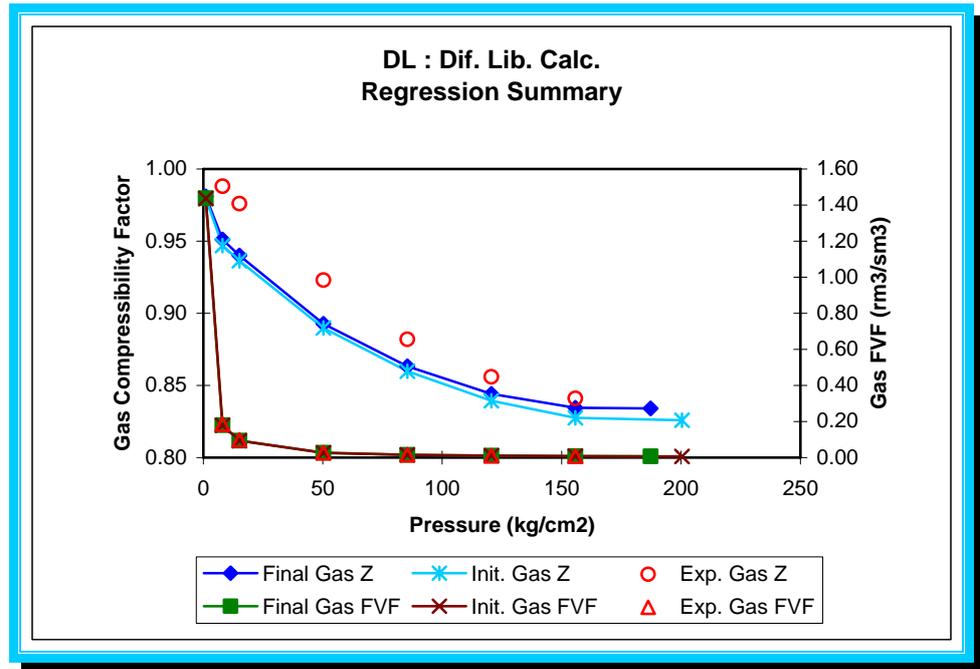


Figura 5.21 Gráfica del Factor Z y FVF del Gas después de la división (Split)-DL

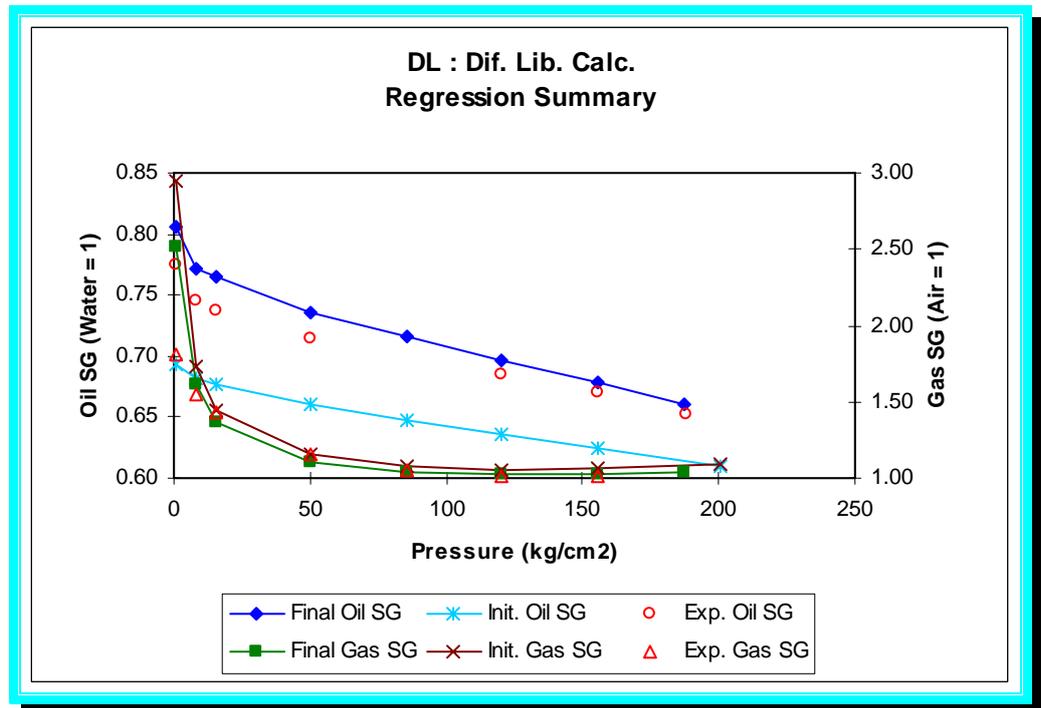


Figura 5.22 Gráfica de las densidades del gas y el aceite después de la división (Split)-DL

En las siguientes tablas podemos ver una comparación de los datos de laboratorio y los calculados por el programa, en las cuales observamos que la variación es aceptable.

Datos Calculados Con CMG				Datos Observados (laboratorio)			
<i>Pressure</i> (Kg/cm2)	<i>Bo</i> (m3/m3)	<i>Rs</i> (m3/m3)	<i>oil S.G.</i> (g/cm3)	<i>Pressure</i> (Kg/cm2)	<i>Bo</i> (m3/m3)	<i>Rs</i> (m3/m3)	<i>oil S.G.</i> (g/cm3)
188.76	1.70704	176.15	0.65345	187.933	1.702	161.9	0.6531
155.73	1.59973	141.89	0.67313	155.733	1.604	131.8	0.6703
120.53	1.4989	109.95	0.69417	120.533	1.517	103.2	0.6844
85.43	1.40643	81.27	0.71587	85.433	1.439	77.2	0.6985
50.23	1.31398	53.82	0.73978	50.233	1.356	51.4	0.715
15.13	1.19497	22.35	0.77227	15.133	1.242	21	0.738
8.03	1.16463	14.98	0.78082	8.033	1.206	12.8	0.7454
1.03	1.08874	0	0.80006	1.033	1.126	0	0.7748

Tabla 5.11 Comparativo de datos de laboratorio y datos calculados para el experimento DL

Datos Calculados Con CMG		Datos Observados (laboratorio)	
<i>Pressure</i> (Kg/cm2)	<i>Volumen rel.</i> (m3/m3)	<i>Pressure</i> (Kg/cm2)	<i>Volumen rel.</i> (m3/m3)
458.03	0.9233	458.033	0.9396
422.83	0.9302	422.833	0.9454
352.53	0.9461	352.533	0.9583
317.43	0.9553	317.433	0.9656
282.23	0.9656	282.233	0.9735
247.13	0.9771	247.133	0.9823
211.93	0.9903	211.933	0.9923
204.93	0.9931	204.933	0.9944
197.93	0.996	197.933	0.9966
190.83	0.9991	190.833	0.9989
187.93	1	187.933	1

Tabla 5.12 Comparativo de datos, Experimento CCE

5.4 Especificación del componente asfalteno

El componente asfaltenos se especifica haciendo “splitting” en el componente mas pesado del crudo. Se divide en componente precipitante y componente no precipitante. Estos dos

componentes tienen las mismas propiedades críticas y factores acéntricos, sin embargo, el componente precipitante tiene coeficientes binarios de interacción más altos con los componentes livianos hasta C5.

En WINPROP, la especificación del componente asfalteno, se hace adicionando un nuevo componente a la lista de componentes, después copiando las propiedades del componente más pesado sobre las del componente recién adicionado.

Los nombres de los componentes pueden ser editados, por ejemplo **C31A+** y **C31B+**. La lista de componentes debe aparecer de la siguiente forma:

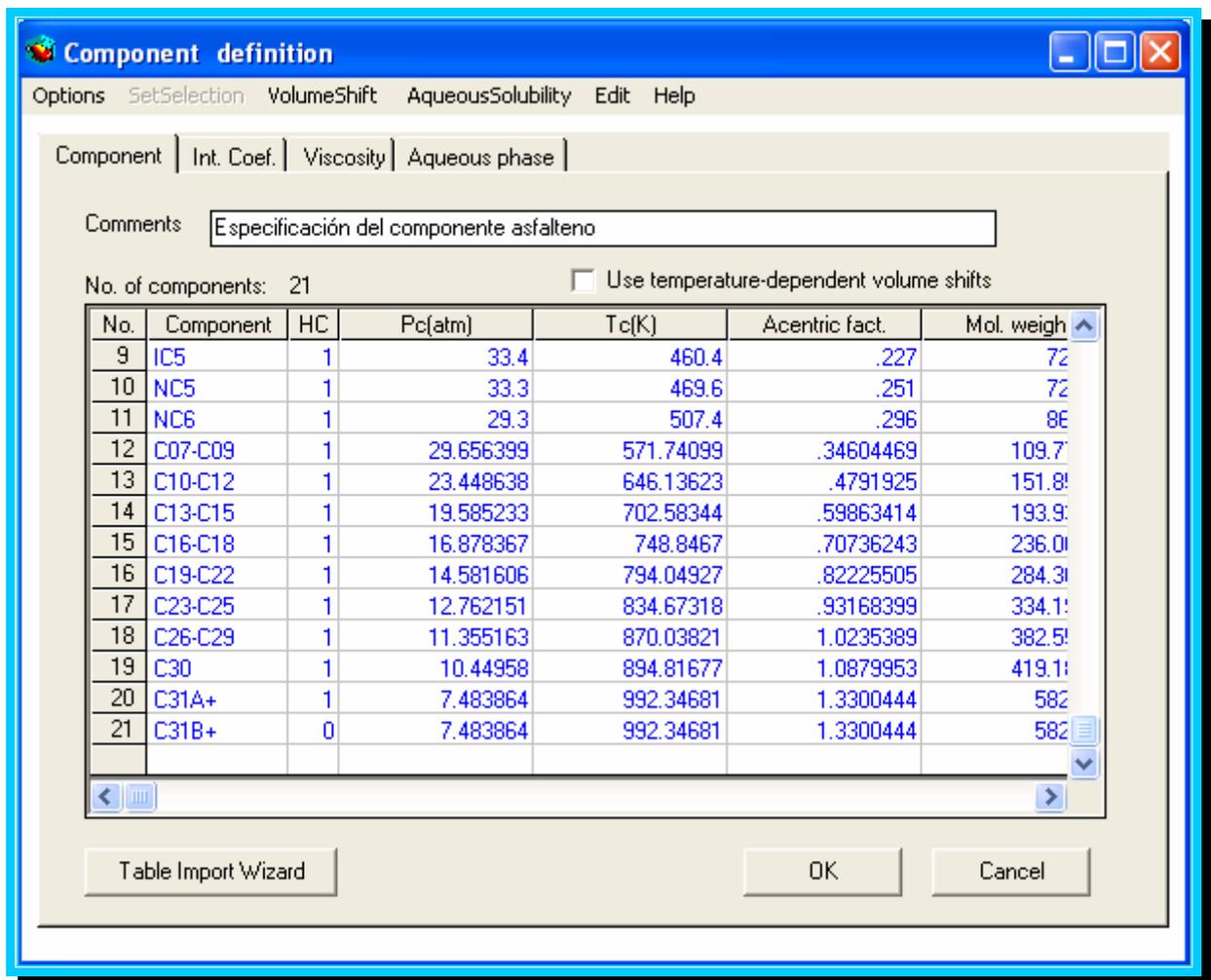


Figura 5.23 Definición del componente asfalteno

La **fracción molar** del componente asfaltenos puede determinarse a partir de la relación:

$$x_{Asph} = \frac{w_{Asph} * MWOil}{MW_{Asph}} = \frac{w_{C_{31B+}} * MW_{Oil}}{MW_{C_{31B+}}} \dots\dots\dots(5.1)$$

Del archivo de salida de la regresión se tiene un peso molecular del crudo calculado de 112.177 Comparado con el valor reportado de 106.6.

		liquid	vapour
Z-factor		0.8861	0.8340
Molar vol, m3/kmol	0.16976	0.16976	0.15979
MW, g/mol	112.177	112.18	30.17
Ideal H, cal/mol	12270.433	12270.43	4326.39
Enthalpy, cal/mol	5962.755	5962.75	3344.12
Ideal Cp, cal/mol-K		53.453	14.137
Cp, cal/mol-K		64.505	19.137
Density, kg/m3		660.7770	188.7873
viscosity, cp		0.1289	0.0233
IFT, dyne/cm		0.0000	1.0468
Phase volume %		100.0000	0.0000
Phase mole %		100.0000	0.0000

Figura 5.24 Archivo de salida- Obtención del peso molecular

El contenido de asfaltenos en el “stock tank” es 1.7 wt%. Como el peso de la fracción de Gas en el crudo vivo es usualmente más pequeño, el valor de 1.7 wt% puede ser usado para crudo vivo.

De la tabla de componente, el peso molecular del componente **C31B+** es 582.624.

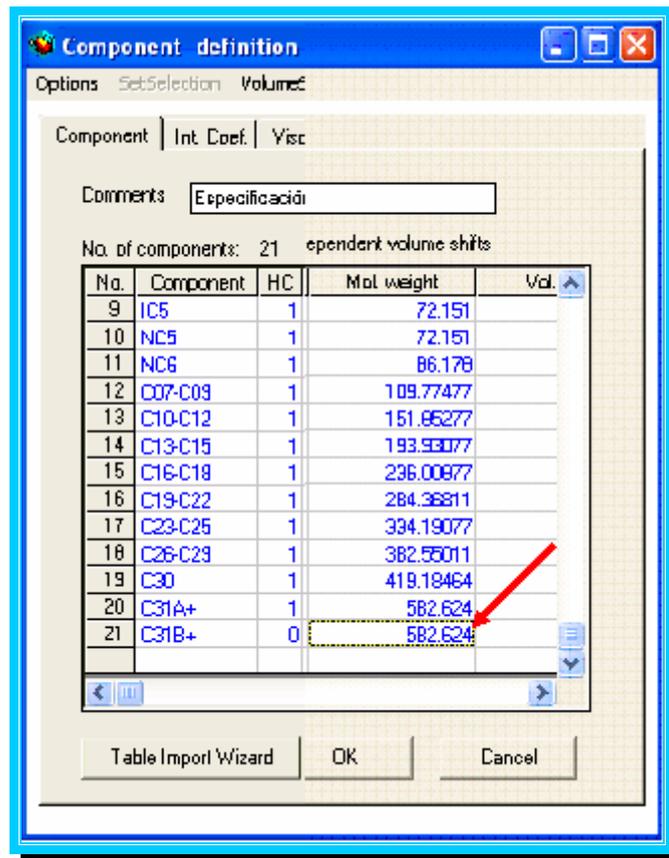


Figura 5.25 Composición

Esto resulta en una fracción molar de 0.00327314 el componente precipitante.

$$x_{Asph} = \frac{w_{Asph} * MWOil}{MWA_{Asph}} = \frac{0.017 * 112.177}{582.624} = \frac{1.90709}{582.624} = 0.00327314$$

Este valor será la fracción molar de **C31B+** (**0.00311041**), para C31A+ se restará la fracción molar de C31+ (**0.039493081**) a la de C31B+, quedando

$$0.039493081 - 0.00311041 = 0.0362199426$$

0.0362199426 como la fracción molar para el **C31A+**.



Comments

Enter the composition in mole fraction or percent. Normally, "Primary" corresponds to the reservoir fluid and "Secondary" corresponds to the injection fluid (if applicable). Blanks will be replaced by zeros.

Component	Primary	Secondary
Sum	1.000000	0.000000
NC5	2.3500000E-02	0.0000000E+00
NC6	3.0800000E-02	0.0000000E+00
C07-C09	8.0284220E-02	0.0000000E+00
C10-C12	6.1337847E-02	0.0000000E+00
C13-C15	4.6862653E-02	0.0000000E+00
C16-C18	3.5803477E-02	0.0000000E+00
C19-C22	3.4953988E-02	0.0000000E+00
C23-C25	1.9105335E-02	0.0000000E+00
C26-C29	1.8652033E-02	0.0000000E+00
C30	3.7073656E-03	0.0000000E+00
C31A+	0.036219942978	0.0000000E+00
C31B+	0.003273138422	0.0000

OK

Cancel

Figura 5.26 Composición del componente asfalteno

5.4.1 Especificación de datos adicionales para la regresión

Cuando el componente más pesado es dividido en precipitantes y no precipitantes, y binarios para el componente asfalteno son ajustados, las predicciones del comportamiento de la fase del fluido se verán afectadas.

Por esta razón la regresión debe realizarse nuevamente, para asegurar que el modelo predecirá correctamente el comportamiento de las fases sólida y líquida. En este dataset, se adicionará regresión en la gravedad API (stock tank oil), y también en la presión de saturación.

También se agrega otro experimento, que son las condiciones del separador (**Separator**) se introduce un estimado para la presión de saturación de 188 Kg/cm² y una temperatura de 150 °C en la primera columna de la especificación del separador, así como P = 66 kg/cm² y T = 42.2 °C las condiciones del separador.

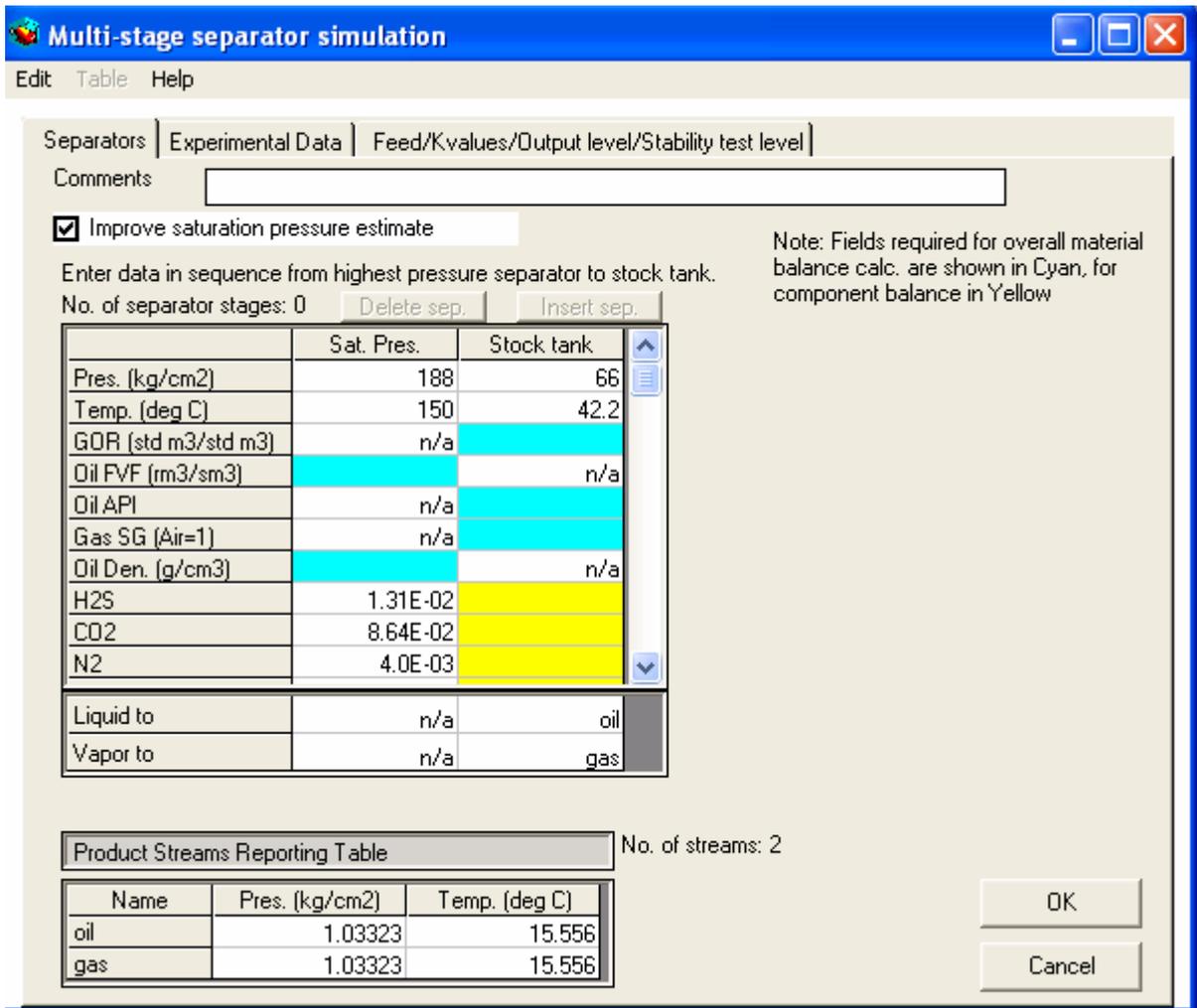


Figura 5.27 Condiciones del Separador

Nuevamente se realiza una regresión para no perder el ajuste obtenido o para mejorarlo.

5.4.2 Especificación de la Fugacidad de referencia para el modelo de Asfaltenos

La Ecuación que describe la fugacidad del componente sólido en la fase sólida a condiciones isotérmicas es:

$$\ln f_s = \ln f_s^* + \frac{v_s(p_1 - p_0)}{RT_0} \dots\dots\dots(5.2)$$

donde f_s^* es la fugacidad de referencia, a las condiciones de referencia p_o y T_o . v_s es el volumen molar del sólido. Usualmente la fugacidad de referencia se iguala a la fugacidad del componente precipitado calculado por la ecuación de estado a una presión “onset” de precipitación de asfaltenos experimentalmente determinada para una temperatura dada.

Esto asegura que el modelo predecirá correctamente la presión “onset”. A otras condiciones de presión, la fugacidad del componente sólido en la fase sólida se compara con la fugacidad del sólido en la fase líquida como se predijo en la ecuación de estado, si la fugacidad del componente sólido en la fase sólida es más baja, entonces el asfalteno precipitará.

Con sistemas modernos de detección de precipitación de sólidos, las presiones “onset” pueden usualmente determinarse con cierta exactitud.

Para utilizar esta data, la fugacidad de referencia es determinada a una presión y temperatura dadas, pero con la cantidad de asfalteno precipitado removido del sistema. El wt% reportado de asfaltenos precipitado debe convertirse nuevamente a fracción molar para introducirse en WINPROP.

Debido a la falta de más puntos de porcentaje en peso de precipitado a diferentes presiones y temperaturas, la composición queda de la misma forma (figura 5.25) y se hace uso de la envolvente de precipitación reportada en el PVT para ajustar la envolvente obtenida en Winprop.

Después de la composición, se adiciona el experimento de asfaltenos, llamada **Asphaltene/Wax Modelling**.

Inc	Stat	Forms	Comments
X		Plus Fraction Splitting	
✓		Regression Parameters	
✓		Differential Liberation	DL
✓		Saturation Pressure	P sat estimada 188
✓		Constant Composition Expansion	CCE
✓		Separator	
✓		End Regression	End regression
✓		Composition	
✓	U	Asphaltene/Wax Modelling	

5.28 Dataset de Winprop adicionando el experimento de asfaltenos

En la primera tabla se ingresan las condiciones de referencia: 457.0 Kg/cm² y 37 °C.

RESUMEN DE DATOS DE ASFALTENOS
por espectrografía NIR (near infrared spectrography)

Muestra	Temperatura (°C)	Presión de Floculación kg/cm ² (m)	Análisis de SARA % en peso (1)	
Fluido de Yacimiento	150	362.1	Sat	42.58
	121	369.1	Aro	49.15
	66	397.2	Res	6.57
	37	457.0	Asf	1.70
Fluido de Yacimiento con 20 mol% N ₂	150	383.1	Sat	43.02
	121	460.5	Aro	50.23
	93	520.2	Res	5.53
	66	569.4	Asf	1.23

5.29 Resumen de datos de Asfaltenos-PVT

Se selecciona **CALCULATE** para la especificación de la fugacidad de referencia (**Reference Fugacity Specification**). Esto hará la fugacidad de referencia igual a la fugacidad del componente precipitante en la fase líquida, calculada por la ecuación de estado.

5.4.3 Especificación del Volumen Molar Sólido

El volumen molar sólido debe ser un valor ligeramente mayor que el volumen molar del componente precipitante que predijo la ecuación de estado. En este punto se puede correr el dataset para verificar la regresión del dato PVT del fluido y ver el volumen molar sólido que predijo la ecuación de estado.

Del archivo de salida tenemos el Volumen Molar.

Component	ln (ref fug(atm))	Ref pres (kg/cm2)	Ref temp (deg C)	Molar vol (l/mol)
C31B+	-0.18508E+02	0.56940E+03	0.66000E+02	0.86503E+00

Figura 5.30 Volumen molar del archivo de salida

El volumen molar del sólido será un parámetro movable para lograr el ajuste de la envolvente. Un buen valor inicial para introducir el volumen molar sólido es de 0.86503L/mol, dado por la ecuación de estado. Este valor se ingresa en la parte de asfaltenos (**Asphaltene/Wax Modelling**).

5.4.4 Predicción de precipitación de asfaltenos

Para realizar predicciones de precipitación de asfaltenos, es necesario utilizar la composición total del fluido vivo, y no la composición ajustada para los cálculos de fugacidad de referencia. Se agrega la composición nuevamente, en este caso la composición sigue siendo la misma, puesto que solo se cuenta con un dato de porcentaje molar de asfaltenos, también se agrega el experimento de asfaltenos **Asphaltene/Wax Modelling** al final del dataset.

En esta forma se ingresa una temperatura de 150 °C. Se quiere predecir la cantidad de asfalteno precipitado a diferentes presiones para lo cual se ingresa una Presión de 1.033512 Kg/cm², un **Pressure Step** de 20 kg/cm² y un número de “pasos de presión” de 31. **No. of pressure steps** of 31.

5.31 Forma de Precipitación de asfaltenos en WinProp

Esta especificación resulta en “flashes” realizados cada 20 Kg/cm² desde 1.033512 hasta 601.033512kg/cm²

Se cambia **Reference Fugacity Specification** a **PREVIOUS**. Esto especifica que la fugacidad de referencia para el modelo de asfaltenos será igual al valor determinado en el anterior flash de asfaltenos, en el que las fugacidades de referencia eran **CALCULATE**. El volumen molar, presión y temperatura de referencia, utilizadas anteriormente se usarán también.

Finalmente se va a la sección Plot Control, para pedir la generación de la grafica, opción **X-Y Plots**, El dataset final, ahora esta listo para correr.

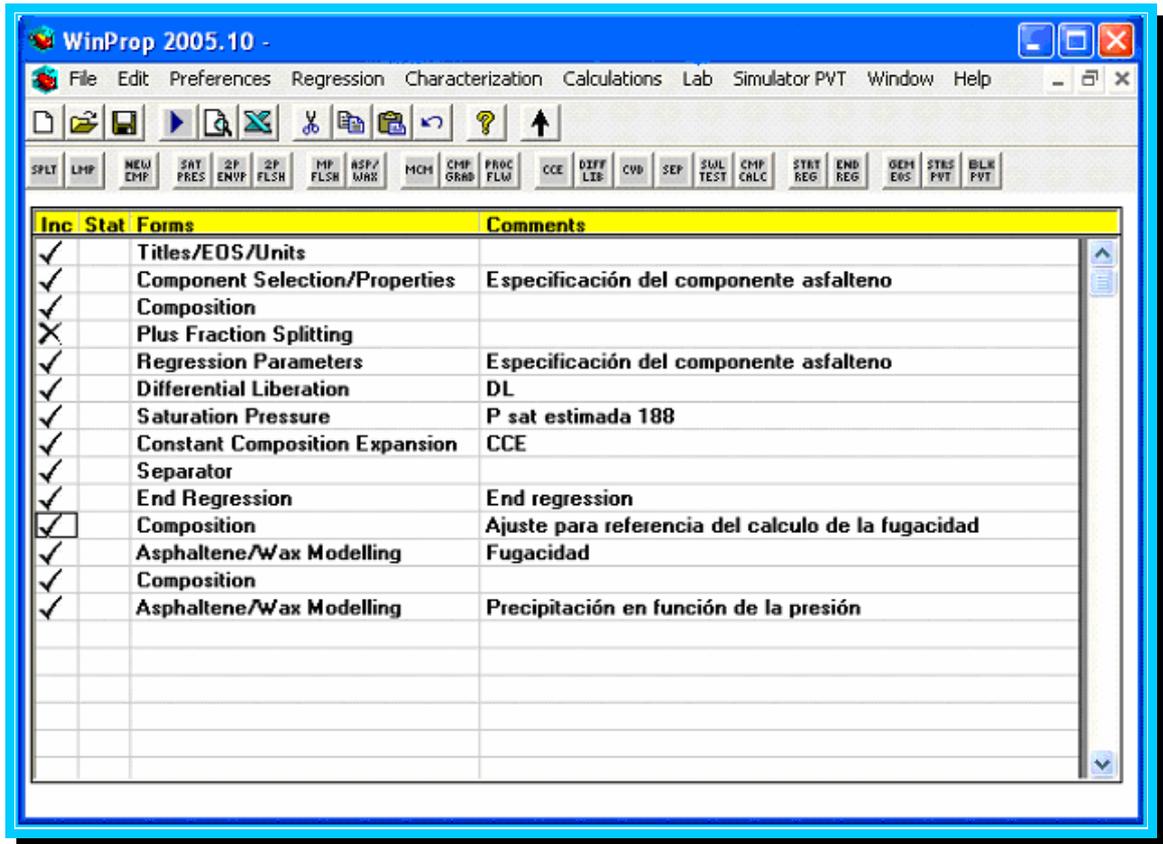


Figura 5.32 Dataset Final

La envolvente de asfaltenos obtenida en winprop, queda como sigue:

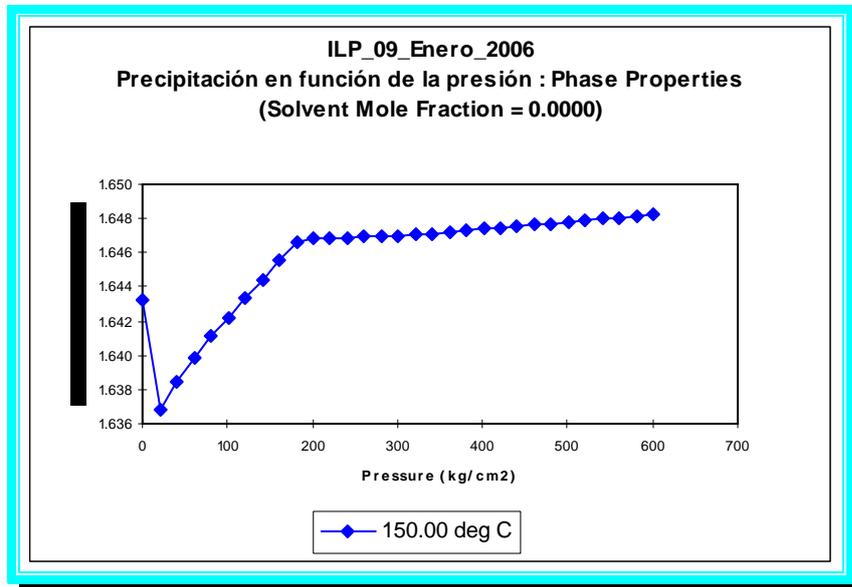


Figura 5.33 Envolvente de precipitación de asfaltenos sin ajustar.

Después de correr el Dataset final se debería ver la forma de la curva de precipitación de asfaltenos desde la presión “onset” superior a la presión de saturación muestra la tendencia esperada de incremento de la precipitación con disminución de presión.

“Caracterización de Hidrocarburos con asfaltenos – Estudio caso”

5.4.5 Ajuste de la envolvente de precipitación de asfaltenos

Para el ajuste, como no se cuenta con al menos dos porcentajes de precipitado a diferentes presiones y temperaturas se busca ajustar los puntos ONSET, los cuales son tomados del PVT, del diagrama de fases de asfalteno. Para lo cual se tomaron como parámetros de ajuste los coeficientes de interacción del sólido del C_1 al C_5 y el volumen molar del sólido.

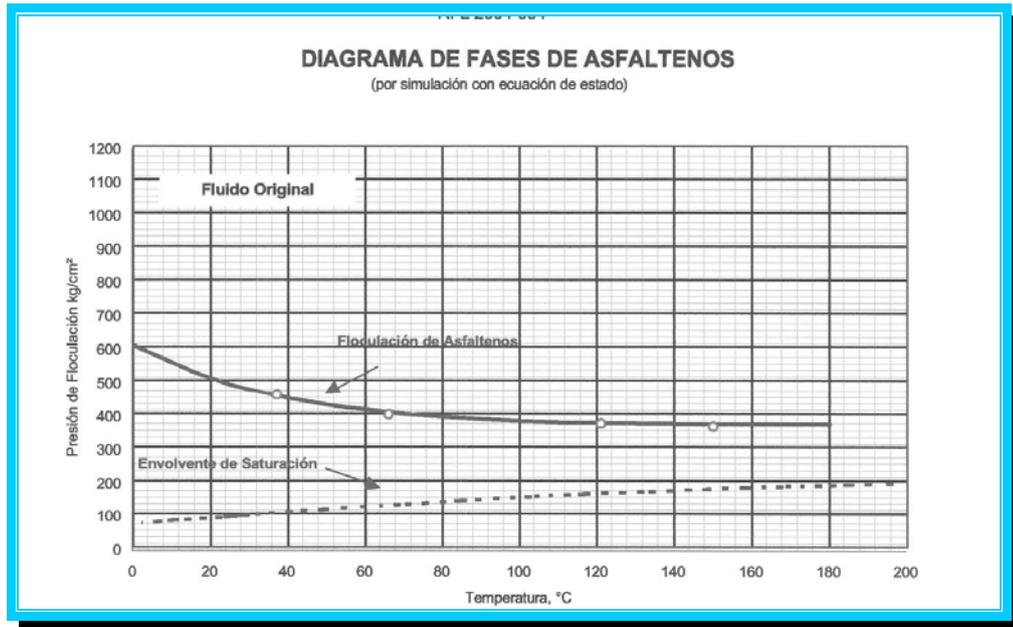


Figura 5.34 Diagrama de fases de asfaltenos- PVT

Datos del diagrama de fases de asfaltenos-PVT

<i>T</i> (°C)	<i>Presión (Kg/cm²)</i>	
	<i>Onset Sup</i>	<i>Onset Inf</i>
180	360	190
150	380	180
65	400	140
38	470	100
0	610	80

Tabla 5.12 Presiones ONSET

Ya que el modelo de sólidos utilizado en WINPROP es termodinámico en vez de cinético, es posible que la precipitación sea reversible, es decir, que los sólidos precipitados pueden “redisolverse” en la fase líquida. Este fenómeno ha sido observado en el laboratorio (abatimiento de presión). Usualmente la máxima cantidad de precipitación ocurre cerca a la presión de saturación del fluido. Debajo de esta presión, la liberación de gas del crudo cambia

los parámetros de solubilidad de la fase líquida y permite la “redisolución” del asfalto precipitado. Es posible que todo el asfalto precipitado vaya de vuelta en solución a presiones lo suficientemente bajas.

Los parámetros que controlan el comportamiento en el modelo sólido son el volumen molar del sólido y los parámetros de interacción entre el componente precipitante y los componentes livianos. Los incrementos en el volumen molar de sólido incrementan la cantidad máxima de precipitación a presión de saturación. Incrementar el parámetro de interacción con los componentes livianos forzaría al asfalto a redisolverse a bajas presiones.

El parámetro de interacción entre el componente precipitante y los componentes livianos debe también incrementarse para dar la forma correcta de la curva de precipitación por debajo de la presión de saturación.

Como se mencionó anteriormente, realizar la regresión dentro del dataset en el que se están modelando asfaltos, permite al modelo predecir el correcto comportamiento PVT del fluido cuando los parámetros de interacción cambian para el componente asfáltico.

Se logró el ajuste para el punto $P=180 \text{ kg/cm}^2$ y $P=380 \text{ kg/cm}^2$ a la temperatura del yacimiento $T=150 \text{ }^\circ\text{C}$. El ajuste fue realizado incrementando el volumen molar del sólido de 0.86404 a 0.99 y los coeficientes de interacción de 0.20 a 0.36 de C_1 a C_5 , de donde se obtuvo la siguiente gráfica.

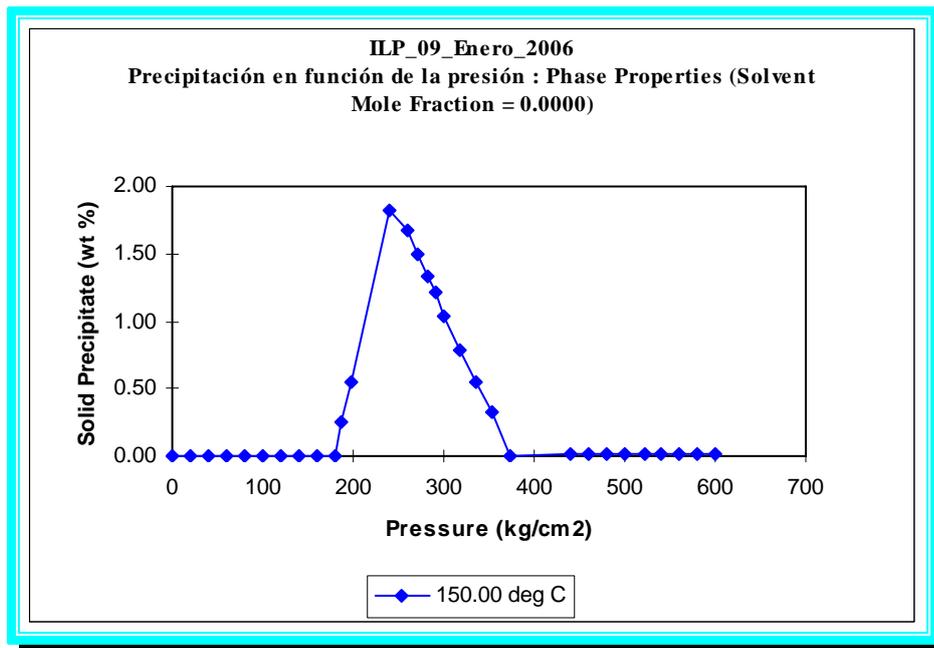


Figura 5.35 Precipitación de asfaltos después del ajuste
 “Caracterización de Hidrocarburos con asfaltos – Estudio caso”

La fugacidad del componente sólido en la fase sólida se compara con la fugacidad del sólido en la fase líquida como se predijo en la ecuación de estado, si la fugacidad del componente sólido en la fase sólida es más baja, entonces el asfalto precipitará.

Component	ln (ref fug(atm))	component	ln (fug, atm)
		H2S	1.09030E+00
		CO2	3.63176E+00
		N2	1.84654E+00
		C1	5.45619E+00
		C2	3.77221E+00
		C3	2.98601E+00
		IC4	6.57664E-01
		NC4	1.82512E+00
		IC5	4.67379E-01
		NC5	9.44485E-01
		NC6	8.20074E-01
		C07-C09	8.17192E-01
		C10-C12	-1.16705E+00
		C13-C15	-1.65825E+00
		C16-C18	-3.73754E+00
		C19-C22	-4.55706E+00
		C23-C25	-6.30380E+00
		C26-C29	-6.68620E+00
		C30	-6.41352E+00
		C31A+	-7.49618E+00
Parameters of solid model		C31B+	-1.24558E+01
Component	ln (ref fug(atm))		
C31B+	-0.24854E+02		

Figura 5.36 Archivo de salida donde muestra la fugacidad

como muestra el archivo de salida en este caso el asfalto precipitará.

Capítulo 6

Conclusiones y Recomendaciones

6.1 Conclusiones

- La correcta caracterización de un análisis PVT juega un papel de mucha importancia en la toma de decisiones dentro de la industria, lograrlo no es fácil, pero la aplicación vale la pena.
- El tener bien caracterizada la envolvente de depositación nos dará la opción de definir los puntos del sistema de producción (yacimiento- separador) donde es posible se presenten taponamientos por depositación de asfaltenos y proponer alternativas de explotación.
- La falta de datos fue una de las principales limitantes al caracterizar la muestra disponible para este trabajo, es decir, mientras mayor sea la calidad de datos los resultados serán más acertados.
- En este caso para el campo “SARA” solo se tenía un dato de porcentaje de asfaltenos a ciertas condiciones de presión y temperatura, en Winprop es importante que por lo menos existan dos porcentajes de precipitado para poder hacer una caracterización más exacta y no tener que recurrir en su mayoría a los ajustes. Para el PVT utilizado en este trabajo, se caracterizo con solo un punto de porcentaje de precipitado, por lo que al obtener la grafica se trato de ajustar a los puntos “onset” sin lograrlo; El paquete arroja graficas de porcentaje de sólidos contra presión a temperatura constante, Se ajusto a dos puntos de presión (onset) superior e inferior reportados en el

- PVT a temperatura del yacimiento. La falta de datos de precipitado dificulta lograr un buen ajuste.
- ❁ Los parámetros de ajuste utilizados fueron el volumen molar de 0.86404 a 0.99 y los coeficientes de interacción de 0.2 a 0.36. Se recomienda que los coeficientes de interacción sean manejados en un rango de 0.20 a 0.22, sin embargo no se obtuvieron buenos resultados con esta restricción. Se vario la temperatura según la tabla de puntos onset, sin embargo no se logro ningún ajuste.
 - ❁ Una de las limitantes de la teoría que soporta el paquete es que considera que el máximo porcentaje de asfalteno precipitado se encuentra alrededor de la presión de saturación, lo que dificulta el ajuste de la envolvente.
 - ❁ Los métodos distintos de división de la fracción pesada en pseudocomponentes, varían mucho en cuanto a resultados se refiere. Es importante conocer la muestra y las características adecuadas para cada método.
 - ❁ Los datos obtenidos en el campo y en el laboratorio deben ser validados para conocer mejor el comportamiento del yacimiento y hacer una adecuada planeación de explotación. La caracterización de hidrocarburos es una herramienta poderosa para el conocimiento de nuestros yacimientos.
 - ❁ Dependiendo de los valores de la fugacidad obtenidos entre el del componente sólido en la fase sólida con la fugacidad del sólido en la fase líquida, se podrá definir si la muestra precipita o no, para el caso de precipitar la fugacidad del sólido en la fase sólida debe ser menor que la del sólido en la fase líquido.
 - ❁ Los resultados obtenidos en la caracterización de la fracción pesada de acuerdo a los parámetros de ajuste utilizados no son 100% confiables, sin embargo, nos acercan en gran medida al comportamiento de nuestro fluido.
 - ❁ Otra de las limitantes más importantes de los paquetes comerciales es que no hay el soporte adecuado, en ambos casos (Eclipse y CMG) se contacto a los proveedores con preguntas concretas y no fueron respondidas. Cabe mencionar que aunque los

manuales son de gran ayuda, no pueden utilizarse como guías absolutas, pues los ejemplos mostrados son con los que diseñan el software y por lo tanto no presentan problemas.

- ❁ No existe un procedimiento generalizado para la caracterización de la fracción pesada, pues sus características complejas hacen distinto el comportamiento de cada muestra que en gran medida depende de su composición.

6.2 Recomendaciones

- ❁ Es importante la caracterización PVT de los hidrocarburos para validar los resultados, así mismo para tener mayor información y tener menor grado de error en la toma de decisiones acerca de las mejores opciones de la explotación del yacimiento.
- ❁ Se recomienda caracterizar los hidrocarburos con contenido de asfaltenos con software similar al aquí presentado para evitar gastos innecesarios de tiempo y costos.
- ❁ Es muy importante contar con un adecuado soporte por parte de los proveedores de los paquetes comerciales, así como la actualización y estandarización de manuales.
- ❁ Como se menciona en este trabajo, tener un modelo que pueda predecir la depositación de asfaltenos puede ayudar a prevenir grandes problemas durante la producción. Los resultados reportados del laboratorio en el PVT no son suficientes para lograr un modelo adecuado que describa el fenómeno de depositación por lo que se recomienda realizar nuevos estudios en los que se reporten varios puntos de porcentajes de precipitado (al menos dos), para lograra un mejor resultado, así como realizar estudios en forma periódica que ayuden a validar los modelos.
- ❁ El uso de paquetes comerciales es una herramienta poderosa para conocer el comportamiento del yacimiento, sin embargo su grado de confiabilidad radica en la experiencia del analista, factor importante en la interpretación de resultados, así mismo son importantes el soporte, referencias y los manuales.

- ✿ Es importante mencionar que los paquetes son herramientas muy útiles en la administración de yacimientos, por lo que su actualización debe ser en forma continua y oportuna.

- ✿ Se debe comprobar de forma minuciosa la efectividad de los paquetes y sus deficiencias, sin perder de vista que su confiabilidad dependerá de la calidad y cantidad de información suministrada.

- ✿ La caracterización de hidrocarburos en general y sobre todo las que contienen asfaltenos es importante mantenerla actualizada y formar una historia de cambios conforme transcurre la vida productiva del campo.

Apéndice A

Calculo de las propiedades críticas usando la correlación de Riazi-Daubert

$$\theta = a(MW)^b \gamma^c \text{Exp}[d(MW) + e\gamma + f(MW)\gamma]$$

θ	a	b	c	d	e	f
Tc,°R	544.4	0.2998	1.0555	-1.347E-4	-0.616	0
Pc,psia	4.25E4	-0.8063	1.6015	-1.807E-3	0.308	0
Vc,ft ³ /lb	1.206E-2	0.20378	-1.303	-2.657E-3	0.5287	2.601E-3
Tb,°R	6.7785	0.40167	-1.582	3.774E-3	2.984	-4.25E-3

Tabla A.1 Correlación de Raizi - Daubert

Apéndice B

Caracterización de asfaltenos con Eclipse-PVTi

El programa PVTi esta basado en ecuaciones de estado para generar datos PVT de los análisis de laboratorio de muestras de aceite y gas. El programa puede usarse a través de un menú interactivo.

Las ecuaciones de estado disponibles son 4:

- Redlich-Kwong
- Soave-Redlich-Kwong,
- Peng-Robinson y
- Zudkevitch-Joffe.

También se dispone de las ecuaciones modificadas con 2 y 3 parámetros para el caso de las ec. de estado de Peng Robinson, de Schmidt-Wenzel y de Soave-Redlich-Kwong .

Base Teórica de Eclipse

La precipitación de sólidos en PVTi toma a las parafinas como sólidos en solución y los asfaltenos como una fase líquida adicional.

El modelo de parafinas supone que las parafinas y los naftenos pueden precipitarse como un sólido en solución. En el modelos de asfaltenos se supone que los componentes pesados aromáticos formaran una fase líquida asfaltenica.

Para usar el modelo de precipitación de sólidos es necesario conocer las fracciones parafinas, naftenos y aromáticos. Estos datos pueden ser ingresados si se conocen o

generados por medio de una correlación llamada, Distribución PNA (Parafinas-Naftenos-Aromáticos) para componentes pesados y obteniendo las propiedades críticas de los componentes PNA.

Distribución PNA de componentes pesados

En PVTi, los componentes pesados mayores a C₆ pueden ser divididos (Split) en sus constituyentes Parafinicos (P), Nafténicos (N) y Aromaticos (A). Esta es una parte importante de la precipitación del sólido como especies de P y N. las cuales generalmente forman parafinas y aromaticos pesados que es el mayor constituyente de la fase liquida asfaltenica.

La distribución PNA se calcula como lo describen Nes y Westerns.^{*1}

$$v = 2.51(n - 1.4750) - \rho + 0.8510$$

$$w = \rho - 0.8510 - 1.11(n - 1.4750)$$

$$A\% = 430v + \frac{3660}{MW} \quad (\text{para } v < 0)$$

$$A\% = 670v + \frac{3660}{MW} \quad (\text{para } v > 0)$$

$$R = 820w + \frac{10000}{MW} \quad (\text{para } w > 0)$$

$$R = 1440w + \frac{10600}{MW} \quad (\text{para } w < 0)$$

$$N\% = R - A\%$$

$$P\% = 100 - R$$

Donde P%, N% y A% son los porcentajes contituyentes de parafinicos, naftenicos y aromaticos respectivamente; la densidad del liquido dada en g/cm³ a 20 °C y 1.033227

Kg/cm² (1 atm) y es referido al índice del punto de burbuja verdadero (TBP) dado por la correlación de Raizi y Daubert`s*2.

$$n = \sqrt{\frac{1-2I}{1-I}}$$

Donde I es el factor de caracterización dado por:

$$I = 0.3773T_B^{-0.02269} SG^{0.9182}$$

Propiedades críticas de las especies PNA

En PVTi las propiedades críticas de las especies PNA se establecen usando la correlación de Raizi and Al- Sahhaf *2, la cual se muestra de la siguiente forma:

$$\ln(\theta_\infty - \theta) = a - bMW^c$$

Donde MW es el peso molecular de los hidrocarburos y las constantes a, b, c y θ_∞ tienen que determinarse para varias propiedades básicas de las especies PNA.(Referido a valores de tablas).

Para las parafinas el punto de fusión esta dado por la correlación de Won (19869)*4

$$T^f = 374.5 + 0.02617MW - \frac{20172}{MW}$$

Para las especies de nafténicos y aromáticos, el punto de fusión esta dado por (Pan, Firoozabadi y Fotland,1997*5) :

$$T^f = 333.45 - 419e^{-0.00855MW}$$

Donde, en cada ecuación, MW es el peso molecular de los hidrocarburos.

Procedimiento de Caracterización

Este software fue probado para propósitos de obtener una buena caracterización del PVT disponible para este trabajo, es importante mencionar, que se caracterizaron los componentes de manera normal hasta C7+ con todas las ecuaciones de estado, también se probó con las 4 formas de división (SPLIT) disponibles en el Software.

El siguiente procedimiento solo es un ejemplo de uno de los casos de caracterización, con la ecuación de Peng- Robinson de tres parámetros y la distribución PNA.

1. Iniciar PVTi

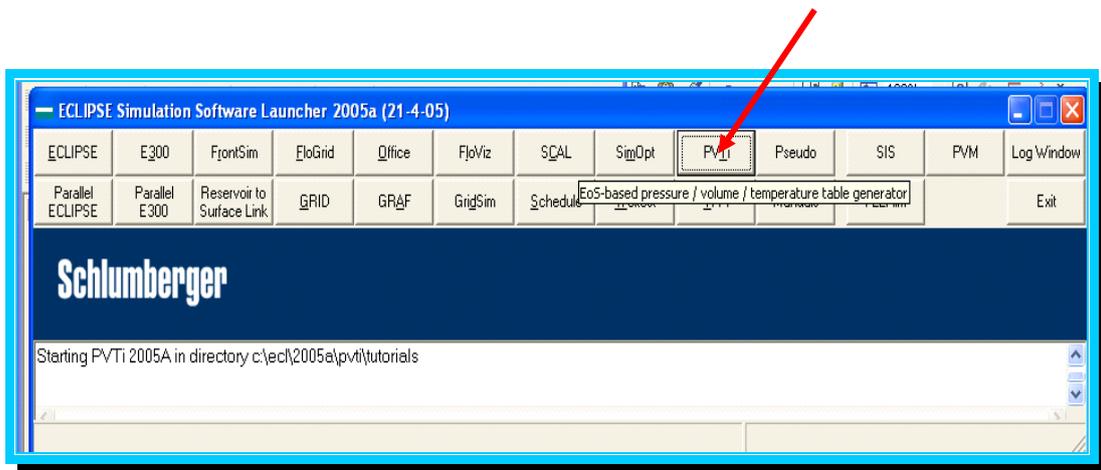


Figura B.1 Menú del Software Eclipse

2. Ingresar los componentes del aceite seleccionando **Edit | Fundamentals**, se ingresan también el % mol de cada elemento hasta C7+ y para el caso de este último elemento se especifica también su densidad y Peso molecular.

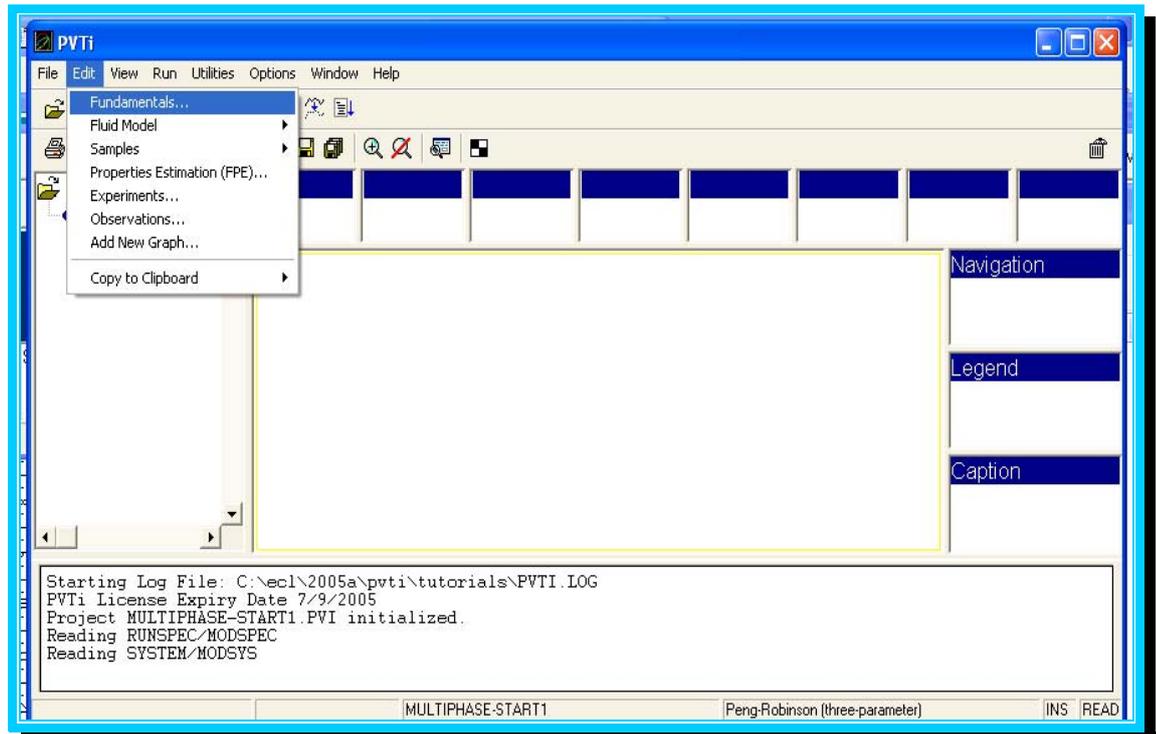


Figura B.2 Menu para ingresar los componentes

Row	Components	Zi [percent]	Weight fraction [percent]	Mol Weight	Spec Gravity
1	H2S	1.31	0.41866		
2	CO2	8.64	3.5662		
3	N2	0.4	0.10509		
4	C1	26.54	3.9933	16.043	0.425
5	C2	10.19	2.8738	30.07	0.548
6	C3	7.45	3.0811	44.097	0.582
7	IC4	0.97	0.52877	58.124	0.557
8	NC4	3.73	2.0333	58.124	0.579
9	IC5	1.32	0.89322		
10	NC5	2.35	1.5902		
11	C6	3.08	2.4265	84	0.685
12	C7+	34.02	78.49	246	0.8768

Mole fraction total: 100 percent

Enter weight fractions

OK Apply Cancel Help

Figura B.3 Tabla de composición en PVTi

3. AgregarLos experimentos en **Edit | Experiments | Add |....**, en nuestro caso se agregaron:

- **Bubble Point** donde los datos requeridos son presión de Saturación y densidad del liquido
- **CCE 1- Constant Composition Expansion** donde los datos ingresados fueron Densidad del Liquido y Volumen relativo.
- **DL – Diferencial Liberation** donde los datos ingresados fueron Factor Z, Densidad del liquido, Saturación del liquido, RGA, Volumen relativo total, volumen relativo del aceite, densidad del gas, Bg y Bo.
- **CCE 2** – Se ingresa un segundo experimento de expansión a composición constante solo para la viscosidad.
- **SEP- Separators** Los datos requeridos son: RGA, Bo en el tanque, densidad del aceite, Volumen relativo del aceite, a condiciones del separador.

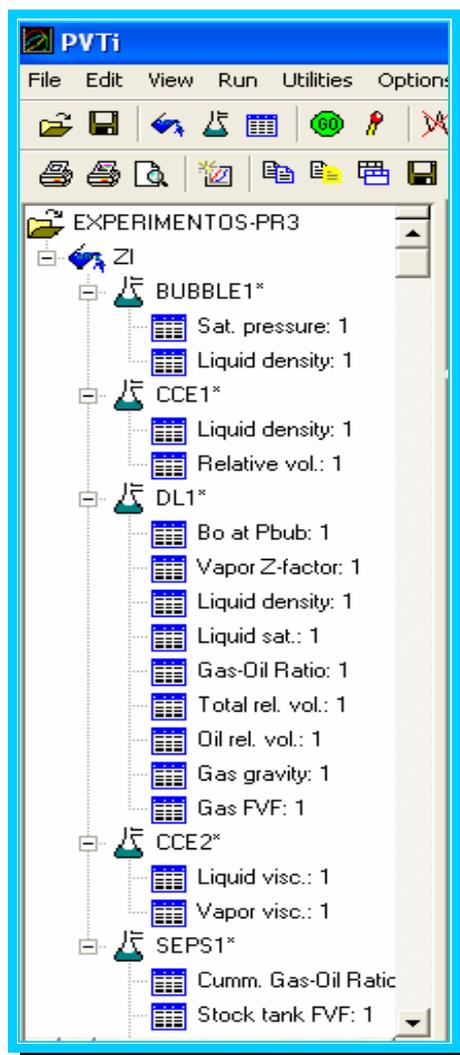


Figura B.4 Experimentos en PVTi

- Obtenemos Graficas representando los experimentos y la envolvente de fases, las cuales deben ajustarse para obtener mejores resultados. Presentamos las graficas con el primer ajuste, es decir, con regresión.

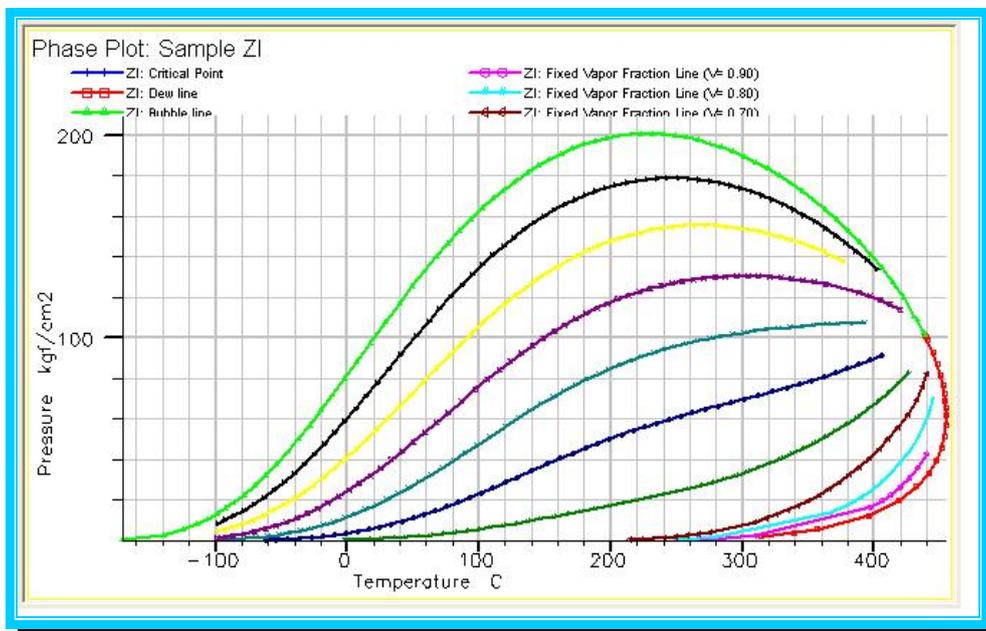


Figura B.5 Envolverte de Fases

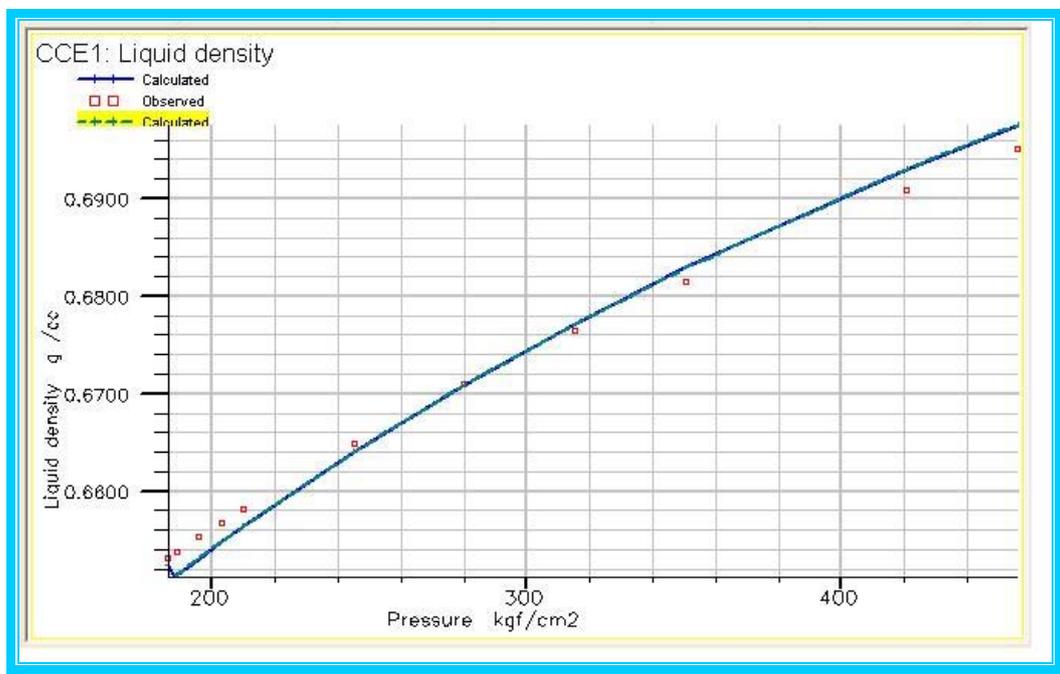


Figura B.6 Experimento CCE- Densidad del líquido

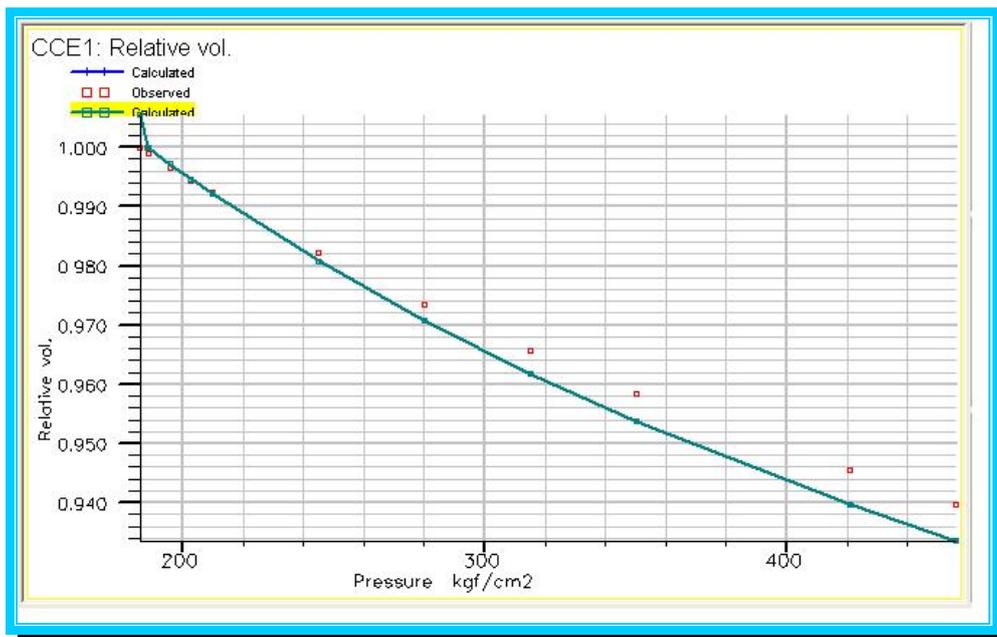


Figura B.7 Experimento CCE- Volumen Relativo

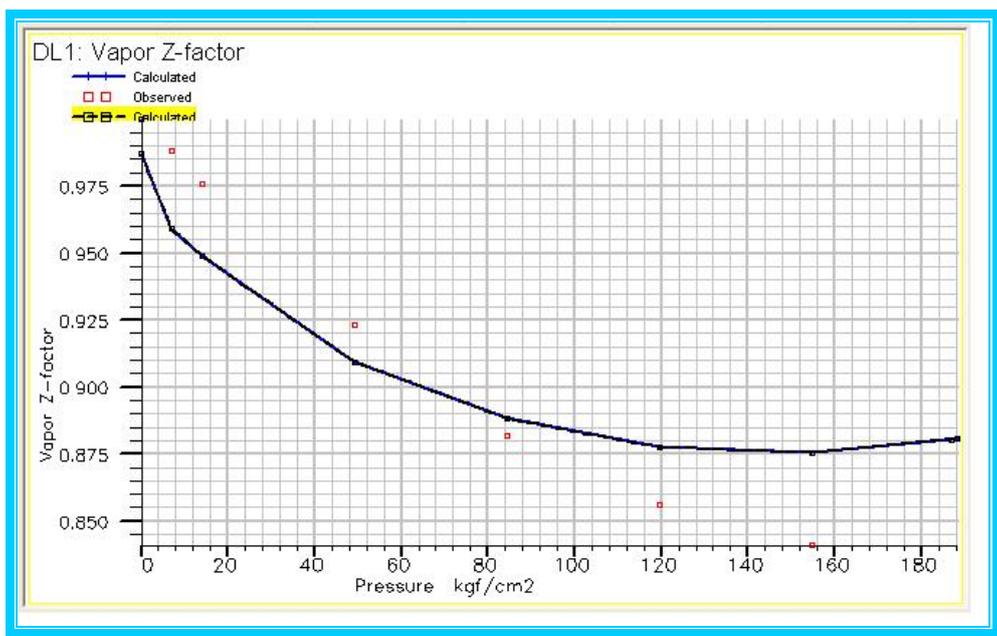


Figura B.8 Experimento DL- Factor Z

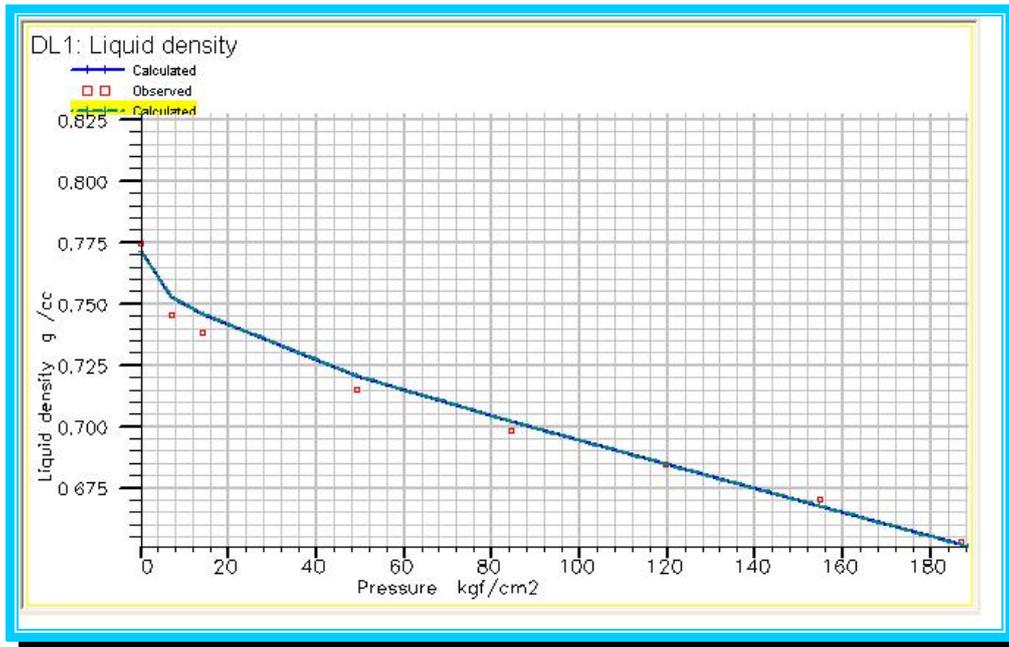


Figura B.9 Experimento DL- Densidad del aceite

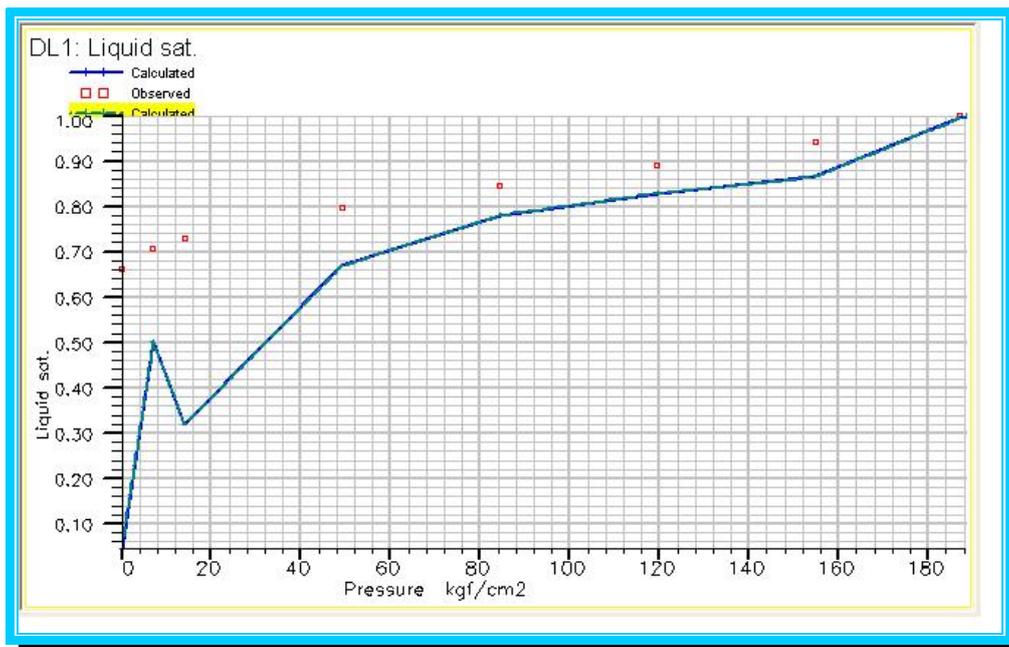


Figura B.10 Experimento DL- Saturación del líquido

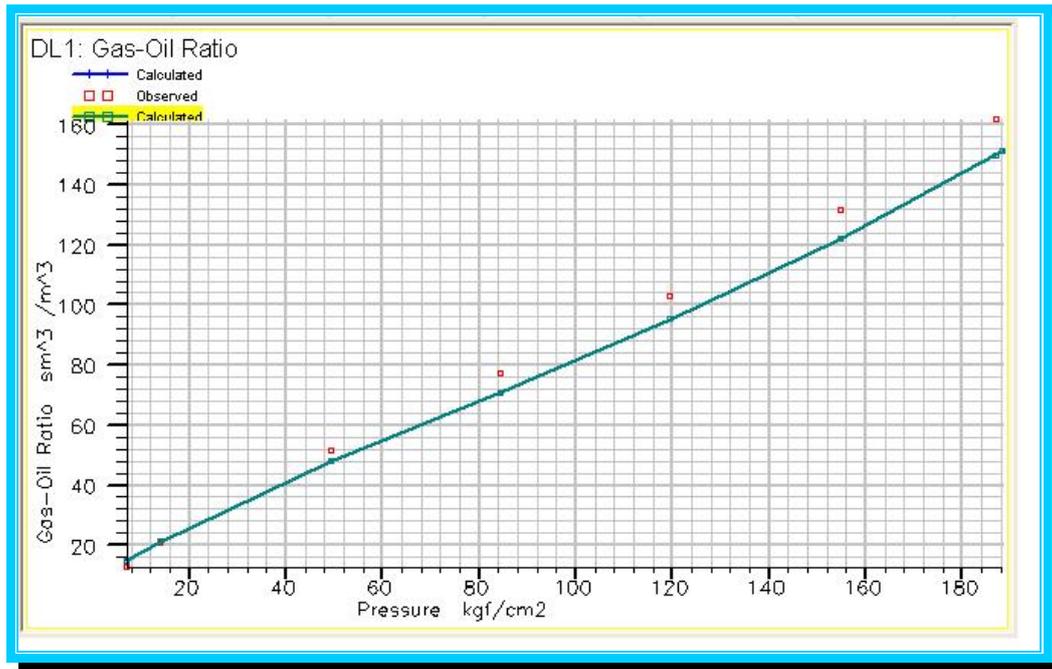


Figura B.11 Experimento DL- RGA

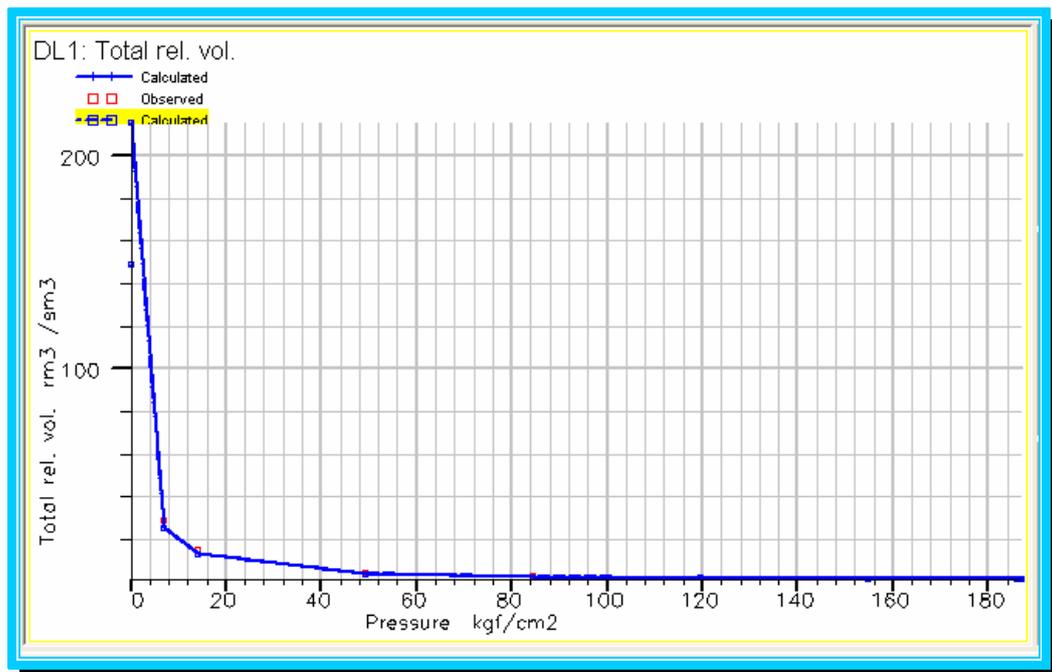


Figura B.12 Experimento DL- Volumen relativo Total

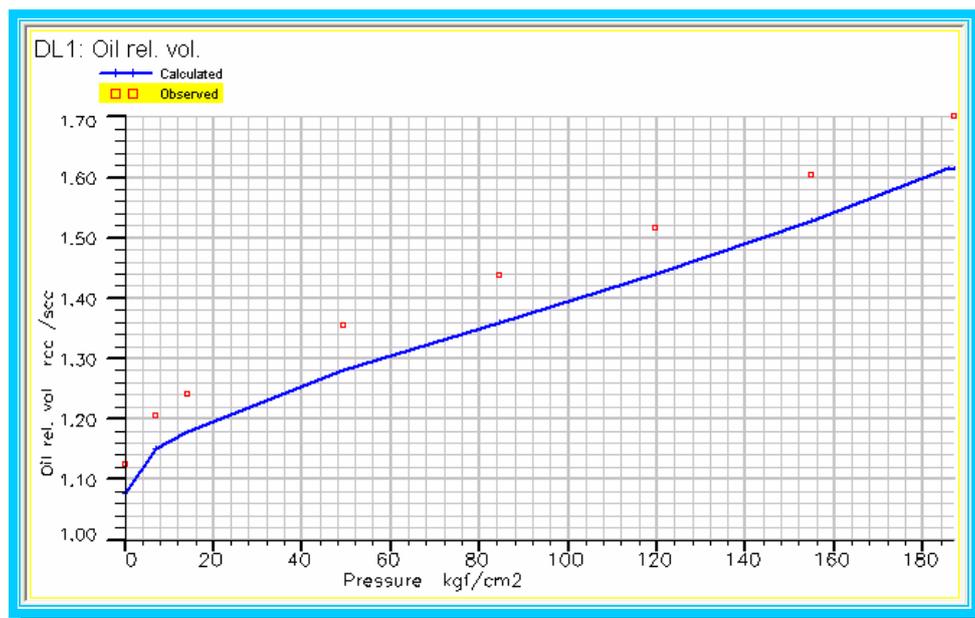


Figura B.13 Experimento DL- Volumen relativo del aceite

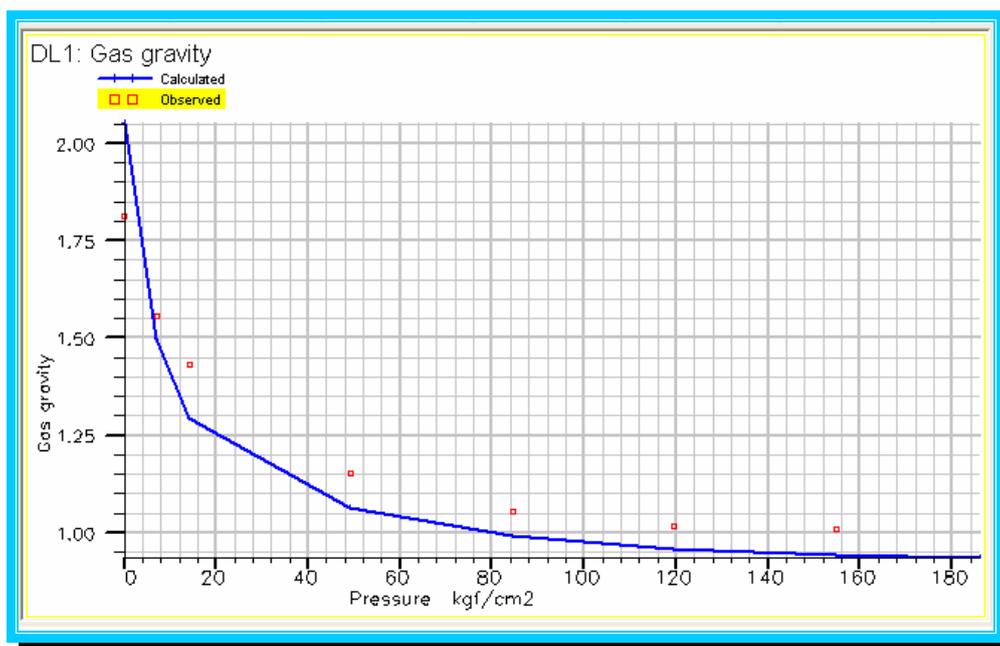


Figura B.14 Experimento DL- Densidad del Gas

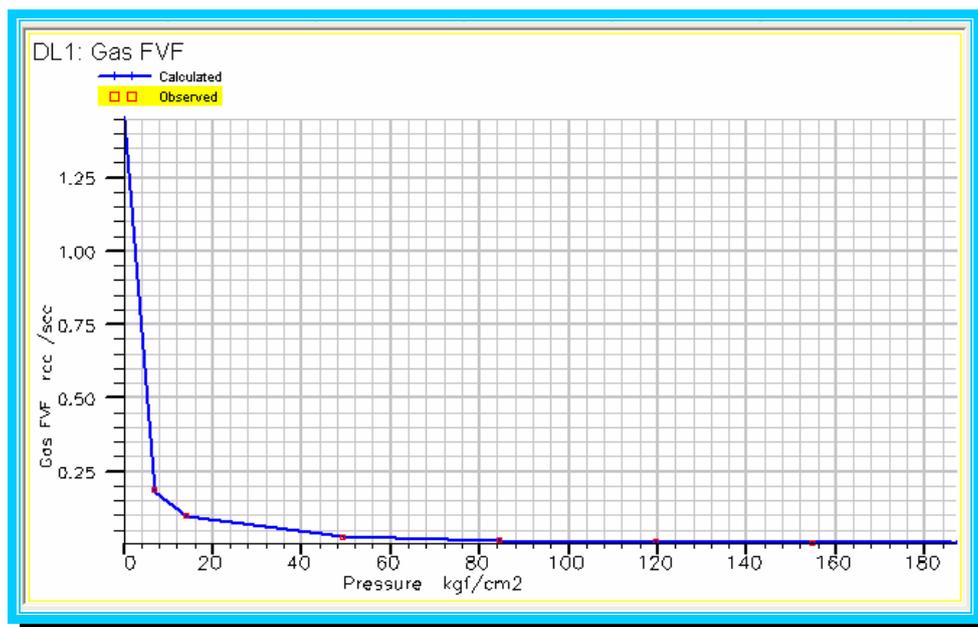


Figura B.15 Experimento DL- Bg

5. Se divide (Split) el componente C7+ en EDIT | Fluid Model | Split|....

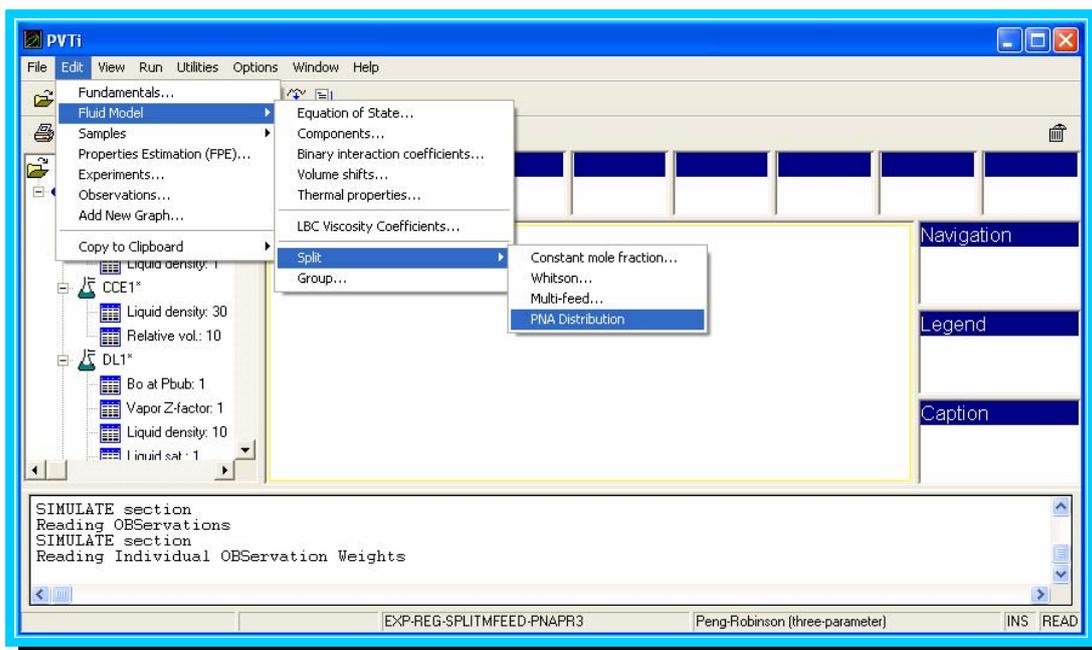


Figura B.16 Menú para hacer la distribución PNA

Eclipse cuenta con 4 formas de división, Constant Mole Fraction, Whitson, Multi- Feed y PNA distribution.

Para este caso mostrado se eligió la PNA Distribution el cual nos divide C7+ en 5 pseudocomponentes cada uno con su respectivo grupo de Parafínicos, Nafténicos y

aromáticos. Estos pseudocomponentes tienen el mismo peso molecular pero distintas propiedades críticas. La división queda de la siguiente manera:

Row	Components	Zl (percent)	Weight fraction (percent)	Mol Weight	Spec Gravity
11	C6	3.08	2.4265		
12	PFRC1	1.9776	1.8974	102.3	0.69241
13	NFRC1	1.1239	1.0783	102.3	0.76964
14	AFRC1	0.86801	0.83279	102.3	0.8648
15	PFRC2	4.6378	6.0243	138.5	0.73215
16	NFRC2	1.9531	2.537	138.5	0.79004
17	AFRC2	1.3667	1.7753	138.5	0.85916
18	PFRC3	5.3593	10.416	207.23	0.77083
19	NFRC3	2.496	4.8512	207.23	0.81004
20	AFRC3	1.3953	2.7119	207.23	0.85593
21	PFRC4	4.5197	13.441	317.1	0.79904
22	NFRC4	1.8046	5.3668	317.1	0.82476

Mole fraction total: 100 percent

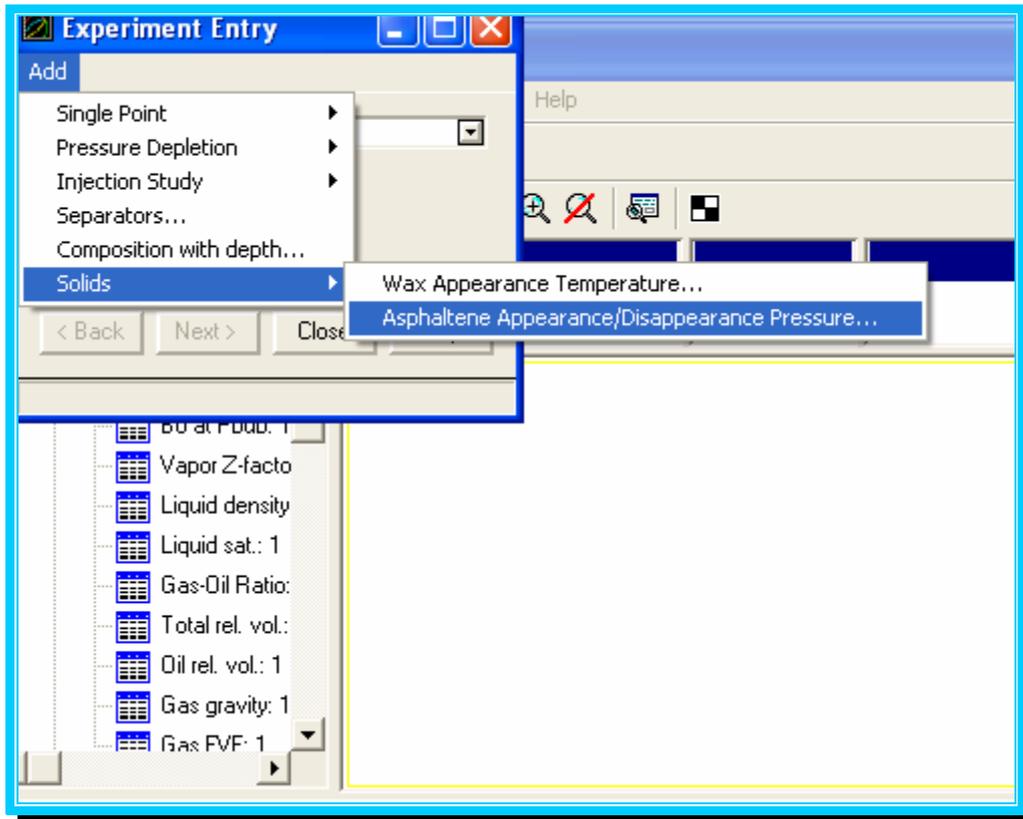
Enter weight fractions

OK Apply Cancel Help

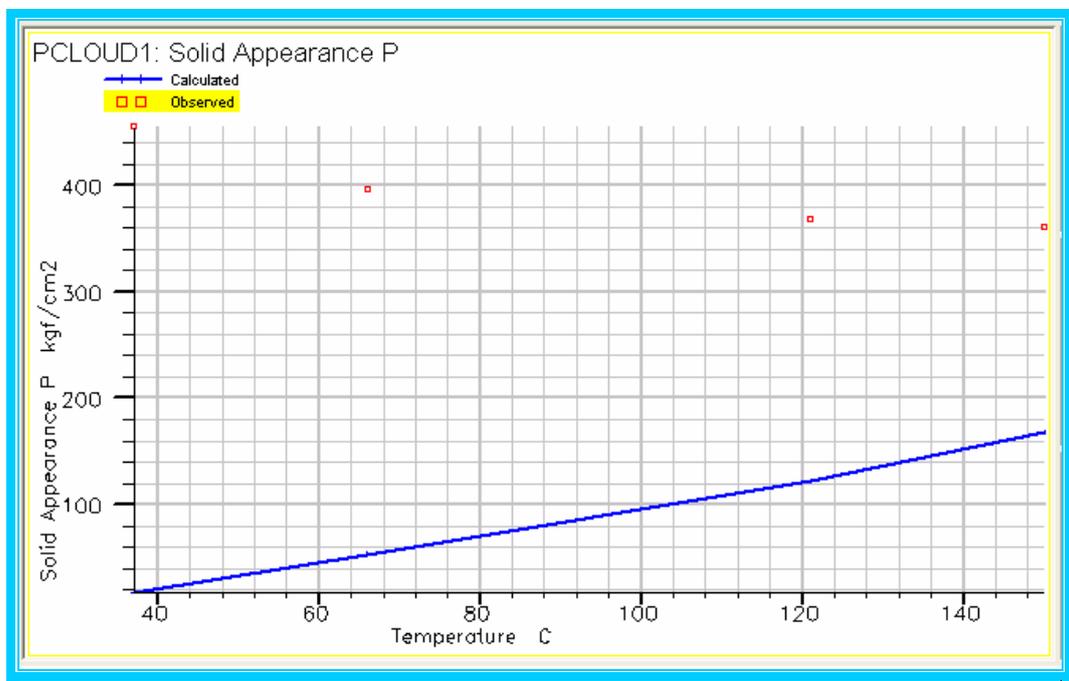
Figura B.17 Tabla después de la división (Pseudocomponentes)

Después de la división las graficas vuelven a desajustarse, por lo que se vuelve a hacer regresiones hasta que se logre un ajuste adecuado.

5. Se agrega el experimento de asfaltenos



Del cual se obtiene la siguiente grafica:



Finalmente al querer ajustar nuevamente los experimentos, el software ya no lo permite.

Resultados

- 1) Los resultados de la Caracterización hasta C7+ se realiza sin problema alguno, además los resultados son muy buenos.
- 2) Para el caso de nuestro PVT, La ecuación de estado que presento mejores resultados fue la de Peng- Robinson de Tres parámetros, también la ecuación de Schmidt- Wenzel; el caso contrario la Ecuación de estado de Redlich- Kwong presento una gran variación en su comportamiento respecto a las demás por lo que se descarto su uso.
- 3) La conveniencia de tener distintos métodos de separación radica en los datos disponibles, sin embargo los resultados al aplicar los 4 métodos disponibles no son del todo confiables.

Apéndice C

Definiciones

Adsorber: Consiste en atraer y retener sobre la superficie de un material, moléculas o iones, (en contraposición a absorber, en donde penetran en su interior).

Apolares : Al no tener cargas en sus moléculas, sólo pueden interactuar unas con otras, pero de ninguna manera con las polares, que las expulsan de su seno. Todo esto es fundamental para entender una cuestión muy sencilla, que es la solubilidad de las sustancias.

Anisotropía: Condición en que el universo aparece diferente en distintas direcciones es la propiedad que tiene de expandirse y contraerse en forma desigual en sus diversas direcciones.

Coloide: Suspensión coloidal o dispersión coloidal es un sistema físico compuesto por dos fases: una continua, normalmente fluida, y otra dispersa en forma de partículas, por lo general sólidas, de tamaño mesoscópico (es decir, a medio camino entre los mundos

macroscópico y microscópico). Así, se trata de partículas que no son apreciables a simple vista.

Combustión: Es una reacción química en la que un elemento combustible se combina con otro comburente (generalmente oxígeno en forma de O₂ gaseoso), desprendiendo calor y produciendo un óxido. Los tipos más frecuentes de combustible son los materiales orgánicos que contienen carbono e hidrógeno.

Fracturamiento: Patrones de ruptura que determinan generalmente la consistencia de las masas rocosas. Los patrones de estratificación y fracturamiento o ruptura así como los lentes de roca muy intemperizada son los factores que controlan la consistencia de la roca.

Fugacidad: Es una propiedad termodinámica, *la fugacidad, f* es particularmente importante cuando se consideran las mezclas y el equilibrio. La fugacidad es esencialmente una pseudo presión.

Mojabilidad: Capacidad de poseer un líquido para esparcirse sobre una superficie dada. La mojabilidad es una función del tipo de fluido y de la superficie sólida.

Pirólisis : Descomposición térmica de materiales con contenido en carbono. (goma, plástico, etc.) en ausencia de oxígeno.

Lista de Ecuaciones

Ecuación (2.1) Densidad API

Ecuación (2.2) Densidad

Ecuación (4.1) Precipitación máxima de asfaltenos ($(\Phi a)_{\max}$)

Ecuación (4.2) Parámetro de solubilidad de la fase líquida (δ^L)

Ecuación (4.3) Cambio de energía en una vaporización isotérmica de una mole de líquido a gas ideal (ΔU^V)

Ecuación (4.4) Fugacidad del componente-i en la fase sólida (f_i^S)

Ecuación (4.5) Constante de equilibrio (k_i^{LS})

Ecuación (4.6) Calor de fusión (Δh_i^f)

Ecuación (4.7) Temperatura de Fusión (T_i^f)

Ecuación (4.8) Volumen molar de los componentes (V_i^L)

Ecuación (4.9) Parámetro de solubilidad de los componentes de la fase líquida de Horng Cheng Ting (δ^L)

Ecuación (4.10) Constante de equilibrio en términos de la fracción mol del asfalto (x_a^L)

Ecuación (4.11) Fugacidad de los asfaltenos en la fase asfalto (f_a^S)

Ecuación (4.12) – (4.13) Equilibrio termodinámico (f_i^V y f_{nc}^L)

Ecuación (4.14)- (4.15) Equilibrio termodinámico en términos de las constantes de equilibrio (g_i y g_{nc+1})

Ecuación (4.16) –(4.17) Balance de materia

Ecuación (4.18) Fracción mol del componente i en la fase líquida (x_i^L)

Ecuación (4.19) Fracción mol del componente I en la fase vapor (y_i^V)

Ecuación (4.20) Fracción mol del componente asfalteno en la fase asfalto (x_{nc}^S)

Ecuación (4.21)- (4.22)- (4.23) Contenido de Parafinas, Nafténicos y Aromáticos en la fracción pesada (Ecuaciones simultaneas).

Ecuación (4.24) Presión Crítica de la fracción C₊ (P_c)

Ecuación (4.25) Temperatura crítica de la fracción C₊ (T_c)

Ecuación (4.26) Factor Acéntrico de la fracción C₊ (ω)

Ecuación (4.27) Peso del contenido de aromáticos en la fracción C₊ (W_A)

- Ecuación (4.28) Factor de caracterización Watson (K_w)
- Ecuación (4.29)-(4.30) Contenido como fracción en peso de Nafténicos y Aromáticos
- Ecuación (4.31)-(4.33) Propiedades críticas T_{ci} y el factor acéntrico ω_i del Método de Bermang
- Ecuación (4.34) Fracción mol de los pseudocomponentes expandidos (Z_c)
- Ecuación (4.35) Fracción para el último pseudocomponente (Z_{n+})
- Ecuación (4.36) –(4.37) Caracterización del ultimo pseudo componente n_+ (MW_{n+} y γ_{n+})
- Ecuación (4.38) Fracción molar de cada pseudocomponente (Z_n)
- Ecuación (4.39) Peso Molecular de la fracción n_+ (MW_{n+})
- Ecuación (4.40) Densidad relativa de la última fracción (γ_{n+})
- Ecuación (4.41) Fracción del último Pseudocomponente (Z_n)
- Ecuación (4.42) Número de Pseudocomponentes necesarios para describir la fracción pesada (C_+) según Whitson (N_g)
- Ecuación (4.43) Peso molecular de cada grupo (MW_i)
- Ecuación (4.44)- (4.49) Propiedades críticas de cada grupo aplicando las reglas de mezclado de Lee (Φ_i , MW_L , P_{cL} , ω_{cL} , T_{cL} , γ_L)
- Ecuación (4.50) Ecuación de estado inicialmente propuesta por Redlich-Kwong (RK) (P)
- Ecuación (4.51) Ecuación de estado inicialmente propuesta por Redlich-Kwong, expresada como una ecuación cúbica en Z .
- Ecuación (4.52)-(4.59) Parámetros de la ecuación de estado de RK
- Ecuación (4.60)-(4.63) Reglas de mezclado
- Ecuación (4.64) Expresión que permite calcular la fugacidad
- Ecuación (4.65) Ecuación de Estado de Peng Robinson, PR
- Ecuación (4.66) Ecuación de estado de PR expresada en forma cúbica en términos de Z
- Ecuación (4.67)-(4.68) Parámetros de la ecuación de estado de PR.
- Ecuación (4.69) Fugacidad de un componente precipitado en la fase sólida
- Ecuación (4.70) Gasto de formación (r)
- Ecuación (4.71) Constante de equilibrio (K)
- Ecuación (4.72) Fracción molar del sólido reversible relativo al total de cantidad de sólidos (X_1)
- Ecuación (4.73) Fracción molar del sólido irreversible

Ecuación (4.74)-(4.76) Función exponencial como una función de probabilidad para describir la fracción molar como una función del peso molecular (modelo de distribución)

Ecuación (4.77)-(4.78) Fracción molar de la fracción plus, (X_+ y M_+)

Ecuación (4.79)- (4.80) Declinación final en la función de densidad molar del modelo de distribución (C_2 y C_3)

Ecuación (4.81)-(4.82) Integral y primer momento para el modelo de distribución de la fracción molar y el peso molecular para cada número de carbonos simples (SCN)

Ecuación (4.83) Correlación Hariusage para el cálculo de la densidad (SG)

Ecuación (4.84) Constante como factor de caracterización de Watson (Kuop)

Ecuación (4.85) Densidad de la fracción plus (SG_+)

Ecuación (4.86)-(4.90) Propiedades críticas utilizando las reglas de mezclado de Lee-Kesler.

Lista De Figuras

- Figura 2.1 Trampa estructural Mixta*⁴
- Figura 2.2 Origen del petróleo *⁴
- Figura 2.3 Trampas Geológicas *⁴
- Figura 2.4 Reservas petroleras en distintos tipos de trampa (Referido a grandes yacimientos) *⁴
- Figura 2.5 Hidrato de Metano *⁷
- Figura 2.6 Molécula de Metano *¹⁵
- Figura 2.7 composición de hidrocarburos *¹⁵
- Figura 2.8 Clasificación de hidrocarburos *⁶
- Figura 2.9 BDI PEMEX , marzo 2002 *⁸
- Fig.3.1 Envoltante de la depositación de asfaltenos *³²
- Fig.3.2 Regiones termodinámicas de una Envoltante de Depositación de Asfaltenos *³²
- Figura 3.3 Evaluación de la presión de saturación
- Figura.3.4 Liberación diferencial
- Figura.3.5 Separación Diferencial (Flash)
- Figura 5.1 Campo SARA *²
- Figura 5.2 Plano del área SARA *³
- Figura 5.3 Columna Geológica del campo SARA *
- Figura 5.4 Ubicación de los dispositivos MFC
- Figura 5.5 Definición de la composición en Winprop
- Figura 5.6 Composición Molar
- Figura 5.7 Dataset de Winprop
- Figura 5.8 Archivo de salida después de la Primera regresión
- Figura 5.9 Grafica de Vol. relativo(CCE)
- Figura 5.10 Grafica de la densidad del aceite (CCE)
- Figura 5.11 Grafica de RGA y Vol. Relativo del Aceite (DL)
- Figura 5.12 Grafica del Factor del Gas Z y FVF del Gas (DL)
- Figura 5.13 Grafica de la Densidad del aceite y del Gas (DL)
- Figura 5.14 Composición después de la división (Split)

- Figura 5.15 Parámetros de regresión
- Figura 5.16 Composición del fluido después de la división
- Figura 5.17 Resultados de la Separación diferencial después de la regresión
- Figura 5.18 Grafica del Volumen Relativo después de la División (Split) -CCE
- Figura 5.19 Grafica de la densidad del aceite después de la división (Split) -CCE
- Figura 5.20 Grafica de la RGA y Vol Relativo después de la división (Split)-DL
- Figura 5.21 Grafica del Factor Z y FVF del Gas después de la división (Split)-DL
- Figura 5.22 Grafica de las densidades del gas y el aceite después de la división (Split)-DL
- Figura 5.23 Definición del componente asfalteno
- Figura 5.24 Archivo de salida- Obtención del peso molecular
- Figura 5.25 Composición
- Figura 5.26 Composición del componente asfalteno
- Figura 5.27 Condiciones del Separador
- Figura 5.28 Dataset de Winprop adicionando el experimento de asfaltenos
- Figura 5.29 Resumen de datos de Asfaltenos-PVT
- Figura 5.30 Volumen molar del archivo de salida
- Figura 5.31 Forma de Precipitación de asfaltenos en WinProp
- Figura 5.32 Dataset Final
- Figura 5.33 Envoltente de precipitación de asfaltenos sin ajustar.
- Figura 5.34 Diagrama de fases de asfaltenos- PVT
- Figura 5.35 Precipitación de asfaltenos después del ajuste
- Figura 5.36 Archivo de salida donde muestra la fugacidad

Tablas

- Tabla 2.1 Composición elemental del crudo ^{*9}
- Tabla 2.2 Composición Molecular
- Tabla 2.3 Clasificación del aceite ^{*8}
- Tabla 2.4 clasificación de mezclas
- Tabla 2.5 Producción nacional de petróleo crudo ^{*8}
- Tabla 2.6 Usos de Los hidrocarburos

Tabla 2.7 Variación del Poder calorífico en función de la densidad

Tabla 4.1 Valores de S (Método de Ahmed)

Tabla 4.2 Coeficientes a y b (Método de Ahmed)

Tabla 4.3 Ecuaciones de estado disponibles en CMG

Tabla 5.1 Reservas del campo SARA

Tabla 5.2. Datos Generales del campo SARA ^{*2}

Tabla 5.3 Condiciones del Yacimiento

Tabla 5.4 Relaciones Presión Volumen

Tabla 5.5 Vaporización Diferencial

Tabla 5.6 Viscosidad

Tabla 5.7 Análisis del separador

Tabla 5.8 Separación diferencial

Tabla 5.9 Separación Flash

Tabla 5.10 Resumen de asfaltenos

Tabla 5.11 Comparativo de datos de laboratorio y datos calculados para el experimento DL

Tabla 5.12 Comparativo de datos, Experimento CCE

Tabla 5.12 Presiones ONSET

Bibliografía

1. M. Crotti, I. Labayen, S. Illiano. “Temas de Ingeniería de Reservorios. Los Asfaltenos y el Medio Poroso”.2000
2. Pineda-Flores G, Mesta-Howard AM. “Asfaltenos de petróleo: problemática generada y mecanismos de biodegradación posibles”. Revista Latinoamericana de Microbiología. 2001
3. Comunicado de Prensa. Periodismo de Ciencia y Tecnología. “Desarrolla el IMP novedosa tecnología que previene el taponamiento de pozos petroleros con asfaltenos”.Junio 2000
4. Guillemot, J. “Geología del Petróleo”. Ed. Paraninfo. Madrid. 357 pg.1971
5. Hunt, J.M. W.H. Freeman. “Petroleum geochemistry and geology”. 2nd Edition. (1995)
6. Blanca Margarita Arroyo. Tesis “Apuntes de Química para la explotación de Yacimientos” ,Capitulo 2. 2002
7. Suess, Erwin; Bohrmann, Gerhard; Greinert, Jens; Lausch, Erwin; “Hielo inflamable”.Investigación y ciencia.Número 281, febrero 2000. Págs. 31 – 37
8. Secretaria de energía.
http://www.energia.gob.mx/wb2/Sener/Sene_64_hidrocarburos
9. 100 años de industria petrolera en México. Schlumberger.Cap.1.2005
10. Huheey, James E. “Química Inorgánica. Principios de estructura y reactividad. Ed. Harla. 2ª edición. Pag. 55-70. México 1981
11. McMurry, John. “Química Orgánica”. International Thomson Editores. 5a. ed. México 2001
12. Munro, Lloyd A. “Química e Ingeniería”. Ediciones Urmo. España.
13. Rusell, J. B. y Larena, A. “Química General”. Ed Mc Graw Hill.
14. Wingrove, S. Alan y Caret, L. R. “Química Orgánica”. México 1999.
15. Jesús Hernández, Tesis “Principios de Química de los hidrocarburos”
16. M.I. Gómez Cabrera José Ángel. “Apuntes Conducción y manejo de la producción”. UNAM,2005-1
17. Eduardo Montaña Aubert. “Petroquímica y sociedad”. Facultad de Química, UNAM.

18. M. Crotti, I. Labayen, S. Illiano. Los Asfaltenos y el Medio Poroso. Temas de Ingeniería de Reservorios
19. Enciclopedia Americana
20. e-asfalto.com
21. Speight, J.G. : “The chemistry and technology of petroleum”,2nd edition, Marcel Deckert, INC New York (1191)
22. Ing. Martín Carlos Velázquez Franco. Curso PVTi
23. Peregrino Chávez Nancy. Tesis “Administración Integral de Yacimientos Petroleros: Enfoque moderno de trabajo de equipo”. UNAM.2005
24. Pérez Rosales,” Apuntes IMP”. 1997
25. Carnahan, Norman F., Rice U. “Paraffin Deposition in Petroleum Production”. SPE, JPT, Vol.41 No.10. 1989
26. K.J. Leontaris. Paper SPE 18892“Asphaltene Deposition: A comprehensive description of problem Manifestations and modeling approaches”.1989
27. Silvia Pilar Román Vargas. Tesis “Modelos de precipitación de Asfaltenos”. Director: Dr. Alfredo Arriola Torres. UNAM.1995
28. Patricio Tejada Flores. Tesis “ Analisis de un modelo Termodinamico-micelar para depositación de asfaltenos”.Dirigida por: Dr. Fernando Rodríguez de la Garza y Dr. Carlos Lira Galeana.UNAM.1997
29. Kawanaka Seldo, Park,S.J. and Mansoori,G.A. “ Organic deposition from reservoir fluids: A thermodynamic Predictive Technique”. SPE 17376. 1991.
30. Leontaritis, K.J. and G.A., Mansoori: “Asphaltene Flocculation During oil recovery and Processing: A Thermodynamic-Colloidal Model”. Paper SPE 16528
31. Ahmed,T. “Hydrocarbon Phase Behavior, Vol 7”, Gulf Publishing Company,1989
32. Hirschberg, A. y colaboradores: “Influence of temperature and pressure on asphaltene flocculation”,SPE J. Junio 1984
33. Burke N., Hobbs R. and Kashou S. “Measurement and Modeling of Asphaltene Precipitation”. 1990
34. Horng Chung Ting.”Thermodynamic Modeling for Organic Solid Precipitation”, SPE24851.1992
35. Ngheim,L.X., y LI,Y.K. “ Computation of Multiphase Equilibrium Phenomena with and Equation of State”. Fluid Multiphase Equilibria , Vol.7. 1984

36. Katz,D.L. and Firozabadi,A. “Predicting Phase Behavior of Condensate / crude oil Systems Using Methane Interaction Coefficients”. Pet. Tech. Vol 30, 1978.
37. Whitson C.H. “Characterizing Hydrocarbon Plus Fractions”. SPEJ,Vol.23,No.4.1983
38. Manual CMG
39. Estudio de Factibilidad-11 Abril 2002. PEMEX