

**UNIVERSIDAD DE ORIENTE  
NÚCLEO DE ANZOÁTEGUI  
ESCUELA DE INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS  
DEPARTAMENTO DE PETRÓLEO**



**MODELAJE TERMODINAMICO DE LA SOLUBILIDAD DE LOS  
ASFALTENOS DE UN YACIMIENTO EN EL ORIENTE DEL PAIS,  
UTILIZANDO LA ECUACION DE ESTADO (EDE) CUBICA DE PENG  
ROBINSON.**

**REALIZADO POR:  
LEANDRO BRITO, GHEIRA DEL VALLE.**

**Trabajo Especial de Grado Presentado ante la ilustre Universidad de Oriente  
como Requisito Parcial para Optar al Título de:**

**INGENIERO DE PETRÓLEO**

**Barcelona, Enero de 2012**

**UNIVERSIDAD DE ORIENTE**  
**NÚCLEO DE ANZOÁTEGUI**  
**ESCUELA DE INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**  
**DEPARTAMENTO DE PETRÓLEO**



**MODELAJE TERMODINAMICO DE LA SOLUBILIDAD DE LOS**  
**ASFALTENOS DE UN YACIMIENTO EN EL ORIENTE DEL PAIS,**  
**UTILIZANDO LA ECUACION DE ESTADO (EDE) CUBICA DE PENG**  
**ROBINSON.**

**El Jurado Calificador, Hace Constatar que Asigno al Presente Trabajo de Grado**  
**la Calificación de:**

**JURADO CALIFICADOR**

---

**Ing. Quím. Rayda Patiño. (M.Sc.)**

Asesor Académico

---

**Ing. Pet. Gabriel Guzmán**

Jurado Principal

---

**Ing. Mec. Rafael Barrueta (M. Sc)**

Jurado Principal

**Barcelona, Noviembre de 2011**

**UNIVERSIDAD DE ORIENTE**  
**NÚCLEO DE ANZOÁTEGUI**  
**ESCUELA DE INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**  
**DEPARTAMENTO DE PETRÓLEO**



**MODELAJE TERMODINAMICO DE LA SOLUBILIDAD DE LOS  
ASFALTENOS DE UN YACIMIENTO EN EL ORIENTE DEL PAIS,  
UTILIZANDO LA ECUACION DE ESTADO (EDE) CUBICA DE PENG  
ROBINSON.**

---

**Ing. Quím. Rayda Patiño. (M.Sc)**

Asesor Académico

**Trabajo de Grado Presentado ante la Universidad de Oriente como Requisito  
Parcial para Optar al Título de:  
INGENIERO DE PETRÓLEO**

**Barcelona, Noviembre**



# RESOLUCIÓN

**De acuerdo al Artículo 41 del Reglamento de Trabajos de Grado:**

*“Los Trabajos de Grado son de exclusiva propiedad de la Universidad de Oriente y sólo podrán ser utilizados a otros fines con el consentimiento del Consejo de Núcleo respectivo, quien lo participará al Consejo Universitario”*



# DEDICATORIA

*A Dios, por iluminar mi camino, permitirme crecer y desarrollar mis conocimientos, por darme salud y la oportunidad de tener a mis padres y a mi familia, por estar presente en todo momento y todo lugar, cuando más lo necesitaba.*

*A mi Madre, Yajaira Brito, por darme su apoyo y brindarme su colaboración, en todo momento y en cualquier circunstancia, gracias a ti logre mi meta, Mami te amo grandemente.*

*A mi hermana, Joseheiris Leandro “Mi Pulga”, por brindarme su apoyo de alguna u otra manera, estoy segura que esto te servirá de referencia y motivación, al saber que con esfuerzo, constancia, tolerancia, dedicación y sobre todo amor por lo que se quiere, se logran las metas más difíciles Te amo mucho, “Thogeder Forever”.*

*A mi bebe “Salvador”, que es mi motivo y inspiración. Te Adoro.*

*A la memoria de mis seres mas queridos, porque estoy segura que desde donde estén, intercedieron por mí ante Dios, para liberar los obstáculos que se me cruzaban en el camino.*

*A Eustacio Marciano, por brindarme su cariño y tus concejos, en algún momento de mi vida, tendré la oportunidad de seguir cada palabra. Se te Quiere.*

*A Jesús González, “Mi Cielo” por ayudarme y apoyarme a culminar una etapa de gran importancia en mi vida. Te Amo.*

*A mis amigos, Juan Solórzano y Jorge Luis, por brindarme su apoyo y estar pendiente del cumplimiento de esta meta.*



# DEDICATORIA

*A mis compañeros de estudio, por que juntos vivimos momentos difíciles y gratos, pero siempre apoyándonos y ayudándonos unos a otros; hemos logrado lo que tanto anhelábamos.*

*A mi asesora incondicional Ing. Rayda Patiño, por su colaboración y ayuda prestada, seguiré luchando contra las adversidades que se me presenten, gracias por todo.*

*A esa personita que es fuente de inspiración, por estar allí, tan cerca y a la vez tan lejos, Te Amo con el Alma, porque el Alma Nunca Muere.*

*A aquellas personas, que de uno u otro modo me apoyaron para el cumplimiento de esta nueva meta, gracias, mil gracias.*

*Gheira Leandro.*



# AGRADECIMIENTOS

*A Dios, por guiarme, por mostrarme el camino y ayudarme a seguirlo, aun cuando las cosas se hayan tornado difíciles en algún momento y creí que no podía continuar, por darme la fuerza para vencer y superar obstáculos; por llenarme de bendiciones y sobre todo por darme la pequeña, pero, maravillosa familia que tengo, los Amo.*

*A la Universidad de Oriente (U.D.O), nuestra Alma Matter, por abrirme su puerta y acogerme en su seno brindándome la oportunidad de culminar mi carrera, la cual he logrado satisfactoriamente.*

*A mi Familia, por haber creído en mí, de alguna u otra forma, se los dije; ¡no los defraudare!*

*A mi hermanita bella, muchísimas gracias por estar a mi lado, eres mi ángel de la guarda.*

*A la Profesora y Tutora, Ing. Rayda Patiño Camino (M.Sc), por la asesoría brindada en el momento requerido...*

*A mis compañeros de estudio, por apoyarnos unos a otros y porque, en muchos casos, hemos aprendido de ellos, tanto como de los profesores.*

*Gheira Leandro*



# RESUMEN

El presente trabajo muestra los resultados del modelado termodinámico de la solubilidad de asfáltenos de un Campo al oriente del país, basado en datos experimentales. El Campo presenta un significativo gradiente composicional, con una zona de gas condensado en la cresta y crudo negro subsaturado en la parte más baja de la estructura. En esta zona la precipitación de asfáltenos es un problema grave, donde el taponamiento del yacimiento, pozos y líneas de superficie, afecta drásticamente la productividad y el recobro final de petróleo. En el área se llevan a cabo proyectos de inyección de agua y gas a altas presiones para ayudar a minimizar la precipitación de los asfáltenos.

En tal sentido ha sido considerado necesario definir un modelo predictivo del comportamiento de la precipitación de los asfáltenos. El presente trabajo fue estructurado en las siguientes fases: se identificaron las variables que afectan la precipitación de los asfáltenos, se logró la caracterización de asfáltenos y ajuste de los modelos de precipitación, a partir de pruebas experimentales. Esto con el fin de definir e incorporar la fase sólida (asfalteno), al equilibrio termodinámico representado por la ecuación de estado actual del campo, así como modelar la precipitación del asfalteno en función de la presión y reproducir la curvas de solubilidad de los asfáltenos. Los mejores resultados en la simulación, se obtuvieron en el pozo 3, a una temperatura de 297°F, se asemeja en gran parte a la data experimental. Para el pozo 1, la tendencia de la curva, por encima de 8000 Lpca, no precipita asfáltenos, y en pozo 2, cerca de la presión de saturación 6780 ocurre la máxima precipitación.





RESOLUCIÓN.....	iv
DEDICATORIA.....	v
AGRADECIMIENTOS.....	vii
RESUMEN.....	viii
ÍNDICE GENERAL.....	ix
INDICE DE TABLAS.....	xi
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xiii
CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN	
1.1. Planteamiento del problema.....	16
1.2. Objetivos de la investigación.....	17
1.2.1. Objetivo general.....	17
1.2.2. Objetivos específicos.....	17
CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO	
2.1 Antecedentes de la investigación.....	19
2.2. Composición del petróleo.....	20
2.2.1 Clasificación de los crudos.....	25
2.3 Asfáltenos.....	26
2.3.1 Características de los asfáltenos.....	27
2.3.2 Causas de la precipitación de los asfáltenos.....	30
2.3.3 Composición química y estructura de los asfáltenos.....	32
2.4 Modelos termodinámicos de precipitación de asfáltenos.....	33
2.4.1 Modelo termodinámico continuo.....	33
2.4.2 Modelo termodinámico molecular.....	35
2.4.3 Modelo termodinámico coloidal.....	37
2.4.4 Propiedades de los asfáltenos.....	38
2.5 Solubilidad de los asfáltenos.....	38



2.6	Ecuaciones de estado.....	47
2.6.1	Ecuación de estado de Peng y Robinson (EDE-PR).....	48
2.6.2	Fugacidad y coeficiente de fugacidad.....	50
2.6.3	Ecuaciones de estado cúbicas.....	50
2.7	Equilibrio.....	52
2.7.1	Diagrama de fase.....	53
<b>CAPÍTULO III. METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN</b>		
3.1.	Identificar las variables que afectan la precipitación de los asfáltenos de un yacimiento en el oriente del país.....	57
3.2.	Analizar las curvas de solubilidad de los asfáltenos de un yacimiento en el oriente del país. ....	62
3.3	Establecer los diferentes modelos de equilibrio liquido-sólido a través del uso de ecuaciones de estado .....	68
3.4	Aplicación las ecuaciones de estado cúbicas para el modelaje del equilibrio líquido- sólido (curvas de solubilidad de los asfáltenos).....	70
3.5	Proponer una metodología que permita reproducir la curva de solubilidad de asfáltenos a través del uso de ecuaciones de estado cúbicas.....	80
<b>CAPÍTULO IV. DISCUSIÓN DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES</b>		
4.1.	Identificar las variables que afectan la precipitación de los asfáltenos de un yacimiento en el oriente del país.....	82
4.2.	Analizar las curvas de solubilidad de los asfáltenos de un yacimiento en el oriente del país.....	82
4.3.	Establecer los diferentes modelos de equilibrio liquido-sólido a través del uso de ecuaciones de estado.....	88
4.4.	Aplicación las ecuaciones de estado cúbicas para el modelaje del equilibrio líquido- sólido (curvas de solubilidad de los asfáltenos).....	88
4.5	Proponer una metodología que permita reproducir la curva de solubilidad de asfáltenos a través del uso de ecuaciones de estado cúbicas.....	89



## **INDICE GENERAL**

CONCLUSIONES .....	98
RECOMENDACIONES .....	100
BIBLIOGRAFÍA .....	101
APÉNDICE A .....	103
APÉNDICE B .....	108
GLOSARIO DE TÉRMINOS .....	109



## INDICE DE TABLAS

<b>Tabla N°</b>		<b>P.p</b>
2.1	Propiedades y características de los asfáltenos	38
2.2	Ejemplos de mejora de ecuaciones de estado cúbicas	51
3.1	Composición de los fluidos en el yacimiento pozo1	58
3.2	Composición de los fluidos en el yacimiento pozo2	60
3.3	Composición de los fluidos en el yacimiento pozo	61
3.4	Asfáltenos Dispersos Vs Presión a 270°F, pozo1, n-C7	65
3.5	Asfáltenos Dispersos Vs Presión a 286°F, pozo2, n-C7	65
3.6	Datos Experimentales	66
3.7	Propiedades de Decanos	66
3.8	Asfáltenos Dispersos Vs Presión a 297°F, pozo3, n-C7	67
3.9	División de la fracción molar del componente C10+, pozo 1	71
3.10	División de la fracción molar del componente C10+, pozo 2	71
3.11	División de la fracción molar del componente C10+, pozo 3	71
3.12	Resultados de la predicción con Winprop, pozo 1, error mayor 5 %	74
3.13	Resultados de la predicción con Winprop, pozo 1, error menor 5%	74
3.14	Resultados de la predicción con Winprop, pozo 2, error mayor 5%	74
3.15	Resultados de la predicción con Winprop, pozo 2, error menor 5%.	75
3.16	Resultados de la predicción con Winprop, pozo 3, error mayor 5%	75
3.17	Resumen de datos requeridos	78
3.18	Datos del % molar de los asfáltenos	79



## **INDICE DE TABLAS**

3.19	Datos del % molar de los asfáltenos +	79
3.20	Cálculo de fugacidad para el modelaje	79
4.1	Variables que afectan la precipitación	82
4.2	Modificación de los valores del % de asfáltenos en la fase líquida	84
4.3	Modificación de asfáltenos precipitados	85
4.4	Asfáltenos dispersos vs presión 297°F, Pozo3, Mod	86



## INDICE DE FIGURAS

Figura N°		P.p
2. 1	Ejemplos de parafinas	21
2. 2	Ejemplos de naftenos	21
2. 3	Ejemplos de aromáticos	22
2. 4	Ejemplos de compuestos de azufre	23
2. 5	Ejemplos de compuestos de oxígeno	24
2. 6	Ejemplos de compuestos de nitrógeno	25
2. 7	Asfáltenos.(a) n-C5 (b) n-C7	27
2. 8	Estructura molecular promedio de los asfáltenos	33
2. 9	Representación del modelo termodinámico continuo	35
2. 10	Agregación y precipitación de los asfáltenos	36
2. 11	Representación del modelo termodinámico coloidal	37
2.12	Efecto de la Presión y Temperatura sobre la precipitación de asfáltenos	40
2.13	Envolvente de las fases de precipitación de asfáltenos	42
2.14	Condiciones de presión y temperatura en el Campo Carito, Venezuela	45
2.15	Diagrama de fase	54
2.18	Equilibrio líquido vapor	55
2.19	Equilibrio Sólido Líquido	56
3. 1	Envolvente de precipitación de asfáltenos	68
3. 2	Entrada de datos al pozo	70
3.3	Ventana saturation pressure	72
3.4	Component Definition	73
3.5	Asphaltene / Wax modelling	76
3.6	Definición del componente asfáltico	77
4. 1	Asfáltenos dispersos vs presión 270°F, n-C7, Pozo 1	83



## INDICE DE FIGURAS

4.2	Asfáltenos en la fase líquida vs presión 270°F, Pozo1, n-C7	84
4.3	Asfáltenos Modificados vs precipitados Pozo 1, n-C7.	85
4.4	Asfáltenos dispersos vs presión, 286°F, n-C7, Pozo2	86
4.5	Asfaltenos dispersos vs presión 297°F, n-C7, Pozo 3.	87
4.6	Asfaltenos dispersos vs presión 297°F n-C7, Pozo 3, Mod	88
4.7	Predicción de solubilidad de asfáltenos, Pozo 1, Temp 270°F	90
4.8	Modelaje vs Datos Experimentales, pozo 1, $v_m=0,78$	91
4.9	Modelaje vs Datos Experimentales, pozo 1, $v_m=0,83$	91
4.10	Predicción de solubilidad de asfáltenos, Pozo 2 , Temp 286°F.	92
4.11	Modelaje vs Datos Experiementales, pozo 2, $v_m=0,54$	93
4.12	Modelaje vs Datos Experimentales, pozo 2, $v_m=0,73$	94
4.13	Predicción de solubilidad de asfáltenos, Pozo 3, Temp 297°F	95
4.14	Modelaje vs Datos Experimentales, pozo 3, $v_m=0,87$	96



# CAPITULO I.- INTRODUCCIÓN

## 1.1. Planteamiento del problema.

Intevep es la empresa filial de PDVSA cuya orientación estratégica es generar soluciones tecnológicas integrales, con especial énfasis en las actividades de Exploración, Producción, Refinación e Industrialización.

Los campos El Carito, Mulata Y Santa Bárbara están ubicados en el área Norte de Monagas al Este de Venezuela, en la región Norte del Estado Monagas, a 50 Kms al Oeste de la ciudad de Maturín, cerca de las poblaciones de El Furrial, Punta de Mata, Santa Bárbara y El Tejero. Actualmente, los campos El Carito, Mulata y Santa Bárbara están divididos en cuatro yacimientos o áreas principales: Carito Central, Carito Norte, Carito Oeste, y Carito Sur. Las áreas Central y Oeste se encuentran sometidas a inyección de gas natural, el área Carito Sur se encuentra produciendo por flujo natural. Los yacimientos son volumétricos, requiriendo un método mantenimiento de presión.

La precipitación de asfáltenos es uno de los principales problemas operativos que afectan a la producción de petróleo negro en el Norte de Monagas, debido a que la disminución de presión del yacimiento acelera esta problemática.

Los asfáltenos son moléculas complejas (anillos aromáticos policondensados) definidos como solubles en benceno e insolubles en alcanos de bajo peso molecular propano (n-C3), pentano (n-C5), heptano (n-C7), que pueden ser derivados del petróleo o del carbón. En su estructura, están presentes heteroátomos, tales como, nitrógeno (N), azufre (S), y oxígeno (O2), metales como el vanadio y níquel. Adicionalmente unas de sus propiedades es su carácter tensoactivo.





# **CAPITULO I.- INTRODUCCIÓN**

Las causas que inducen la precipitación de asfáltenos son su composición, presión y temperatura, y composición del fluido. La estabilidad de los asfáltenos se determina a través de la curva de solubilidad. En esta curva se mide la variación del agua, ya que de este término depende la calidad del mismo.

El desarrollo de un modelo termodinámico que permita modelar la precipitación de asfáltenos a través del uso de ecuaciones de estado EDE, es necesario para predecir la región de presión y temperatura a la cual se forma la fase sólida. Este modelo se genera a través del ajuste de la EDE usando la información generada a nivel de laboratorio, en este caso el estudio PVT del fluido y la curva de solubilidad. El mismo será utilizado en el modelaje de yacimiento, usando simuladores composicionales que tomen en cuenta la precipitación de asfáltenos.

## **1.2. Objetivos de la investigación**

### **1.2.1. Objetivo general**

Modelar Termodinámicamente la solubilidad de los asfáltenos de un yacimiento en el oriente del país, utilizando la ecuación de estado (EDE) cúbica de Peng Robinson.

### **1.2.2. Objetivos específicos**

1. Identificar las variables que afectan la precipitación de los asfáltenos de un yacimiento en el oriente del país
2. Analizar las curvas de solubilidad de los asfáltenos de un yacimiento en el oriente del país.
3. Establecer los diferentes modelos de equilibrio líquido-sólido a través del uso de ecuaciones de estado
4. Aplicar las ecuaciones de estado cúbicas para el modelaje del equilibrio líquido-sólido (curvas de solubilidad de asfáltenos).



## ***CAPITULO I.- INTRODUCCIÓN***

5. Proponer una metodología que permita reproducir la curva de solubilidad de asfáltenos a través del uso de ecuaciones de estado cúbicas.



## **CAPITULO II.- MARCO TEORICO**

### **2.1 Antecedentes de la investigación**

A continuación, se hace mención de algunos trabajos que sirven de precedente y sustento para orientar la realización de este proyecto:

**Barrios**, realizó un trabajo de investigación, para la Universidad de Oriente, Núcleo de Maturín, su estudio se basó en la “Evaluación del ordenamiento de tapones de un núcleo compuesto en la depositación de asfáltenos en muestra de fluido del pozo SBC-107 del Campo Carito”.<sup>[1]</sup>

**García**, realizó un trabajo de investigación en la Universidad Central de Venezuela, perteneciente a la Escuela de Química, Facultad de Ciencias, su estudio se basó en la “Correlación entre parámetros fisicoquímicos de asfáltenos y parámetros clásicos indicadores de madurez de roca fuente: formación la Luna, sección quebrada Maraca, Cuenca de Maracaibo”.<sup>[2]</sup>

**Fonseca**, realizó un trabajo, sobre la “Determinación experimental de los efectos de diversos factores sobre la precipitación de asfáltenos en el medio poroso: Estado del Arte”.<sup>[3]</sup>

**Bermúdez**, realizó un trabajo de investigación en la Universidad de Oriente Núcleo de Anzoátegui, su estudio se fundamentó en la “Determinación de la influencia de la presión, temperatura y la viscosidad, sobre la precipitación de asfáltenos en pozos productores de hidrocarburos en el campo Santa Bárbara”.<sup>[4]</sup>



## **CAPITULO II.- MARCO TEORICO**

### **2.2 Composición del petróleo.**

El crudo varía mucho en su composición de donde se encuentre su yacimiento geográficamente y entre mayor sea la relación de su contenido entre el carbono y el hidrogeno, mayor será la cantidad de productos pesados del crudo. El petróleo es esencialmente una mezcla de hidrocarburos; pero contienen pequeñas cantidades de oxígeno, azufre, nitrógeno, vanadio, níquel y cromo. Los hidrocarburos en el petróleo son primordialmente parafinas, anillos aromáticos, naftenos, resinas y asfáltenos. Cada uno es una familia individual de moléculas de hidrocarburo que comparten una característica estructural común, pero difieren en su tamaño (números de átomos de carbono) o geometría. Parafinas y naftenos son clasificados como hidrocarburos saturados debido a que ningún otro hidrogeno pueda ser añadido sin quebrar una unión de un átomo de carbono, y los aromáticos son clasificados como insaturados, debido a que pueden ser convertidos sus enlaces dobles a enlaces sencillos mediante un hidrogeno.<sup>[5]</sup>

#### **■ Parafinas**

Las parafinas son los compuestos que presentan la característica de contener solamente enlaces sencillos. Tienen por formula general  $C_nH_{2n+2}$ , y este tipo de compuesto puede presentarse en forma lineal o no lineal. La concentración de parafinas decrece en las fracciones de altas destilaciones de los crudos. <sup>[5]</sup> Para mostrar las parafinas se muestra a continuación el ejemplo en la figura 2.1.



## CAPITULO II.- MARCO TEORICO

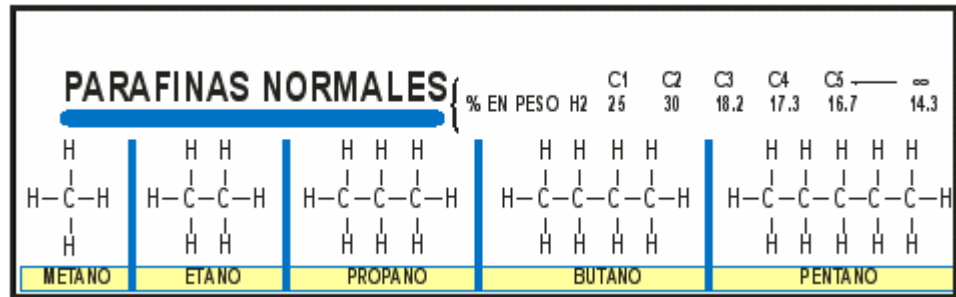


Figura 2. 1 Ejemplos de parafinas. <sup>[5]</sup>

### ● Naftenos

Son aquellos que tienen algunos de sus átomos de carbono en forma de anillo, en el crudo hay una gran variedad de tipos de naftenos, pero a excepción de los de bajo peso molecular como los ciclohexanos y ciclopentanos, generalmente no se clasifican como compuestos independientes. <sup>[5]</sup> Un ejemplo de naftenos se muestra en la figura 2.2.

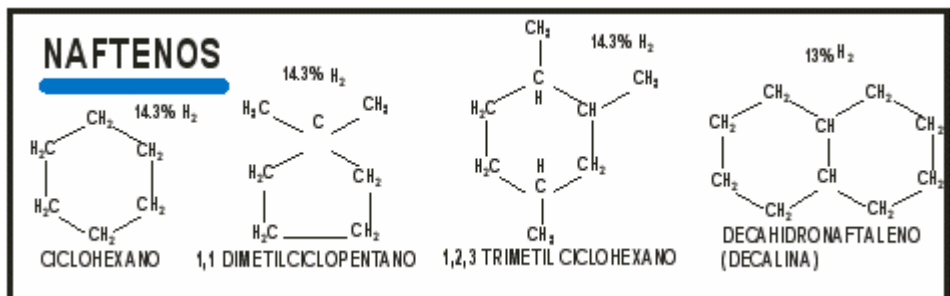


Figura 2.2 Ejemplos de naftenos. <sup>[5]</sup>

### ● Aromáticos

Los aromáticos son hidrocarburos químicamente y físicamente muy diferentes a los dos anteriores, esto se debe, a que en su estructura contienen una estructura en forma de anillo como el benceno. El cual es un anillo insaturado pero estable y frecuentemente se comporta como un compuesto saturado. <sup>[5]</sup> Un ejemplo de aromáticos se muestra en la figura 2.3.



## CAPITULO II.- MARCO TEORICO

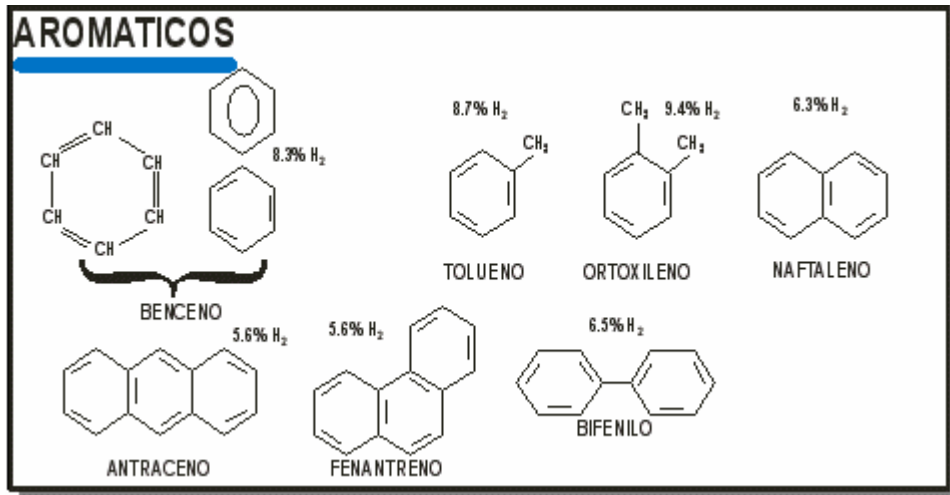


Figura 2. 3 Ejemplos de Aromáticos. <sup>[5]</sup>

### ● Contenido de azufre

El contenido de azufre junto con la gravedad API son las dos propiedades que tienen la mayor influencia en el valor del crudo. El contenido de azufre es expresado en términos de peso y varía en un rango de 0.1<sup>a</sup> 5%. Crudos con un contenido de azufre mayor a 0.5 % generalmente requieren de un proceso más extensivo. <sup>[5]</sup>

El azufre que contiene el petróleo debe de ser reducido por las siguientes razones:

La aceptabilidad de contenido de azufre máxima contenida en la alimentación para una reformación catalítica es no mayor a 1 ppm si no lo desactivan.

Los estándares de contaminación del aire que se señalen en la ley de cada población.

Si la cantidad de azufre es muy alta durante la desintegración catalítica, puede llegar a producir dióxido de azufre durante la regeneración del catalizador y este es liberado a la atmósfera como gas de combustión.



## CAPITULO II.- MARCO TEORICO

La reducción de azufre reduce la corrosión durante la refinación y manejo y mejora el olor del producto.

La gasolina con azufre promueve a la corrosión de algunas partes del motor.<sup>[5]</sup> Un ejemplo de azufre se muestra en la figura 2.4.

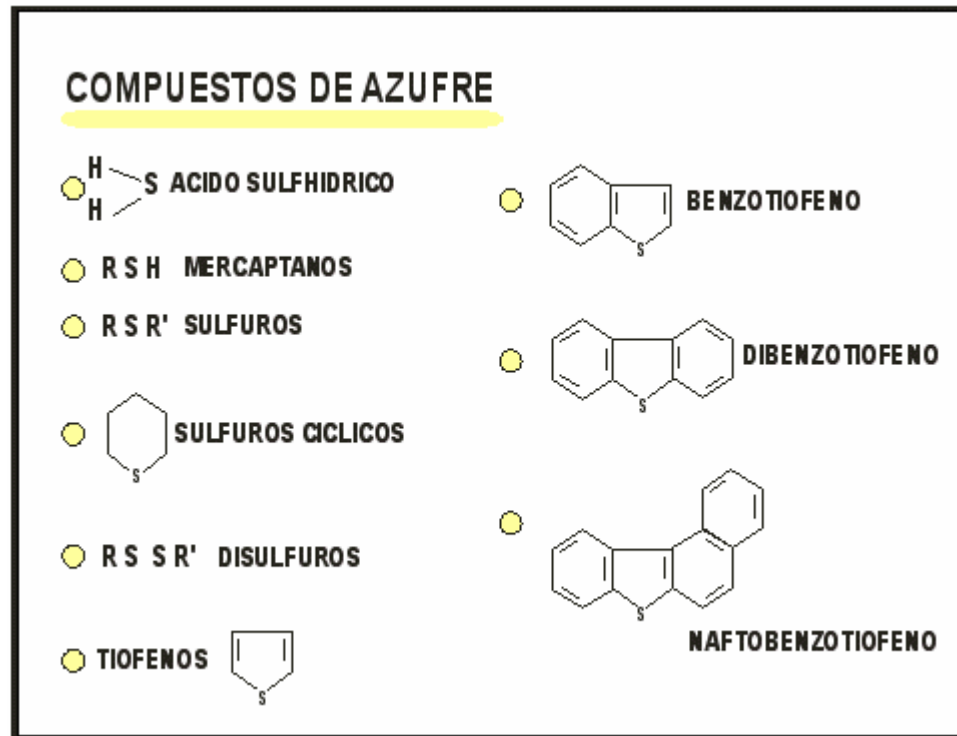


Figura 2. 4 Ejemplos de compuestos de azufre.<sup>[5]</sup>

### ● Contenido de oxígeno

El contenido total de compuestos de oxígeno es normalmente menor al 2%; pero cuando es mayor tal vez se deba a que el petróleo a sufrido una prolongada exposición a la atmosfera durante o después de la producción. La cantidad de oxígeno va aumentando proporcionalmente con el punto de ebullición del crudo.<sup>[5]</sup> Un ejemplo de oxígeno se muestra en la figura 2.5.



## CAPITULO II.- MARCO TEORICO

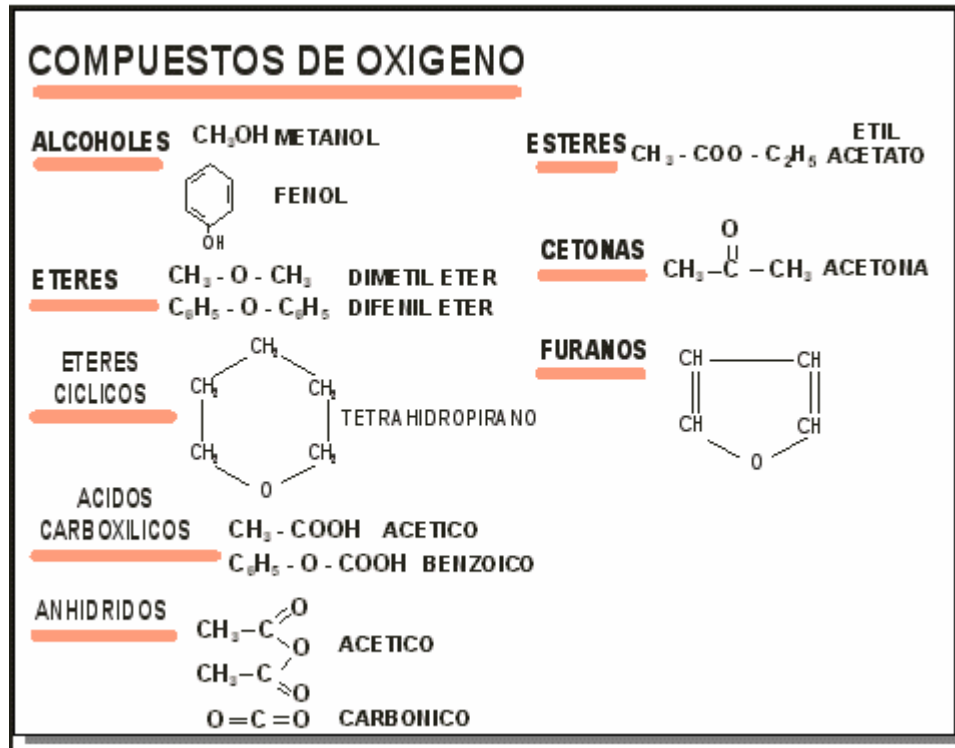


Figura 2. 5 Ejemplos de compuestos de oxígeno. <sup>[5]</sup>

### ● Contenido del nitrógeno

El contenido de nitrógeno en el petróleo cae normalmente en el rango entre 0.1-0.9%. El daño que produce el nitrógeno es mucho mayor en refinería al que se esperaría con una cantidad tan pequeña, ya que este produce un severo envenenamiento en catalizadores de distintos procesos en la desintegración catalítica es fuente de formación de coque. También es necesaria para lograr una buena estabilidad en los productos y evitar la emisión de óxidos de nitrógeno a la atmósfera. Crudos que contengan un porcentaje mayor a 0.25 se le requiere remover este. <sup>[5]</sup> Un ejemplo del contenido de nitrógeno se muestra en la figura 2.6.





## CAPITULO II.- MARCO TEORICO

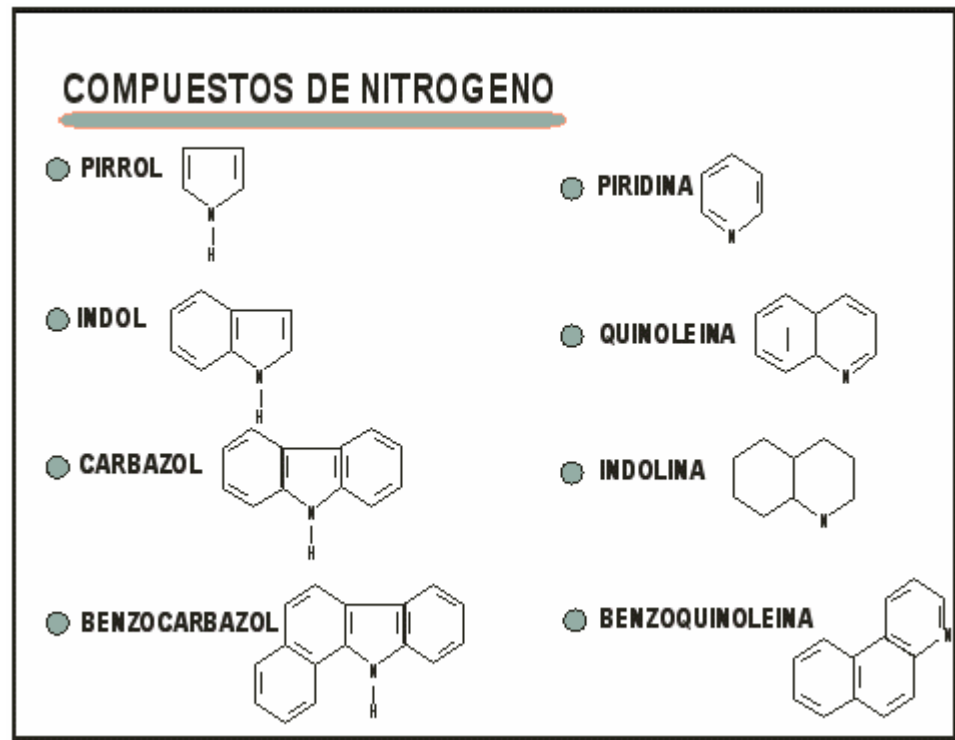


Figura 2. 6 Ejemplos de compuestos de nitrógeno. <sup>[5]</sup>

### ● Contenido de metales

Los aceites crudos contienen casi todos los compuestos metálicos de la tabla periódica. El porcentaje de vanadio y níquel es muy alto comparado con los metales. Es importante remover estos compuestos debido a que pueden ocasionar corrosiones, desactivar catalizadores propinando la formación de coque. <sup>[5]</sup>

#### 2.2.1 Clasificación de los crudos.

Los crudos se pueden clasificar basándose en base a propiedades físicas como la densidad y la viscosidad. La siguiente clasificación esta basada en el tipo de componentes mayoritarios que poseen:



## **CAPITULO II.- MARCO TEORICO**

**Crudos de base parafínica:** poseen gran cantidad de aceites lubricantes, ceras y pequeñas cantidades de naftenos y asfaltos. Estos crudos tienen bajo contenido de azufre, nitrógeno y oxígeno.

**Crudos de base nafténica:** contienen una proporción relativamente grande de fracciones volátiles, es decir compuestos que se evaporan con facilidad, en algunas casos son tan livianos que son gasolina pura. Producen buenos combustibles para motores.

**Crudos a base asfáltica:** tienen un alto contenido de alquitrán, asfalto y fuel-oil, su principal uso es en la industria de asfalto. Tiene una estructura química bastante compleja y no bien definida, además de contener carbono e hidrogeno también presenta una cantidad considerable de azufre y metales.

**Crudos de base aromática:** poseen grandes cantidades de compuestos aromáticos de bajo peso molecular y naftenos.

**Crudos de base mixta:** tienen una composición intermedia entre los de base parafínica y asfáltica.<sup>[6]</sup>

### **2.3 Asfáltenos**

Son estructuras con gran sistema polinuclear central aromático el cual presenta heteroátomos (C, N, O, S), y metales con vanadio, níquel y cadenas de compuestos alquilo e hidroaromáticos, que se deriva de fuentes carbonadas como el petróleo y carbón de rocas aceitosas. Este tipo de compuesto lo definen también como material insoluble en n-pentano o n-heptano que se disuelve en solventes como el benceno.<sup>[7]</sup>

La hidrogenación de productos a partir de compuestos asfálticos que contienen resinas neutras y asfáltenos produce aceites pesados. Al calentar por encima de 300-400 °C los asfáltenos no se funden, pero se descomponen formando



## CAPITULO II.- MARCO TEORICO

productos volátiles y coque. El asfalteno va de un color café oscuro a un solido friable negro; pero con una pequeña concentración de benceno (0.0003%) la solución se torna a un amarillo apenas distinguible. El color del crudo y residuos es debido a un efecto combinado de resinas y asfáltenos, el color negro de algunos crudos es relacionado con la presencia de asfáltenos que no peptizaron. El peso molecular de los asfáltenos se encuentra en un rango de 1000 a 2000000, el reporte de este varia considerablemente dependiendo del método y condiciones de medición. Este compuesto es soluble en líquidos con una tensión superficial arriba a 25 dyn/cm como bisulfato de carbono, tetracloruro de carbono piridina y benceno. <sup>[7]</sup>

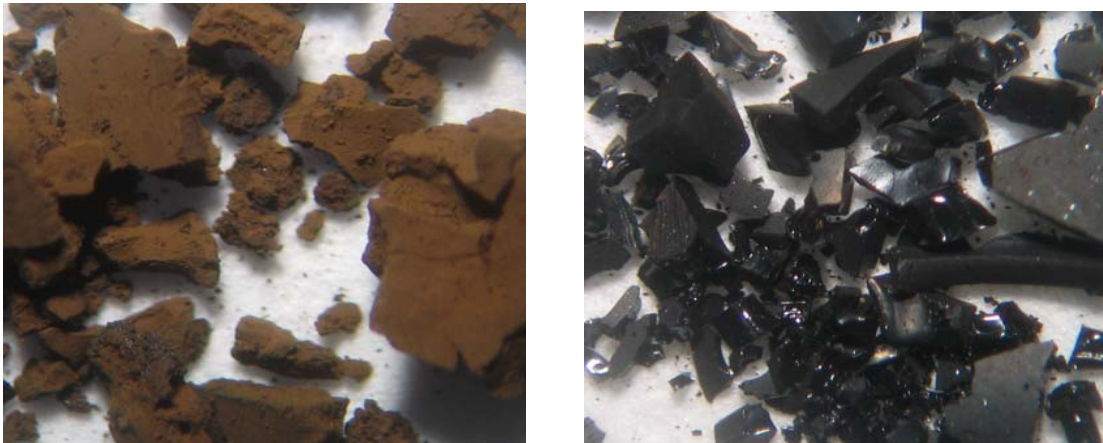


Figura 2. 7 (a) n-C5 asfáltenos, (b) n-C7 asfáltenos. <sup>[6]</sup>

### 2.3.1 Características de los Asfáltenos

- ❖ Los asfáltenos constituyen los componentes más pesados del crudo, con un punto de fusión no definido.
- ❖ Debido a que los asfáltenos contienen una alta complejidad macromolecular, solo se conocen sus estructuras químicas promedios.
- ❖ En la actualidad ante lo difícil de caracterizar todos los componentes en el crudo, los asfáltenos se definen como la fracción de crudo insoluble en



## **CAPITULO II.- MARCO TEORICO**

solventes no polares de bajo peso molecular, pero solubles en tolueno, benceno, tetracloruro de carbono y disulfuro de carbono. Dentro de los solventes no polares cabe resaltar los hidrocarburos líquidos como el n-pentano, el iso-pentano y el n-heptano. Los asfáltenos obtenidos de esta manera constituyen un material deformable, de color oscuro, con una densidad cercana a 1.2 g/cm<sup>3</sup> y con características infusibles, lo que significa que carecen de un punto de fusión definido, pero se descomponen frente al calor a manera de un residuo carbonoso.

- ❖ Se considera que los asfáltenos consisten en moléculas planas, poliaromáticas y poli-cíclicas que contienen heteroátomos y metales, que existen en un estado de agregación en suspensión, estabilizados por resinas y con carga eléctrica.
- ❖ En términos de estructura química los asfáltenos se constituyen de compuestos aromáticos, y de alto peso molecular donde se destacan los anillos bencénicos ligados con cadenas alquílicas y cicloalcanos. El contenido de las estructuras aromáticas en los asfáltenos se encuentra entre 40-60% con una relación atómica de carbono e hidrógeno de 1-1.2. Un alto porcentaje de los anillos aromáticos se conectan con estructuras intermoleculares que le dan formar aplanada a las moléculas de asfáltenos. Además los asfáltenos incluyen componentes no hidrocarburos llamados heteroátomos que sustituyen a un átomo de carbono en un anillo bencénico y también incluyen la presencia de metales como el vanadio, níquel y el hierro. El azufre, el nitrógeno y el oxígeno componen los heteroátomos encontrados en mayores proporciones en asfáltenos de diferentes crudos. El nitrógeno se encuentra más como parte de los conjuntos aromáticos, mientras que el oxígeno y el azufre forman puentes entre ellos en una estructura cíclica o lineal.
- ❖ Los asfáltenos bajo condiciones iniciales del petróleo, se encuentran dispersas en el crudo, gracias a la presencia de las resinas, conformando así una estructura micelar. El grado de dispersión de los asfáltenos llega a ser alto en



## **CAPITULO II.- MARCO TEORICO**

petróleos pesados debido a la gran capacidad de solvencia de los compuestos nafténicos y aromáticos sobre los parafínicos, en comparación con petróleo liviano.

- ❖ Los asfáltenos se encuentran en el petróleo en forma de dispersión coloidal donde las moléculas de asfáltenos están rodeadas de resinas que permiten la transición de asfáltenos altamente polares a crudo con características no polares. Tales asfáltenos se dispersan en el crudo siguiendo un movimiento aleatorio conocido como movimiento browniano y se mantienen separados debido a que la fuerza de repulsión electrostática llegan a ser mayor que la fuerza de atracción de van der Waals si el sistema se encuentra estabilizado. La agregación de los asfáltenos depende de factores como la composición del crudo, la temperatura y la presión en la que se encuentra el crudo. La variación de alguno de estos parámetros ocasionará la desestabilización del sistema crudo-asfáltenos, y por lo tanto se generará la floculación de asfáltenos y la formación de material insoluble en el crudo líquido.
- ❖ La composición del crudo involucra las características y concentración de asfáltenos y de las resinas, a la naturaleza del resto de los componentes en el petróleo, así como también a su alteración por la adición de un solvente suministrado al crudo. La dilución del petróleo con un alcano ligero como el n-pentano, produce un crecimiento en la afinidad entre las resinas y los componentes del crudo. Las micelas resina-asfálteno se desestabilizan debido a que el solvente removerá a las resinas.
- ❖ Las micelas resina-asfáltenos también se desestabilizan y se agregan en grandes flóculos, cuando la temperatura del petróleo disminuye o aumenta lo que provoca una reducción del poder de solubilización de los componentes del petróleo en el mismo. La disminución de la presión del crudo, bajo condiciones isotérmicas, se asocia con la disminución de la densidad del fluido y a la consecuente disminución de la solubilidad de los componentes en



## **CAPITULO II.- MARCO TEORICO**

el petróleo. La formación de micelas se genera a altas presiones y densidades debido al efecto de energía libre de Gibbs, las micelas se pueden desestabilizar cuando la presión disminuye y se ocasionan la posterior floculación de asfáltenos. <sup>[8]</sup>

### **2.3.2 Causas de la precipitación de los asfáltenos.**

Es importante hacer resaltar que la floculación y la precipitación de asfáltenos son dos fenómenos separados. Es posible que bajo ciertas condiciones ocurra una floculación sin que ello de lugar a que las partículas floculadas precipiten, y formen depósitos en la superficie. En una tubería por ejemplo, un régimen de flujo bajo y la presencia de rugosidades internas, pueden inducir a estos flóculos a que precipiten, pero posiblemente un aumento en el régimen puede hacer que estos flóculos sean transportados por la corriente de flujo. <sup>[8]</sup>

Entre las principales causas señaladas en la literatura como responsables de la floculación y la precipitación de los asfáltenos a nivel de medio poroso se tiene:

- ❖ La causa principal de la floculación de asfáltenos era la desestabilización de estos compuestos por la presencia de un campo eléctrico que se generaba debido al flujo de los fluidos dentro del medio poroso. Estos estudios permitieron confirmar que los asfáltenos son partículas eléctricamente cargadas cuando se encuentran disueltos en la fase del crudo.
- ❖ Se ha demostrado que para una temperatura y composición constantes, existe un valor de presión a partir del cual se inicia la floculación de los asfáltenos, el cual es definido como “umbral de floculación”.
- ❖ La variación de la solubilidad de asfáltenos en un crudo, por unidad de caída de presión en el caso de crudos livianos subsaturados ( $P > P_b$ ) es mucho mayor



## **CAPITULO II.- MARCO TEORICO**

que en el caso de los crudos pesados, los cuales generalmente están saturados ( $P=P_b$ ) este efecto explica el porqué en muchos yacimientos de crudos livianos con contenidos de asfáltenos apenas cuantificables, los problemas de precipitación de asfáltenos son serios mientras que ciertos yacimientos de crudos pesados con contenidos de hasta 16% de asfáltenos, jamás han presentado evidencias de este tipo de problemas.

- ❖ El efecto de la temperatura es contradictorio. En ciertos crudos su aumento parece favorecer la dispersión de los asfáltenos, mientras que en otros ocurre una disminución de su solubilidad. Esta inestabilidad se cree que es debida a la disociación de las interacciones resina- asfáltenos. En general no se puede generalizar sobre esta dependencia.
- ❖ Existe una cierta tendencia en los crudos clasificados como maduros, a contener asfáltenos inestables. Esta tendencia se ve favorecida cuando en un mismo yacimiento se producen mezclas de crudos incompatibles, los cuales desestabilizan aun mas a estos asfáltenos.
- ❖ La inyección de gases miscibles o  $CO_2$  en yacimientos o en el uso de gases ricos en procesos de levantamiento artificial, promueve la precipitación de los asfáltenos en la formación y a nivel del pozo respectivamente. Este efecto es debido a que estas inyecciones originan cambios en la composición de los fluidos del yacimiento y alteraciones en el pH del medio, lo cual desestabiliza los asfáltenos presentes en el crudo, haciendo que ellos floculen y precipiten, lo cual produce así cambios de humectabilidad y taponamiento a nivel del pozo y de la formación.
- ❖ Hay evidencias de que cualquier solido suspendido en el crudo (finos en arcilla o minerales, limaduras de metales) puede servir de “sitio de nucleación” para las partículas de asfáltenos. Este efecto ocurre, sobre todo, a nivel de las perforaciones y por supuesto será más marcado a nivel de las tuberías donde



## CAPITULO II.- MARCO TEORICO

las rugosidades internas también representan “sitios de nucleación” para estos compuestos.

- ❖ En resumen y siguiendo el enfoque del modelo coloidal, la adición de un agente floculante (parafinas, gases miscibles, CO<sub>2</sub>), cambios en la presión o la temperatura, la ocurrencia de algún cambio de composición del crudo o la generación de un potencial eléctrico o de un esfuerzo mecánico, hará que la capa protectora de resina se rompa, lo que inducirá a las partículas de asfáltenos a agregarse entre ellas, produciéndose así la floculación y, posiblemente, la precipitación de estos agregados. <sup>[8]</sup>

### 2.3.3 Composición química y estructura de los asfáltenos.

La estructura de los asfáltenos es muy variada y depende del crudo del cual proviene. Se caracterizan por ser de tipo polar, de estructura amorfa y de fórmula empírica promedio C<sub>74</sub> H<sub>87</sub> NS<sub>2</sub>O (Ver **Figura 2.8**), son insolubles en las fracciones ligeras del petróleo (n- pentano – n-heptano) y solubles en solventes aromáticos (benceno, tolueno, xileno) Cloroformo y bisulfuro de Carbono. <sup>[9]</sup>

Es difícil determinar el peso molecular de un asfálteno debido a la asociación de las moléculas individuales. Las micelas de asfálteno se aglomeran en forma de partículas ramificadas debido al precipitante introducido. Incluso en soluciones diluidas, los asfáltenos tienden asociarse. Debido a esto, los resultados de las mediciones de los pesos moleculares de asfáltenos aglomerados son muy diferentes al peso molecular de un solo asfálteno. Sin embargo, el peso molecular se piensa que está entre un rango de (1000- 50000 Kg/Kg mol). <sup>[9]</sup>

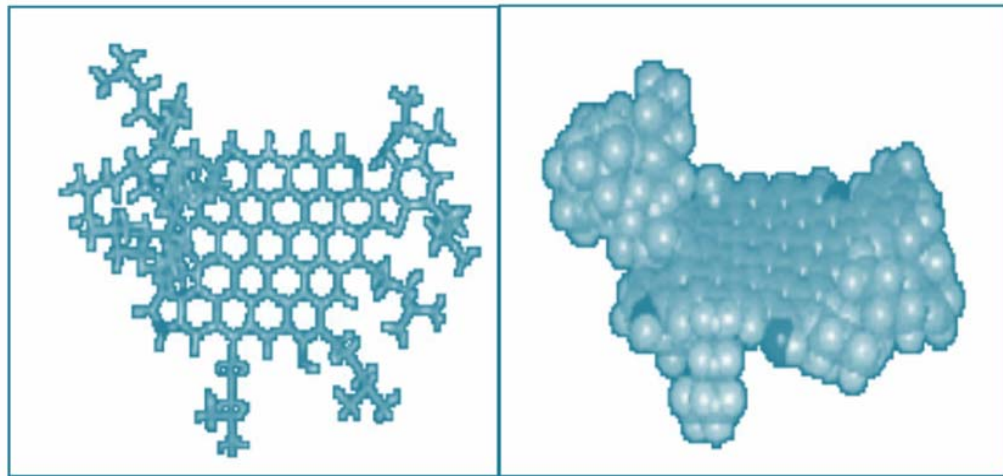
Los resultados de análisis elementales realizados a numerosas muestras de asfáltenos de distintos crudos del mundo, han demostrado que la composición típica elemental de las fracciones de asfáltenos precipitadas por n-pentano y n-heptano





## CAPITULO II.- MARCO TEORICO

poseen cantidades de carbono e hidrógeno que varían solo en un pequeño rango de 8.2 – 3 % en peso para el carbono y 8.1 – 0.7 % para el hidrogeno. Esto indica que la relación atómica H/C es bastante constante: 1,15-0,05, lo que sugiere entonces que los asfáltenos tienen una composición definida. <sup>[9]</sup>



**Figura 2. 8 Estructura molecular promedio de los asfáltenos.** <sup>[9]</sup>

### 2.4 Modelos termodinámicos de la precipitación de asfáltenos

#### 2.4.1 Modelo termodinámico continuo.

El modelo termodinámico continuo, conocidos también como modelos de solubilidad predice el comportamiento de fase de los componentes orgánicos pesados dentro del crudo. Las propiedades de las fracciones pesadas y su dispersión en el crudo dependen de sus pesos moleculares y de la composición química del petróleo. <sup>[9]</sup>

La precipitación de los componentes con alto peso molecular involucra un cambio en el equilibrio molecular que existe en petróleo por la alteración su balance. El proceso de precipitación se considera como un proceso termodinámicamente reversible ya que se asume que las partículas de asfáltenos se dispersan y se



## **CAPITULO II.- MARCO TEORICO**

estabilizan en el crudo. La disolución completa de los asfáltenos en algunos solventes orgánicos tal como el tolueno apoya esta suposición. <sup>[9]</sup>

La proporción de las moléculas polares y no polares, y la proporción de moléculas de alto y bajo peso molecular en una mezcla compleja como el petróleo, constituyen los dos principales factores responsables de mantener la solubilidad dual. La estabilidad del sistema se altera por la adición de solventes miscibles. Las moléculas polares y de alto peso molecular como lo asfáltenos se separan de la mezcla en forma de líquido o en forma de precipitados sólidos. <sup>[9]</sup>

Los puentes de hidrógeno y los heteroátomos de azufre y nitrógeno de las moléculas orgánicas pesadas pueden empezar a agregarse o a polimerizarse y se produce una fase solida que se separa del crudo. <sup>[9]</sup>

El primer modelo termodinámico se propuso en 1984 por Hirschberg et al y describe el fenómeno de la precipitación de los asfáltenos a través del equilibrio termodinámico reversible líquido-líquido de una mezcla de pseudo-componentes, los asfáltenos y el resto de las fracciones que constituyen el crudo denominado solvente. Bajo ciertas condiciones de presión y temperatura, el crudo se puede separar en dos fases líquidas, una de las cuales se constituye solo por los asfáltenos, mientras que la otra por ambos componentes, pero en su gran mayoría por el solvente. Numeroso investigadores han aportados mejora en cuanto al cálculo de los parámetros de solubilidad de los asfáltenos y la caracterización de las fracciones pesadas presentes en el petróleo <sup>[9]</sup> ver figura 2.9.



## CAPITULO II.- MARCO TEORICO

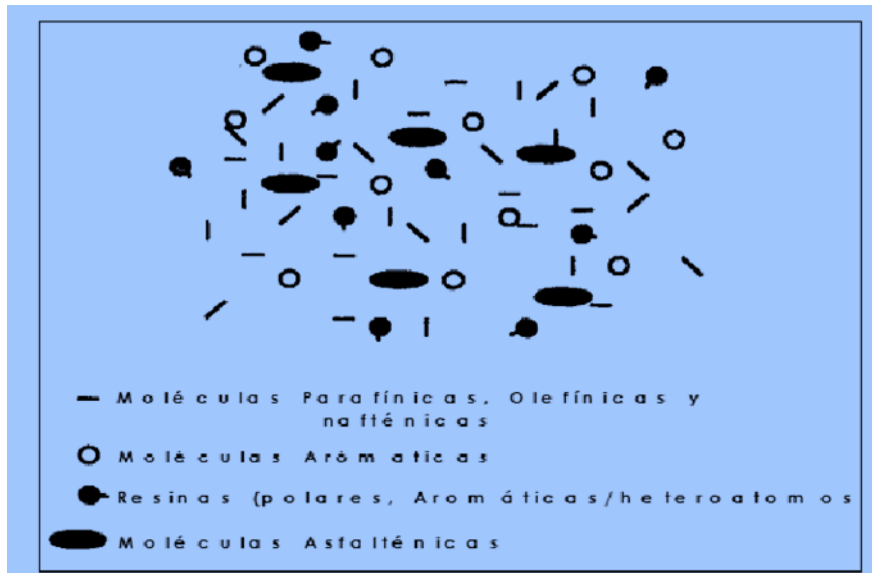


Figura 2. 9 Representación del modelo termodinámico continuo. <sup>[9]</sup>

### 2.4.2 Modelo termodinámico molecular

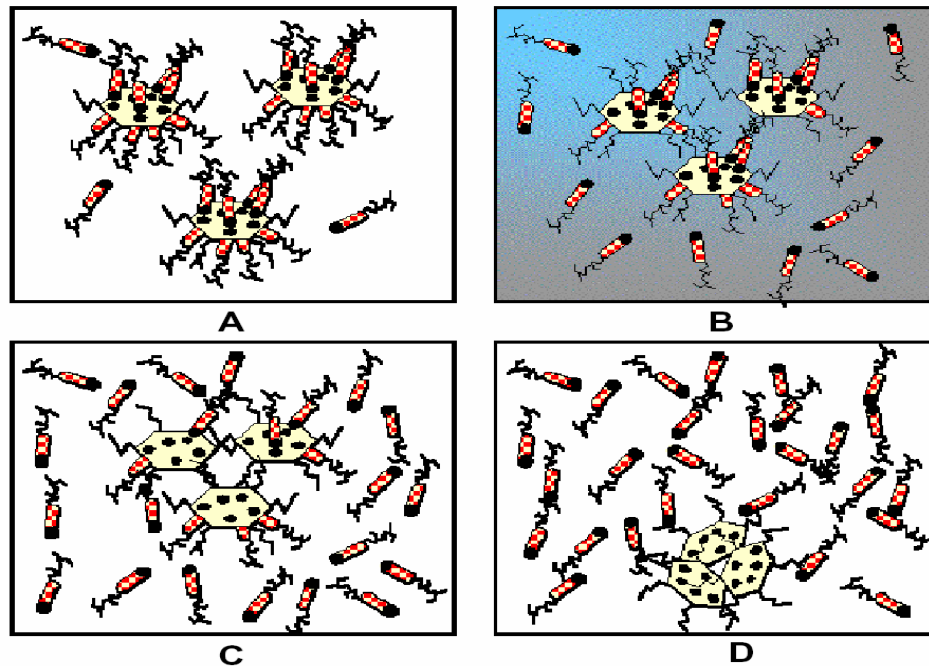
Este modelo está basado sobre la suposición de que el proceso de precipitación de los asfaltenos es reversible y que los asfaltenos se encuentran en equilibrio a nivel molecular y en condiciones de solubilidad en la fase líquida hasta que las alteraciones en las variables termodinámicas macroscópicas hacen que este equilibrio se rompa y el sistema busque otro estado de equilibrio después del cual pueden coexistir simultáneamente varias fases: gas, líquida y sólida. <sup>[9]</sup>

Fussell propuso un modelo analítico basado en ecuaciones de estado en el cual considera a los asfaltenos como una fase líquida pesada y calcula el equilibrio vapor-líquido, líquido-líquido. Hirschberg propone un modelo en el cual los asfaltenos son considerados moléculas poliméricas monodispersas y aplica la teoría de Flory-Huggins para descubrir el comportamiento molecular de los asfaltenos, supone que el equilibrio se establece entre dos fases líquidas una de las cuales es



## CAPITULO II.- MARCO TEORICO

asfáltenos y calcula la solubilidad de esta fase asfálticas en el resto del crudo, el cual es considerado como el solvente. Kawanaka, Mansoori realizan una mejora al modelo de Hirschbergt considerando a los asfáltenos como moléculas polidispersos, ósea que los asfáltenos son una familia que ocupan un espectro ancho de pesos moleculares, y que en la fase agregada se encuentran como solido, utilizan la teoría de polímeros polidispersos de Scott y Magat , para calcular el equilibrio solido-solido. La principal crítica en contra de estos modelos es que el resto de los componentes de la mezcla de hidrocarburos no coexisten ni interactúan con los asfáltenos en la fase solida. <sup>[9]</sup>



**Figura 2. 10 Agregación y precipitación de asfáltenos. (A) Asfáltenos en estado coloidal peptizados por las resinas. (B) Por modificaciones fisicoquímicas las resinas comienzan a abandonar al asfálteno. (C) Agregación de asfáltenos. (D) Precipitación de los asfáltenos. <sup>[9]</sup>**



## CAPITULO II.- MARCO TEORICO

### 2.4.3 Modelo termodinámico coloidal

En el modelo coloidal de los asfáltenos se encuentra en la fase líquida debido a que las resinas, componentes hidrocarburos de alto peso molecular con propiedades peptizantes, no permiten que los asfáltenos se agreguen a menos que las condiciones iniciales varíen y las resinas se mueven desde la fase asfáltica hacia la fase con la cual se encontraban inicialmente en equilibrio, que está representada por el resto de la mezcla de hidrocarburos. Este modelo describe el estado de equilibrio en base a la teoría termodinámica molecular aplicada a las resinas para las cuales el equilibrio de fases se establece en función de la distribución de las resinas entre las fases asfálticas y la restante, en el cual se encuentran los otros componentes de la mezcla, para su cálculo utiliza la teoría de los polímeros monodispersos de Flory-Huggins. <sup>[9]</sup>

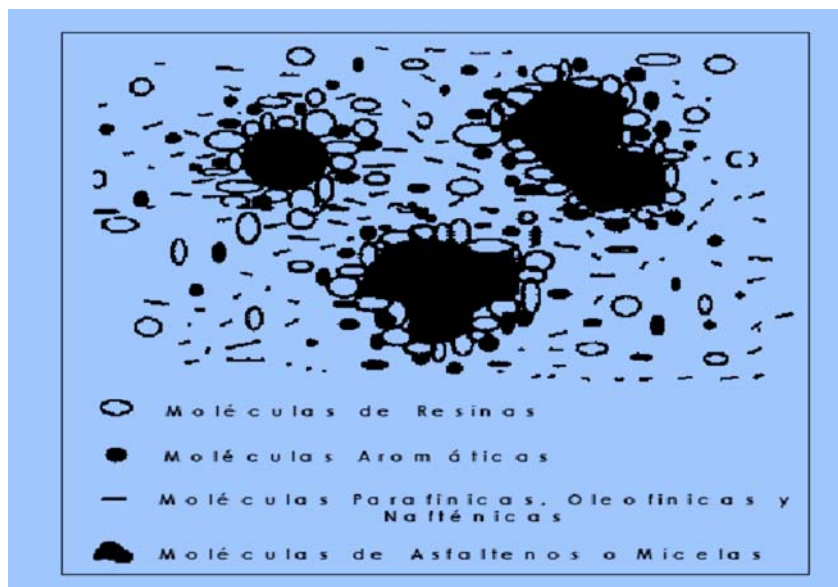


Figura 2. 11 Representación del Modelo Termodinámico Coloidal. <sup>[9]</sup>



## CAPITULO II.- MARCO TEORICO

### 2.4.4 Propiedades de los asfáltenos

En la tabla 2.1 se presentan algunas de las propiedades y características de los asfáltenos que los diferencian del resto de las fracciones que componen a los crudos. [10]

**Tabla 2.1 Propiedades y características de los asfáltenos (modificado de Acevedo et al., 1982). [10]**

Propiedades	Características
Insolubles	n-heptano y n-pentano
Solubles	Benceno, tolueno y THF
Polidispersidad	Mw Mn
De naturaleza coloidal	Polidispersos
Tamaño promedio en microestructura	5-40 nm
Tamaño promedio en macroestructura	40-1000 nm
Grado de asociación molecular	Depende del solvente, temperatura y concentración de asfáltenos
Peso molecular	Alto
Carácter aromático	Alto
Carácter polarizable	Alto
Tipo de interacciones comunes	Van der Waals
Formación de agregados	En solventes de bajo peso molecular

### 2.5 Solubilidad de los Asfáltenos:

Los asfáltenos son solubles en solventes aromáticos como benceno, tolueno o xileno y son insolubles en parafinas lineales como n-pentano, n-hexano y n-heptano, los cuales son considerados como los agentes precipitantes de los mismos. La cantidad



## **CAPITULO II.- MARCO TEORICO**

de precipitado que se obtiene con cada uno de los agentes precipitantes difiere. Lo que normalmente sucede es que se obtendrían mayores depósitos con n-heptano en vez de n-heptano. <sup>[11]</sup>

Es decir, el porcentaje de asfalteno que puede ser precipitado esta relacionado con el tipo de solvente utilizado para su precipitación. Por medio de experimentos se ha determinado que el uso de parafinas de cadena lineal y ramificada u olefinas terminales causan importantes variaciones en el porcentaje de asfáltenos obtenidos (mayor al 15%). <sup>[11]</sup>

También se ha determinado que las cicloparafinas tienen un efecto muy marcado sobre el asfalteno precipitado y los resultados que se obtienen son distintos a los de cualquier otro solvente hidrocarburo no aromático. Ejemplo de esto que cuando usamos ciclopentano, ciclohexano o sus metil-derivados como precipitantes, solo cerca del 1% del bitumen permanece insoluble. Esto hace que el poder de solvente en estos hidrocarburos entre en el rango de poder de solvencia de los aromáticos. <sup>[11]</sup>

### **❖ Factores que afectan la solubilidad de los asfáltenos.**

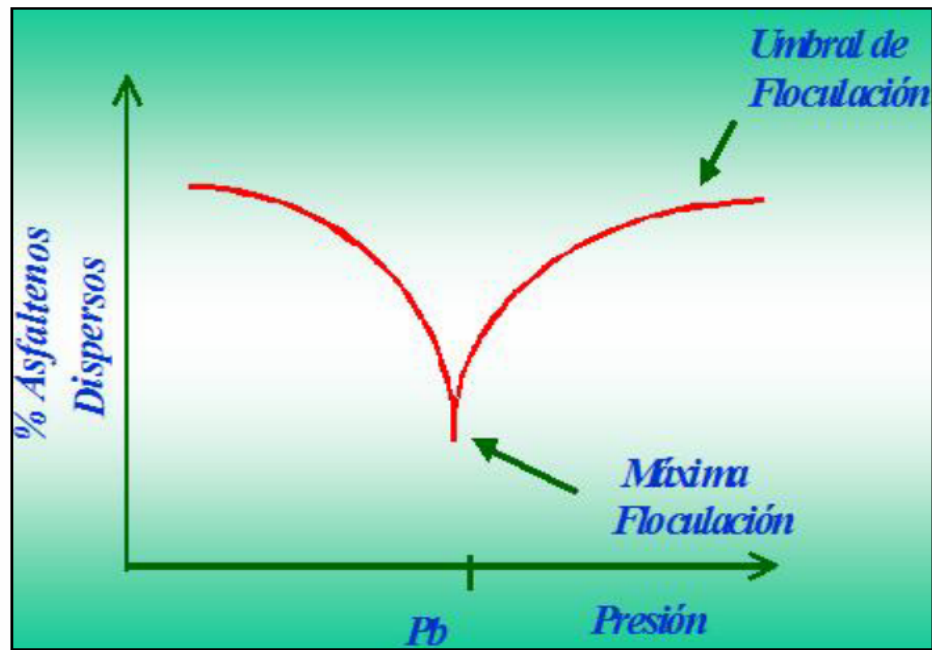
#### **Efecto de la presión**

Bajo condiciones isotérmicas, la disminución de la presión del crudo se asocia con la disminución de la densidad del fluido y la solubilidad. La separación promedio entre moléculas de la fase líquida y las micelas de resina asfálteno es mayor en bajas densidades, al disminuir la presión y la densidad algunas de resina asfálteno se agregan formando grandes cúmulos que pueden llegar a precipitar. A altas presiones los asfáltenos se hallan disueltos en el crudo, pero a medida que la presión va descendiendo, se forman flóculos de asfáltenos, ocasionando problemas bastantes serios en la explotación de un yacimiento. <sup>[12]</sup>



## CAPITULO II.- MARCO TEORICO

En 1984, Hirschberg y colaboradores desarrollaron un modelo termodinámico bajo condiciones de equilibrio, mediante el cual se puede determinar el comportamiento de los asfáltenos con la presión a temperatura constante. Y el cual se muestra en la **Figura 2.12**.



**Figura 2. 12 Efecto de la presión sobre la floculación y/o precipitación de asfáltenos.** <sup>[10]</sup>

El perfil de la curva generalmente es el mismo para cualquier tipo de crudo asfálténico y se conoce como curva de dispersión o gaviota, y la misma es construida a partir de estudios de laboratorio, en celdas destinadas para tal fin. Esta curva permite establecer las siguientes afirmaciones: Inicialmente la cantidad de asfáltenos solubles es máxima cuando la presión, de la celda que simula el yacimiento, está por encima del punto de burbujeo ( $P_b$ ) y se aproxima a su equilibrio natural y original en el yacimiento. <sup>[12]</sup>





## **CAPITULO II.- MARCO TEORICO**

A medida que la presión disminuye, ocurre lo mismo con la solubilidad de los asfáltenos como consecuencia de la expansión de los componentes livianos del crudo, los cuales alteran el equilibrio original de la solución. La solubilidad de los asfáltenos en el crudo tiene un valor mínimo en la presión de burbuja, ya que se producen cambios en la composición del crudo. <sup>[12]</sup>

Por debajo del punto de burbujeo, aparece una capa de gas libre que constituyen los componentes más livianos, los cuales son los causantes directos de la precipitación; por lo que si la presión llegara hasta este punto, a nivel de la celda de laboratorio, el crudo es capaz de redissolver en su seno cierta cantidad del asfálteno que floculó, es decir, el proceso de floculación se revierte y parte del asfálteno precipitado es redissuelto por el crudo. <sup>[12]</sup>

### **Con respecto a la presión cabe destacar:**

- El gas y los asfáltenos compiten por la solvencia en aceite.
- A menor cantidad de gas en solución en el aceite mayor estabilidad de los asfáltenos. Así a la  $P_b$  es la presión donde el asfálteno es menos estable y tiende a flocularse y posteriormente a precipitarse.
- A  $P > P_b$  la solubilidad de los asfáltenos en el aceite es máximo. A medida que se acerca a  $P_b$  disminuye la solubilidad y se inicia la floculación de los mismos. Los componentes livianos del aceite se expanden alterando el equilibrio original.
- A  $P < P_b$  la cantidad de gas en solución disminuye y la solubilidad de los asfáltenos en el aceite aumenta disminuyendo la floculación. <sup>[13]</sup> Ver Figura 2.12.



## CAPITULO II.- MARCO TEORICO

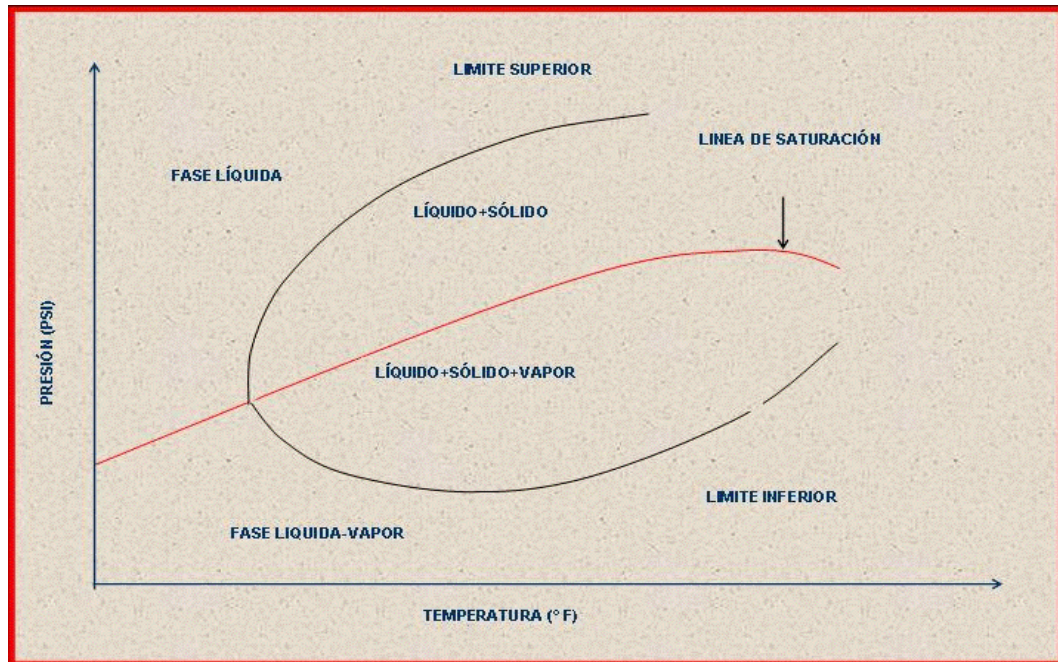


Figura 2. 13 Envoltorio de fases precipitación de asfaltenos. <sup>[13]</sup>

### Efecto de la temperatura

Cuando la temperatura del crudo disminuye el poder de solubilización de los componentes del petróleo, sin considerar a los asfaltenos disminuye. Entonces algunas micelas resina asfalteno se desestabilizan y se agregan entre ellas formando grandes cúmulos. <sup>[12]</sup>

Las situaciones más importantes generadas por los cambios en la temperatura son:

- Efectos de enfriamiento producido por el gas en expansión a través de un orificio o restricción.
- Enfriamiento resultante de la expansión del gas que obliga al petróleo a que atraviese la formación hasta el pozo y lo sube hasta la superficie.



## **CAPITULO II.- MARCO TEORICO**

- Enfriamiento producido por la pérdida de calor, irradiado a las formaciones circundantes, por el petróleo y el gas a medida que fluyen desde el fondo del pozo hasta la superficie.
- Enfriamiento producido por la liberación de gases disueltos de la solución.
- Cambios en la temperatura producidos por intrusión de agua.
- Cambios en la temperatura resultantes de la evaporación de los constituyentes más livianos. <sup>[12]</sup>

El efecto de la temperatura no sigue un patrón definido; por ejemplo a bajas temperaturas los asfáltenos tienden a flocular y depositarse por ser los componentes más pesados dentro del crudo y porque las parafinas lineales presentes, al no poder evaporarse se ponen en contacto con ello; pero un aumento en la temperatura también puede causar una disminución considerable de la estabilidad de los asfáltenos, debido a la reducción de la viscosidad por parte de las resinas, lo que origina que las partículas de asfáltenos tiendan a acercarse por su carácter polar, creándose partículas de mayor tamaño que eventualmente al estar en un medio menos viscoso se depositaran. <sup>[12]</sup>

En ciertos crudos, un aumento de la temperatura parece favorecer la dispersión de asfáltenos, mientras que en otros, ocurre una disminución de la solubilidad. Por lo tanto, no se puede generalizar sobre el efecto de la temperatura en la floculación de asfáltenos. <sup>[12]</sup>

### **Con respecto a la Temperatura cabe destacar:**

La disminución de la temperatura reduce las distancias intermoleculares y aumenta las fuerzas de atracción entre las moléculas de los asfáltenos, alterando el equilibrio entre resinas y asfáltenos, y produciendo floculación y precipitación de estos. <sup>[13]</sup>



## CAPITULO II.- MARCO TEORICO

### Disminución de temperatura ocurre:

- Al fluir el aceite desde el fondo a la cabeza del pozo.
- Por expansión del aceite a través del estrangulador.
- Por expansión del gas al liberarse del aceite.
- En procesos de inyección de un fluido frio (agua y/o gas).<sup>[13]</sup>

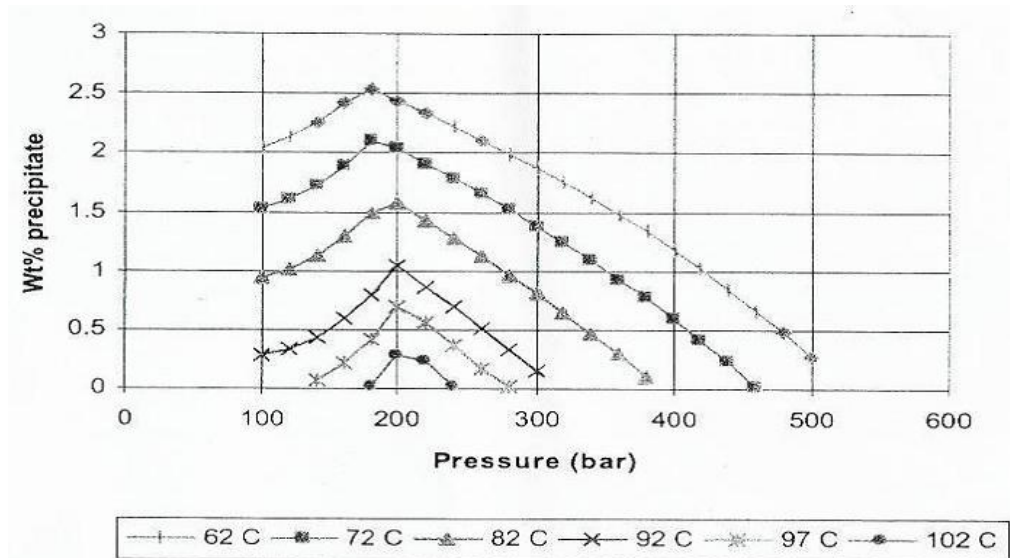


Figura 2. 13 Efecto de la presión y temperatura sobre la precipitación de asfaltenos.<sup>[13]</sup>



## CAPITULO II.- MARCO TEORICO

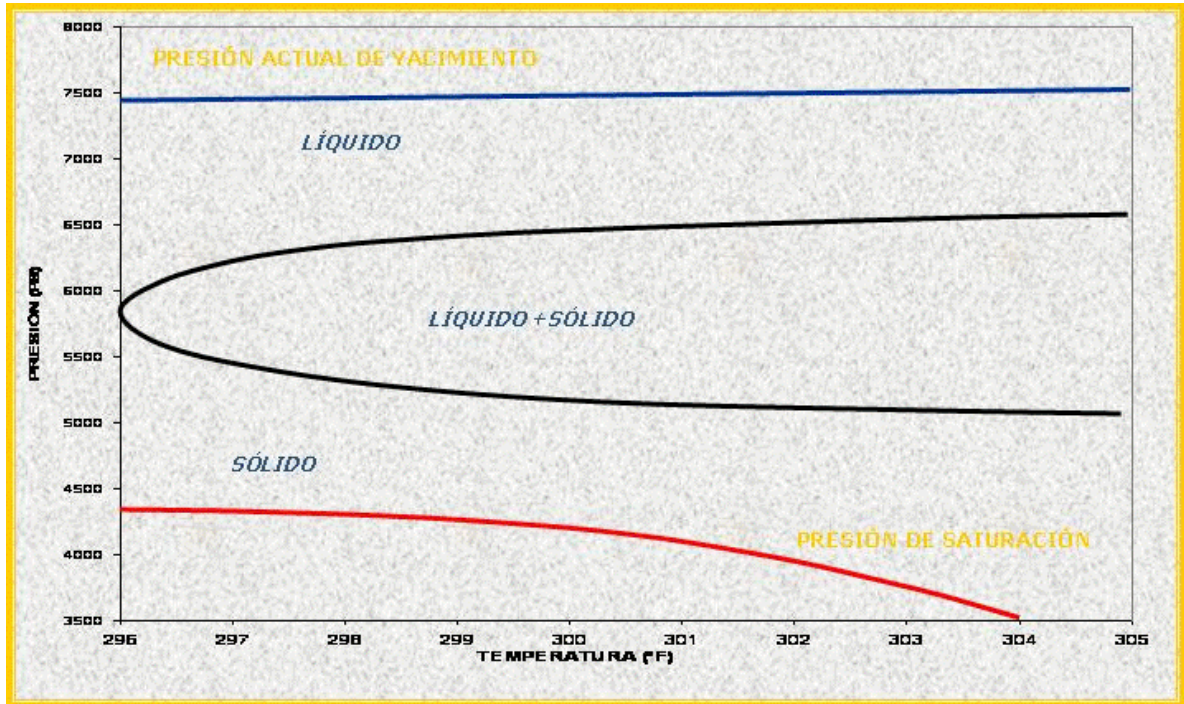


Figura 2. 14 Condiciones de presión y temperatura Campo Carito- Mulata, Venezuela.<sup>[13]</sup>

### Composición del aceite

Los asfáltenos en los aceites pesados son mas estables que en los livianos y medianos debido al alto contenido de resinas e hidrocarburos aromáticos de los primeros. La alta viscosidad de los aceites pesados ayuda a estabilizar sus asfáltenos.<sup>[13]</sup>

### Efectos electrocinéticos

- Dependiendo de la composición, los asfáltenos tienen cargas positivas y/o negativas.
- Debido a la polaridad de los asfáltenos (las resinas son neutras), los efectos eléctricos juegan un papel importante en la deposición de los asfáltenos.





## **CAPITULO II.- MARCO TEORICO**

- Las altas velocidades en el medio poroso (cercano a los pozos), tuberías, estranguladores y bombas generan cargas electro cinéticas que disminuyen la solubilidad de los asfáltenos en los aceites y pueden inducir floculación. <sup>[13]</sup>

### **Solidos suspendidos en el aceite.**

- Finos de arcilla y cuarzo, limaduras de metales, sedimentos, etc, favorecen la precipitación de los asfáltenos que pueden servir de “sitios de nucleación) que promueven la adhesión de partículas de asfáltenos formándose grandes cadenas de partículas que tienden a precipitarse.
- Igualmente las rugosidades internas de las tuberías presentan “sitios de nucleación”. <sup>[13]</sup>

### **Inyección de fluidos en procesos de RMA.**

- La inyección de fluidos en procesos de recuperación mejorada de aceite (RMA) como propano, CO<sub>2</sub>, gas natural y en menor escala N<sub>2</sub> disminuye la solubilidad del asfalteno en el aceite y genera su floculación.
- Este problema es mayor cuando se inyecta propano y CO<sub>2</sub>.
- Se ha comprobado experimentalmente (SPE Res. Eng. Feb. 1991) que cuando se pone en contacto aceite (°API 20) con CO<sub>2</sub> ocurre precipitación de material orgánico y otras fracciones pesadas.
- Mezcla de aceites con líquidos de baja tensión interfacial ( 24 dinas/cm) como pentano, hexano, nafta/ gasolina o aceites livianos precipita asfáltenos debido a la solubilización de las resinas. <sup>[13]</sup>



## **CAPITULO II.- MARCO TEORICO**

### **Mezcla con ácidos.**

La mezcla de aceites asfálticos con ácidos fuertes (HCL o HF) y aire produce oxidación de los asfáltenos generando agregados moleculares y precipitación de los asfáltenos.

Apreciables cantidades de asfáltenos fueron precipitados de aceites del campo Mata Acema, Venezuela (19-23°API) al ponerse en contacto los aceites con ácidos clorhídricos al 5- 15% de concentración.<sup>[13]</sup>

### **Entrampamiento Mecánico.**

El entrampamiento mecánico puede ser considerado como un efecto producido por la deposición dinámica de los asfáltenos sobre la roca, debido al flujo o arrastre de los mismos sobre el medio poroso. Las partículas de asfáltenos precipitados son partículas finas que pueden formar agregados, los cuales crecen lo suficiente como para ser retenidos en las gargantas de los poros, causando lo que se conoce como entrampamiento mecánico de las mismas.<sup>[14]</sup>

Un modelo empírico usado frecuentemente para modelar este mecanismo, es el desarrollado por Gruesbeck y col (citado en Barrios A y col.,<sup>[14]</sup>). En este modelo, existen dos canales paralelos de flujo: uno que posee poros relativamente pequeños de manera que los sólidos finos depositados pueden taponar el canal y otro de mayor tamaño el cual a pesar de ocurrir deposición no se produce taponamiento.<sup>[14]</sup>

La distribución de los canales taponables y no taponables, va a depender de la distribución del tamaño de las partículas de asfáltenos y de las gargantas de poros.<sup>[14]</sup>

### **2.6 Ecuaciones de estado**

Son ecuaciones matemáticas que relacionan la presión con temperatura y volumen de un componente puro o de una mezcla. Las ecuaciones de estado más usadas en la ingeniería de petróleo son las cúbicas en volumen, ya que son computacionalmente eficientes y hacen un excelente trabajo en predecir el comportamiento de fases de los



## CAPITULO II.- MARCO TEORICO

fluidos de yacimiento en un amplio rango de presión y temperatura. Las ecuaciones de estado (EDE) constituyen un método sencillo, confiable y preciso que permite la predicción de las propiedades de los fluidos y del comportamiento de fases. Esto es de suma importancia en el desarrollo de simuladores numéricos de yacimientos y de procesos de separación en los que ocurren cambios bruscos de composición de las fases, como los cambios que ocurren en las regiones retrógradas cerca del punto crítico. <sup>[15]</sup>

### 2.6.1 Ecuación de estado de Peng y Robinson (EDE-PR).

La ecuación fue propuesta por Ding-Yu Peng y Donald Robinson en 1976. Esta se deduce a partir de ecuaciones de estado semiempíricas, en las que generalmente expresan la presión como la suma de dos términos, una presión de repulsión  $P_r$  y una presión de atracción  $P_a$  como sigue:

$$P = P_r + P_a \quad (2.1)$$

Por otra parte, la ecuación de Van der Waals (1873), Redlich y Kwong (1949), y Soave (1972) son ejemplos y todas tienen la presión de repulsión expresada por la ecuación de Van der Waals según:

$$P_r = \frac{R \cdot T}{V_m - b} \quad (2.2)$$

Como la presión de atracción puede ser expresada mediante:

$$P_a = -\frac{a}{g(V_m)} \quad (2.3)$$

Donde  $g(V_m)$  es función del volumen molar  $V_m$  y la constante  $b$  la cual está relacionada con el tamaño de las esferas utilizadas por van der Waals en su





## CAPITULO II.- MARCO TEORICO

experimento. El parámetro **a** puede ser considerado como una medida de las fuerzas de atracción molecular.

Si se aplica la ecuación 2.1 en el punto crítico, la primera y segunda derivada de la presión con respecto al volumen desaparecen, entonces se puede obtener expresiones para **a** y **b** en el punto crítico como función de las propiedades críticas.

Mientras **b** es usualmente tratado como independiente de la temperatura, **a** es sólo constante en la ecuación de van der Waals. Un estudio de la ecuaciones semiempíricas con la forma de la ecuación 2.1, indica que eligiendo una función adecuada para **g(V<sub>m</sub>)** en la ecuación 2.3, la predicción puede ser aproximada a un valor más realista. <sup>[15,16]</sup>

En base a esto, Peng y Robinson propusieron la siguiente ecuación:

$$P = \frac{R \cdot T}{V_m - b} - \frac{a(T)}{V_m (V_m + b) + b(V_m - b)} \quad (2.4)$$

**En donde:**

**P:** Presión absoluta. [bar]

**V<sub>M</sub>:** Volumen molar. [cm<sup>3</sup>/mol]

**R:** Constante universal de los gases. [bar.cm<sup>3</sup>/K.mol]

**a(T) :** Parámetro relacionado con las fuerzas de atracción molecular. [bar.cm<sup>3</sup>/mol]

**b:** Constante relacionada con el tamaño de las esferas. [cm<sup>3</sup>/mol]

**T:** Temperatura absoluta. [K]



## CAPITULO II.- MARCO TEORICO

### 2.6.2 Fugacidad y coeficiente de fugacidad

La fugacidad es una medida de la tendencia de un componente a escapar de la fase gaseosa a la fase líquida y viceversa. El término fugacidad fue introducido por Lewis en 1923 para representar una “presión corregida” de un componente existiendo en un estado no ideal.

Cuando la fugacidad de cada componente en la fase vapor ( $f_i^V$ ) se hace igual a la del mismo componente en la fase líquida ( $f_i^L$ ) no ocurre transferencia neta de masa entre las fases, y por tanto se ha alcanzado equilibrio termodinámico. Este equilibrio puede ser expresado matemáticamente por:

$$f_i^V = f_i^L \quad (2.5)$$

Existen dos métodos termodinámicos para determinar las fugacidades:

(a) Aplicando una ecuación de estado (ejemplo la EDE-PR) a ambas fases para calcular  $f_i^V$  y  $f_i^L$ .

(b) Aplicando una ecuación de estado (PR, RK, RKS, etc.) a la fase gaseosa para determinar el coeficiente de fugacidad del componente en esa fase y un modelo de soluciones regulares (Hildebrand, Wilson, etc.) para calcular el coeficiente de actividad del componente  $i$  en la fase líquida, con el cual se puede calcular el coeficiente de fugacidad del mismo componente. <sup>[15]</sup>

### 2.6.3 Ecuaciones de estado cúbicas

Las ecuaciones de estado cúbicas son ecuaciones, que se han ampliado términos de volumen elevado a la primera, segunda y tercera potencia. Lo más comúnmente encontrado es el equilibrio de fases cálculos, como los equilibrios líquido-vapor, sólo suponen dos fases para que las ecuaciones cúbicas sean adecuadas. Las ecuaciones de tercer grado tienen la ventaja de que los tres valores de volumen pueden obtenerse analíticamente sin necesidad de un procedimiento de solución iterativa. <sup>[16]</sup>



## CAPITULO II.- MARCO TEORICO

Cinco ejemplos de las ecuaciones cúbicas de Estado basado en la ecuación de van der Waals se enumeran en la Tabla 2.2.

Reference	Equations of state	Eq.
Redlich-Kwong (1949)	$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)T^{0.5}}$	(3.4)
Soave-Redlich-Kwong (1972)	$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)}$	(3.5)
Peng-Robinson (1976)	$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)+b(V-b)}$	(3.6)
Stryjek-Vera-Peng-Robinson (1986)	$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(\theta, T)}{V(V+b)+b(V-b)}$	(3.7)
Patel-Teja (1982)	$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)+c(V-b)}$	(3.8)

Peng y Robinson (1976) redefinió una T (a) como:

$$a(T) = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \left\{ 1 + k \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^{0.5} \right] \right\}^2 \quad (2.14)$$

$$k = 0.37464 + 1.5422 \omega - 0.26922 \omega^2 \quad (2.15)$$

$$b = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (2.16)$$

La ecuación de Peng y Robinson de Estado se propuso como la ecuación. (2,6), que mejora ligeramente la predicción de los volúmenes de líquidos y predice un factor de compresibilidad crítico de  $Z_c = 0.307$  (el factor de compresibilidad crítico



## **CAPITULO II.- MARCO TEORICO**

de la ecuación de Redlich-Kwong es 0,333, y que van der Waals es 0,375). Peng y Robinson (1977) dio ejemplos de la utilización de la Peng-Robinson ecuación para predecir la presión de vapor y el comportamiento volumétrico de los componentes puros y mezclas binarias. En general, la ecuación. (2,6) prestados, así como o mejor que la ecuación. (2,5). Han et al. (1988) informó de que la ecuación de Peng-Robinson de Estado fue superior para predecir vapor liquido equilibrio en el hidrógeno y el nitrógeno que contienen mezclas. Harstad et al. (1997) mostró que la ecuación de Peng-Robinson de Estado puede ser utilizado para obtener una relativamente correlación precisa, y eficiente computacionalmente no iterativo de alta presión del líquido mezclas utilizadas en las turbinas de gas y motores de cohetes. <sup>[16]</sup>

Los resultados mostró que la ecuación de Peng-Robinson, de estado con dos binario independiente de la temperatura parámetros fue capaz de representar los datos experimentales sobre la temperatura de todo el gama con una desviación media relativa dentro de 6%. <sup>[16]</sup>

### **2.7 Equilibrio**

Un sistema en equilibrio es aquel que existe bajo condiciones tales que no haya ninguna tendencia para que presente un cambio de estado. Puesto que cualquier tendencia hacia el cambio esta provocada por una fuerza impulsora de cualquier clase, la ausencia de tal tendencia también indica la ausencia de cualquier fuerza impulsora. De aquí que un sistema en equilibrio pueda describirse como aquel donde las fuerzas tienen un balance exacto. La presencia o no de un cambio en un sistema que no esta en equilibrio depende de la resistencia y de la fuerza impulsora. Muchos sistemas experimentan cambios no medibles, incluso bajo influencia de fuerzas impulsoras grandes, debido a una resistencia muy grande. <sup>[17]</sup>



## **CAPITULO II.- MARCO TEORICO**

### **2.7.1 Diagrama de fases**

Los equilibrios entre fases pueden corresponder a los más variados tipos de sistemas heterogéneos: un líquido en equilibrio con su vapor, una solución saturada en equilibrio con el soluto en exceso, dos líquidos parcialmente solubles el uno en el otro, dos sólidos totalmente solubles en equilibrio con su fase fundida, dos sólidos parcialmente solubles en equilibrio con un compuesto formado entre ellos, etc. El objetivo es describir completamente el sistema. El comportamiento de estos sistemas en equilibrio se estudia por medio de gráficos que se conocen como diagramas de fase: se obtienen graficando en función de variables como presión, temperatura y composición y el sistema en equilibrio queda definido para cada punto (los gráficos de cambio de estado físico ó de presión de vapor de una solución de dos líquidos son ejemplos de diagramas de fases).

La mayoría de los diagramas de fase han sido construidos según condiciones de equilibrio (condiciones de enfriamiento lento), siendo utilizadas por ingenieros y científicos para entender y predecir muchos aspectos del comportamiento de materiales. <sup>[17]</sup>

A partir de los diagramas de fase se puede obtener información como:

- 1.- Conocer que fases están presentes a diferentes composiciones y temperaturas bajo condiciones de enfriamiento lento (equilibrio).
- 2.- Averiguar la solubilidad, en el estado sólido y en el equilibrio, de un elemento (o Compuesto) en otro.
- 3.- Determinar la temperatura en la cual una aleación enfriada bajo condiciones de equilibrio comienza a solidificar y la temperatura a la cual ocurre la solidificación.
- 4.- Conocer la temperatura a la cual comienzan a fundirse diferentes fases. <sup>[17]</sup>



## CAPITULO II.- MARCO TEORICO

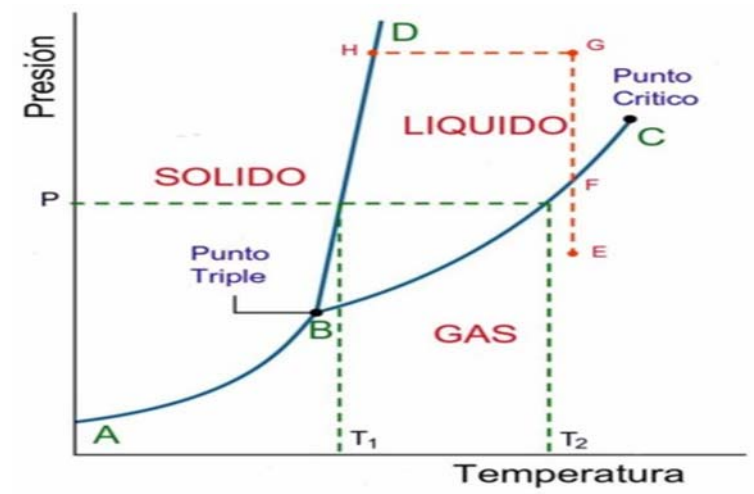


Figura 2.15 Diagrama de fases. <sup>[17]</sup>

En el diagrama de la figura las líneas AB, BD y BC corresponden a valores (P,T) en las que coexisten dos fases:

- En AB coexisten en equilibrio sólido y gas. La curva AB es la **curva de presión de vapor del sólido**.
- En BD coexisten en equilibrio sólido y líquido.
- En BC coexisten en equilibrio líquido y gas. <sup>[17]</sup>

El punto B marca los valores de P y T en los que coexisten tres fases, sólido, líquido y gas, y se denomina **Punto Triple**. Este punto, que indica la temperatura mínima a la que el líquido puede existir, es característico de cada sustancia, y puede emplearse como referencia para calibrar termómetros.

El punto C indica el valor máximo ( $P_C, T_C$ ) en el que pueden coexistir en equilibrio dos fases, y se denomina **Punto Crítico**. Representa la temperatura máxima a la cual se puede licuar el gas simplemente aumentando la presión. Fluidos con T y P mayores que  $T_C$  y  $P_C$  se denominan fluidos supercríticos. <sup>[17]</sup>



## CAPITULO II.- MARCO TEORICO

### Equilibrio líquido vapor

La presión de vapor es la presión de la fase gaseosa o vapor de un sólido o un líquido sobre la fase líquida, para una temperatura determinada, en la que la fase líquida y el vapor se encuentra en equilibrio dinámico; su valor es independiente de las cantidades de líquido y vapor presentes mientras existan ambas. Este fenómeno también lo presentan los sólidos; cuando un sólido pasa al estado gaseoso sin pasar por el estado líquido (proceso denominado sublimación o el proceso inverso llamado depositación o sublimación inversa) también hablamos de presión de vapor. En la situación de equilibrio, las fases reciben la denominación de líquido saturado y vapor saturado. Esta propiedad posee una relación directamente proporcional con las fuerzas de atracción intermoleculares, debido a que cuanto mayor sea el módulo de las mismas, mayor deberá ser la cantidad de energía entregada (ya sea en forma de calor u otra manifestación) para vencerlas y producir el cambio de estado.<sup>[17]</sup>

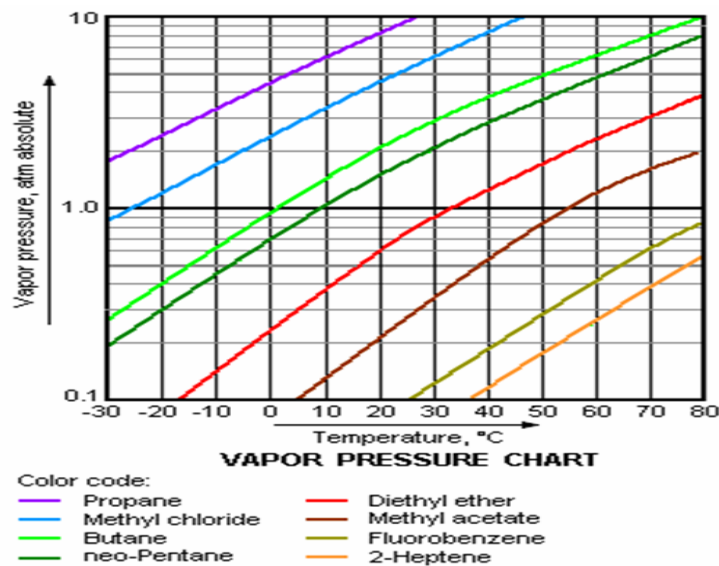


Figura 2.16 Equilibrio líquido-Vapor. <sup>[17]</sup>



## CAPITULO II.- MARCO TEORICO

### Equilibrio sólido líquido

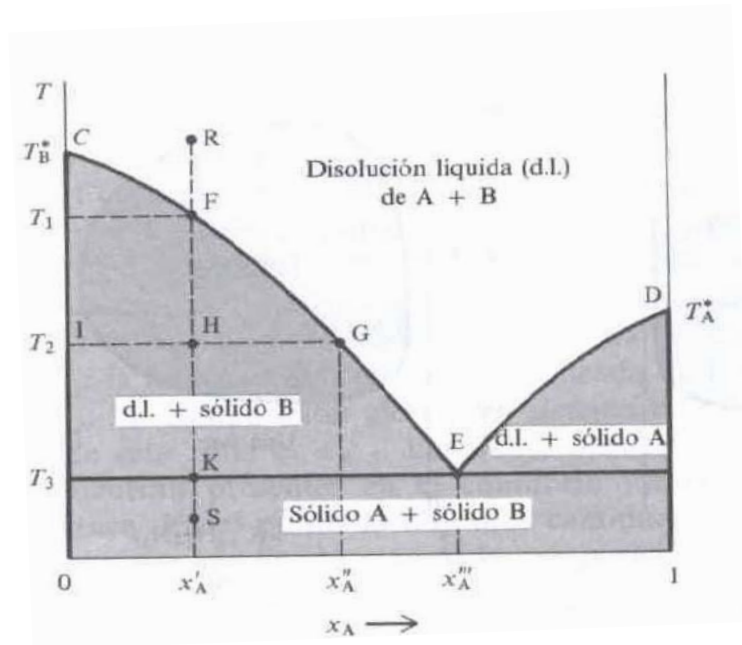


Figura 2.17 Equilibrio líquido-Sólido.





## **CAPITULO III.- METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN**

### **3.1. Identificar las variables que afectan la precipitación de los asfáltenos de un yacimiento en el oriente del país.**

La precipitación de asfáltenos ocurre cuando se produce una desestabilización o alteración de las fuerzas que contribuyen a mantener a estas moléculas suspendidas o disueltas en la fase oleica. Sin embargo, la existencia de la precipitación no determina la ocurrencia de la depositación, ya que pueden ser vistas como etapas diferentes. A continuación se presenta una descripción de las diferentes etapas que experimentan las partículas de asfáltenos una vez que ocurre la desestabilización de éstas en el crudo.

**(a) Etapa I.** Floculación. Cuando se produce la desestabilización inicial de los asfáltenos estos se separan formando pequeños flóculos o partículas sólidas, las cuales se mantienen suspendidas dentro de la matriz del crudo sin causar algún tipo de inconveniente para la producción del mismo.

**(b) Etapa II.** Agregación. A medida que aumenta la acción del agente o factor precipitante, la cantidad de flóculos formados es mayor y ocurre un fenómeno de agregación en el que varios flóculos se unen para formar una partícula más grande, llamada agregado. Estos agregados dependiendo del tamaño que posean y su densidad, pueden permanecer suspendidos en la fase de crudo y ser arrastrados, si la velocidad de flujo es suficientemente alta, sin causar mayores inconvenientes durante la producción del yacimiento.

**(c) Etapa III.** Precipitación. Una vez formados los agregados, si estos son muy grandes o su densidad es lo suficientemente alta como para evitar que los mismos permanezcan suspendidos en la fase oleica, ellos tienden a precipitar.

**(d) Etapa IV.** Depositación. Cuando la precipitación ocurre dentro del medio poroso se dice que existe una deposición de sólidos en la roca. Esta última etapa origina



## CAPITULO III.- METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN

problemas durante la producción de crudo en un yacimiento ya que se producen cambios en la mojabilidad de la roca debido a la adsorción de los asfáltenos en la superficie de ésta y origina una obstrucción de los poros causando una reducción en la permeabilidad y la porosidad del yacimiento.

### Datos de los pozos

#### Pozo 1. (Temperatura 270°F)

Se tomaron 8 muestras de 500 cc. c/u y 2 de 300 cc. con el pozo fluyendo a través de un reductor de ¼” y con 4700 lpcm en el cabezal. Las muestras se cerraron a 5000 lpcm y temperatura ambiente.

130 litros de crudo muerto fueron obtenidos en el cabezal del pozo después del reductor (1/4”).

Se dispone de los siguientes datos para realizar el modelaje:

**Tabla 3.1. Composición de los fluidos del yacimiento, Pozo 1.**

Componente	Fl. Total % Molar
Nitrógeno	0,070
Dióxido de Carbono	3,780
Metano	44,480
Etano	7,320
Propano	6,400
i-Butano	1,410
n-Butano	3,050



## CAPITULO III.- METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN

Tabla 3.1. Composición de los fluidos del yacimiento, Pozo 1. (Continuación)

i-Pentano	1,470
n-Pentano	1,570
Hexano	3,510
Heptano	0,630
Octano	0,430
Nonato	0,540
Decanos +	25,340
<b>Total</b>	100,000
% Molar	100,000
Peso Molecular	98,41
<b>Propiedades de Decanos +</b>	
Grav. Especifica a 60°F	0,910
Peso Molecular	295,622
<b>Propiedades del fluido total</b>	
Peso Molecular	98,41
Relación gas-petróleo (PCN/BN)	1017,3
Grav. Especifica. del gas a 60°F	0,9395
Grav. API del petróleo de tanque a 60 ° F	27,30
<b>Condiciones de Separación</b>	
Presión (lpca)	12,8
Temperatura (°F)	70

### Pozo 2

Se tomaron muestras de ½ litro y 2 de 1 litro con el pozo fluyendo a través de un reductor a ¼” y con 6500 lpcm en el cabezal. la presión de burbujeo se estimaba en 6500 lpcm y las muestras se cerraron a 6500 lpcm y temperatura ambiente.

130 litros de crudo muerto en el cabezal del pozo después del reductor de ¼”.

Se dispone de los siguientes datos para realizar el modelaje:



## CAPITULO III.- METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN

Tabla 3.2. Composición de los fluidos del yacimiento, Pozo 2.

Componente	Gas % molar	Líquido % Molar	Fl. Total % Molar
Nitrógeno	0,100	0,000	0,080
Dióxido de Carbono	5,914	0,060	4,920
Metano	73,663	0,270	61,260
Etano	9,068	0,260	7,580
Propano	5,358	0,640	4,560
i-Butano	1,193	0,360	1,050
n-Butano	2,052	0,850	1,850
i-Pentano	0,879	0,860	0,880
n-Pentano	0,792	1,000	0,830
Hexano	0,821	2,920	1,180
Heptano	0,144	1,340	0,350
Octano	0,008	0,080	0,020
Nonano	0,005	0,110	0,020
Decanos +	0,003	91,250	15,420
<b>Total</b>	100,000	100,000	100,000
% Molar	83,090	16,910	100,000
Peso Molecular	23,50	258,20	63,18
<b>Propiedades de Decanos +</b>			
Grav. Especifica a 60°F	0,741	0,895	0,895
Peso Molecular	156,313	275,776	275,756
<b>Propiedades del fluido total</b>			
Peso Molecular			63,18
Relación gas-petróleo (PCN/BN)			2234,2
Grav. Especifica. del gas a 60°F			0,8114
Grav. API del petróleo de tanque a 60 ° F			28,3
<b>Condiciones de Separación</b>			
Presión (lpca)			12,8
Temperatura (°F)			70

### Pozo 3

Se tomaron 2 muestras de 700 cc. c/u, en el cabezal, con el pozo fluyendo a través de reductor de 3/16". La presión de cabezal para el momento del muestreo fue de 5300



## CAPITULO III.- METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN

lpcm y 215 °F de temperatura. Los cilindros se cerraron a 6000 lpcm y temperatura ambiente.

Se tomaron 4 muestras de 500 cc c/u a la profundidad de 13500 utilizando la herramienta especial SRS de la compañía Oil Phase, la cual permite preservar las muestras bajo presión. Las muestras se transfirieron a cilindros de alta presión a 10000 lpcm y 300 °F, y se cerraron a 10000 lpcm y temperatura ambiente para ser remitidas al INTEVEP, S.A.

Se dispone de los siguientes datos para realizar el modelaje:

**Tabla 3.3. Composición de los fluidos del yacimiento, Pozo 3.**

Componente	Gas % molar	Liquido % Molar	Fl. Total % Molar
Nitrógeno	0,100	0,000	0,080
Dióxido de Carbono	5,682	0,060	4,390
Metano	81,279	0,300	62,650
Etano	6,294	0,180	4,890
Propano	3,529	0,420	2,810
i-Butano	0,683	0,200	0,570
n-Butano	1,048	0,430	0,910
i-Pentano	0,327	0,320	0,330
n-Pentano	0,275	0,350	0,290
Hexano	0,468	1,670	0,740
Heptano	0,196	1,830	0,570
Octano	0,054	0,530	0,160
Nonato	0,063	1,430	0,380
Decanos +	0,002	92,260	21,230
<b>Total</b>	100,000	100,000	100,000
% Molar	77,000	23,000	100,000
Peso Molecular	21,20	255,20	75,02
<b>Propiedades de Decanos +</b>			
Grav. Especifica a 60°F	0,741	0,897	0,897
Peso Molecular	156,313	269,160	269,151
<b>Propiedades del fluido total</b>			
Peso Molecular			75,02



## CAPITULO III.- METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN

**Tabla 3.3. Composición de los fluidos del yacimiento, Pozo 3, continuación.**

Relación gas-petróleo (PCN/BN)			1542,7
Grav. Especifica. del gas a 60°F			0,7320
Grav. API del petróleo de tanque a 60 ° F			27,8
<b>Condiciones de Separación</b>			
Presión (lpca)			12,8
Temperatura (°F)			70

### 3.2. Analizar las curvas de solubilidad de los asfáltenos de un yacimiento en el oriente del país.

#### Toma de muestra

Las muestras fueron tomadas siguiendo las recomendaciones establecidas en el manual de la AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE; para las muestras de fondo se contrato, a través de la compañía Oil Phase, la herramienta especial SRS (Single reservoir sampler), la cual permite preservar las muestras presurizadas, a la presión de yacimiento durante todo el transcurso de la operación esto es fundamental ya que a priori se desconoce el comportamiento de los fluidos en relación con la reversibilidad o irreversibilidad del proceso de precipitación de los asfáltenos.

Las muestras de fondo fueron tomadas siguiendo las recomendaciones establecidas en el manual de la American Petroleum Instituto; para las muestras de fondo se contrato, a través de la compañía OIL Phase, la herramienta especial SRS (Single reservoir samples) lo cual permite preservar las muestras presurizadas a la presión de yacimiento durante todo el transcurso de la operación esto es fundamental para los estudios de asfáltenos.

En Pozo 1, pozo 2 Y pozo 3 se tomaron muestras en el cabezal del pozo, dada la condición de flujo monofásico garantizada por CORPOVEN, S.A., utilizando cilindros de alta presión previamente llenos de mercurio presurizados a la presión de



## **CAPITULO III.- METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN**

cabezal. La operación se condujo en condiciones extremadamente lentas para evitar una liberación flash antes de la entrada al cilindro. Las muestras fueron presurizadas con mercurio a temperatura ambiente, para mantenerlas en estado monofásico hasta la utilización en el laboratorio. Las muestras de crudo muerto necesarias para la caracterización fisicoquímica y las titulaciones con solvente, se tomaron directamente en el cabezal del pozo después del reductor.

A continuación se especifican las características y condiciones de las muestras tomadas: Las muestras de fluidos tomadas para CORPOVEN,S.A. en los pozos 1, 2, y 3 se analizaron de la siguiente manera:

### **Estudios PVT**

- Los fluidos fueron sometidos a una liberación instantánea (flash) desde condiciones de yacimiento hasta condiciones de laboratorio (12.8 lpcm y 68 °F). el gas obtenido se analizo por cromatografía de gases, al liquido se le determino densidad y peso molecular y con esa información se reconstruyo (vía constantes de equilibrio) la composición del fluido del yacimiento.
- Los fluidos del pozo 1, 2 y 3 fueron sometidos a una prueba de expansión a composición constante, a la temperatura de yacimiento, la cual permitió determinar la presión de burbuja, los volúmenes relativos y la densidad para presiones mayores que la presión de burbujeo. En el caso del fluido del pozo 3 la prueba se realizo a dos temperaturas adicionales (200 y 100 °F).
- Los fluidos del pozo 2 y el 3, fueron sometidos también a un proceso de liberación diferencial a la temperatura de yacimiento para determinar la relación gas-petróleo en solución (Rs) y liberada (RI), el factor volumétrico de formación (Bo), el factor de expansión del gas (Bg) y la densidad de la fase para las presiones menores que la presión de burbujeo. Para realizar estas experiencias se utilizo un equipo convencional de PVT empleando mercurio como fluido transmisor de presión.



## **CAPITULO III.- METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN**

La viscosidad en función de presión a la temperatura de yacimiento se determino con un viscosímetro de bola rodante.

### **Titulaciones con solventes**

Se estudio el efecto de adición de n-C7 y n-C5 directamente al crudo (el cual había sido previamente filtrado a través de filtro Milipore de 0,45 micrometros) y los sólidos precipitados fueron determinados por gravimetría. Las proporciones analizadas fueron 3,4,5,10,15,20,25,30 y 50 ml de solvente (n-C7 o n-C5) por gramo de crudo filtrado, las mezclas preparadas se dejaron en reposo el tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio.

Con la finalidad de predecir y entender el comportamiento de los asfáltenos en el yacimiento, se han realizado estudios del comportamiento de fases, determinación de la presión a la cual aparecen los primeros flóculos de asfáltenos conocida como “onset” de floculación y la dispersión de los asfáltenos vs. Presión, para verificar el % de asfáltenos dispersos. En esta sección se define e incorpora la fase sólida “asfalteno”, al equilibrio termodinámico de fases representado por la ecuación de estado actual del campo realizando el escalamiento de pruebas experimentales a pozos.

### **Curvas de dispersión de asfáltenos.**

Las muestras de fluidos tanto del cabezal como de fondo, se restauraron en el laboratorio a las condiciones originales mediante agitación, calentamiento y manteniendo permanentemente la presión a los niveles encontrados en el yacimiento.

Este proceso tomo para cada muestra entre 3 y cuatro días. Para la determinación de los puntos por encima de la presión de burbujeo se cargaron 300 cc de fluido estabilizado en la celda PVT, posteriormente el fluido se sometió a una disminución progresiva de la presión y una liberación, instantánea en cada etapa para contabilizar el contenido de asfáltenos que permanecían disueltos. Se determino cada





## CAPITULO III.- METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN

punto de la curva por debajo de la presión de burbujeo, siempre con porciones nuevas del fluido de yacimiento. El análisis del contenido de los asfáltenos para establecer las curvas de porcentaje de asfáltenos dispersos en función de la presión a las diferentes temperaturas, se realizó con el procedimiento establecido en la norma IP-143 y empleando n-heptano y n-pentano como agentes precipitantes.

**Pozo 1, a una temperatura 270°F.**

**Tabla 3.4. Asfáltenos dispersos vs. Presión a 270 °F, Pozo 1, n-C7.**

Presión (lpca)	Asfáltenos dispersos %
7000	2,77
6000	3,37
5500	2,80
5000	2,92
4500	2,87
3500	2,07
3000	2,51
2500	2,67
2000	3,17
1500	2,92

Con la siguiente data, se procede a graficar las curvas de solubilidad, como se muestra en la figura 4.1, para el pozo 1, a una temperatura de 270°F, la cual se puede observar en el capítulo IV.

**Para el crudo 2, a una temperatura de 286°F.**

**Tabla 3.5. Asfáltenos dispersos vs. Presión a 286 °F, n-C7.**

Presión (Lpca)	Asfáltenos Dispersos (%)
9000	0,38
8500	0,36
7500	0,32
7000	0,20

**Tabla 3.5. Asfáltenos dispersos vs. Presión a 286 °F, n-C7.**



## CAPITULO III.- METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN

6500	0,11
6000	0,15
5000	0,16
2500	0,33

### Pozo 3 a una temperatura de 297°F.

Antes de realizar cualquier ajuste con la ecuación de estado (EOS), se procedió a verificar la calidad de la información experimental reportada, ya que para este pozo se tomaron muestras de cabezal y de fondo, ambos monofásicos, pero pudiera existir diferencias en la fracción pesada.

**Tabla 3.6. Datos Experimentales.**

Muestra	PM del Gas	PM del Líquido	PM del Crudo
Cabezal	21,10	255,20	64,61
Fondo	21,20	255,20	75,02

Aunque no se ven diferencias entre el PM del gas y/o líquido, si se observa una diferencia en el peso molecular del crudo, lo que hace presumir que la distribución de componentes en estas fases gas y/o líquido, es distinta en el % de las muestras. Antes de analizar la composición en detalle, vamos a ver el comportamiento de la fracción C<sub>10</sub> para ver si se cumple nuestra teoría.

**Tabla 3.7. Propiedades de Decanos.**

		Gravedad Especifica a 60°F	Peso molecular
Gas	Cabezal	0,741	156,313
	Fondo	0,741	156,313
Líquido	Cabezal	0,891	264,371
	Fondo	0,897	269,160

**Tabla 3.7. Propiedades de Decanos.**

Fluido del Yac.	Cabezal	0,891	264,366
-----------------	---------	-------	---------



## CAPITULO III.- METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN

	<b>Fondo</b>	<b>0,897</b>	<b>269,151</b>
--	--------------	--------------	----------------

Efectivamente se observa que en la fase líquida de ambas muestras es donde hay mas diferencias ya que las propiedades de la fase gas son prácticamente iguales en ambas muestras. Si existen diferencias en la fase líquida, esto va a afectar la parte pesada, por ende la precipitación de los asfáltenos, lo referente a la composición, y se va a trabajar con la muestra mas representativa, para luego ajustar la otra y ver las diferencias existentes entre los parámetros de ajuste y la predicción de la precipitación de asfáltenos.

Al comparar la composición de la muestra de campo con la de cabezal, (se pueden observar en las tablas de composición para ambas), se observan diferencias en la composición de la fase líquida, especialmente en la fracción pesada, C<sub>6</sub>, C<sub>7</sub>, C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub>.

**Tabla 3.8. Asfáltenos dispersos vs. Presión a 297 °F, Pozo 3, n-C7.**

<b>Presión (lpca)</b>	<b>Asfáltenos dispersos (%)</b>
<b>9000</b>	<b>0,3</b>
<b>8500</b>	<b>0,34</b>
<b>7500</b>	<b>0,22</b>
<b>7000</b>	<b>0,16</b>
<b>6000</b>	<b>0,19</b>
<b>5000</b>	<b>0,15</b>
<b>3000</b>	<b>0,3</b>
<b>2000</b>	<b>0,34</b>



## CAPITULO III.- METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN

### 3.3 Establecer los diferentes modelos de equilibrio liquido-solido a través del uso de ecuaciones de estado.

#### Modelo de precipitación en función de presión y composición

El modelo se ajustó tomando como base pruebas experimentales de precipitación de asfalteno Vs. Presión. El modelo numérico reprodujo adecuadamente la condición del onset (condición de inicio) el cual corresponde al punto en la envolvente de precipitación de asfaltenos (APE), en donde se inicia la precipitación; el incremento en la floculación en la medida que la presión decrece y el valor máximo el cual ocurre a presiones cercanas a la presión de saturación. También reprodujo adecuadamente el proceso de reversibilidad, el comportamiento característico de esta envolvente puede ser visto en la Figura 4.15.

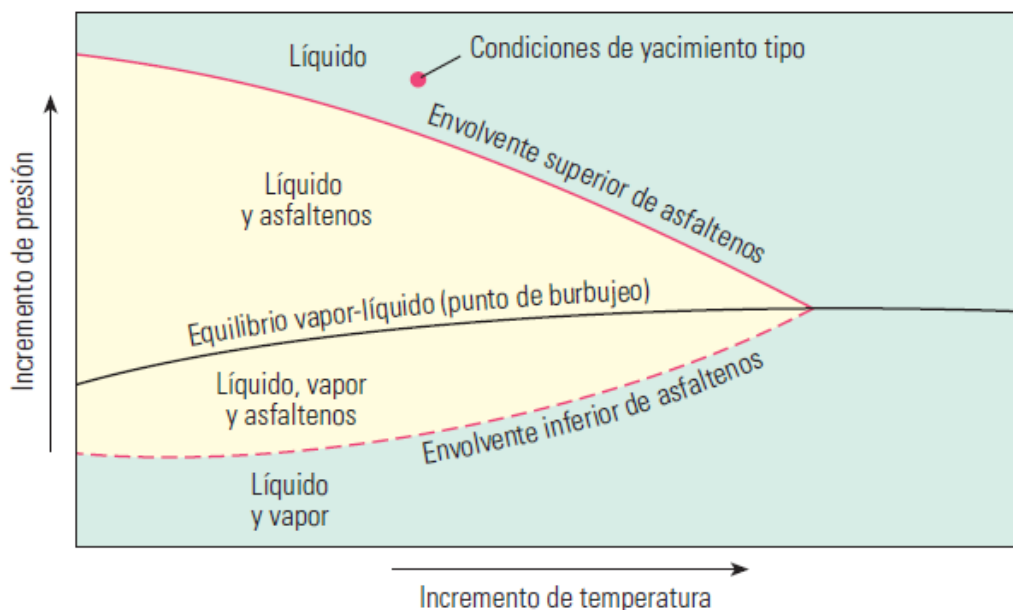


Figura 3.1 Envolvente de precipitación de asfaltenos.



## CAPITULO III.- METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN

La fase sólida o asfalteno es representada por un componente simple del modelo termodinámico, las fugacidades de los componentes de las fases petróleo y gas se calculan de la ecuación de estado (EDE), mientras que la fugacidad de los componente sólido (asfalteno) se obtiene de la Ecuación 2.5.

Para el ajuste del modelo de precipitación se realizaron sensibilidades en los parámetros que controlan el comportamiento de dicho modelo: Volumen Molar ( $V_s$ ), Coeficientes de Interacción (liviano-Asfalteno) y Fugacidad de Referencia ( $Lnf^*$ ).

Donde:

**Volumen Molar ( $V_s$ )** controla el punto máximo de precipitación por encima de la presión de burbuja del yacimiento.

**Fugacidad de Referencia ( $Lnf_s^*$ )** define la presión del onset de floculación de los asfáltenos.

**Fenómeno de reversibilidad ( $CIB$ )** definen el efecto de reversibilidad de los asfáltenos. El efecto de la composición a través de los  $CIB$  supera el efecto de la presión y ocasiona que se detenga la precipitación.

Durante el ajuste del modelo de precipitación fueron utilizadas las muestras de fondo de los pozos 3 y 1, las cuales fueron seleccionadas bajo los siguientes criterios:

- Están localizados en la zona característica de alto contenido de asfálteno.
- Por su alto contenido de asfáltenos, 15.5 y 10% (pozo 1 y 3 respectivamente).
- Presentaron una presión de saturación representativa por la ecuación de estado.

### Modelos de sólidos

En este modelo se trató a los asfáltenos como un componente simple en fase sólida, mientras que las fases crudo y gas son modeladas con una ecuación de estado cubica. El modelo de sólidos requiere gran cantidad de parámetros experimentales, y el cálculo de las fugacidades de referencia para cada pozo.



# CAPITULO III.- METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN

## Modelado de la precipitación de asfáltenos

La precipitación de asfáltenos pudo modelarse bastante bien con la ecuación cúbica de Peng y Robinson, la cual es la más usada en termodinámica; se sabe que esta ecuación requiere del uso de tres parámetros por compuesto puro:  $T_c$ ,  $P_c$ , y el factor acéntrico. Su modelado ha de proporcionar una exactitud razonable cerca del punto crítico, en particular para los cálculos de factor compresibilidad y densidad del líquido, las reglas de mezcla no deben emplear mas de un parámetro de interacción binaria única, que debería ser independiente de la presión la temperatura y la composición.

### 3.4 Aplicación las ecuaciones de estado cúbicas para el modelaje del equilibrio líquido- sólido (curvas de solubilidad de los asfáltenos).

#### Modelaje con Winprop.

Para iniciar el modelaje de Winprop, primero se cargo la información del fluido del yacimiento, la cual se encuentra en las tablas de composición de fluidos de yacimiento, correspondientes a cada pozo.

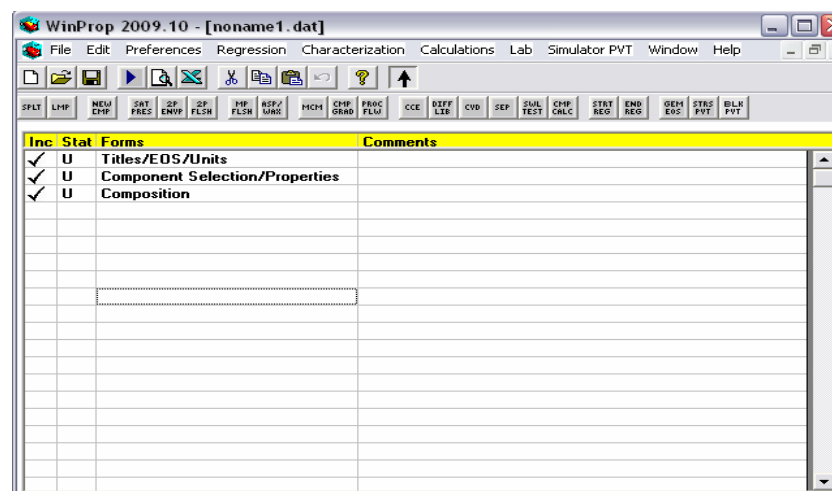


Figura 3.2 Entrada de datos del pozo.



## CAPITULO III.- METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN

Esta es la ventana que aparecerá de Abrir, primero el Launcher del CMG, y luego la carpeta de Winprop, en ella vamos a vaciar los datos de la composición del fluido de yacimiento, con sus respectivos % molar, dependiendo de lo que se pida en cada sección. Las letras U, son la columna del estatus, indicando que aun dichas secciones se encuentran no definidas.

Antes de ajustar las propiedades, hicimos un Split de la fracción **C10+**, la misma fue dividida en cuatro pseudo componentes, las cuales se mostraran a continuación:

**La fracción C10+ se descompuso en:**

**Para el pozo 1:**

**Tabla 3.9. División de la fracción molar del componente C10+, Pozo 1.**

Fracciones	% Molar
C10-C17	9.59 % molar
C18-C26	6.79 % molar
C27-C33	5.37 % molar
C34+	3.58 % molar
<b>Total</b>	<b>25,33 % molar para C10+</b>

**Para el pozo 2:**

**Tabla 3.10. División de la fracción molar del componente C10+, Pozo 2.**

Fracciones	% Molar
C10-C15	6,79 % molar
C16-C20	4,56 % molar
C21-C26	2,84 % molar
C27+	1,23 % molar
<b>Total</b>	<b>15,42 % molar para C10+</b>

**Para el pozo 3:**

**Tabla 3.11. División de la fracción molar del componente C10+, Pozo 3.**



## CAPITULO III.- METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN

Fracciones	% Molar
C10-C15	3.3961 % molar
C16-C20	6,0333% molar
C21-C25	8,3366 % molar
C26+	3,4640% molar
<b>Total</b>	<b>21,23 % molar para C10+</b>

Sumamos para verificar que fuera el % total que tiene el componente C10+, en la composición de fluidos del yacimiento mostrados en las tablas (3,1-3,2-3,3), y colocamos en el orden deseado, cada componente, utilizando la sección **Components Selection/ Properties** en la **Options> Insert library components**. Luego salvamos el archivo, con el Nombre de: **Comp-Orig-Pozo1.Dat**, y **Comp-Orig-Pozo1.Out**.

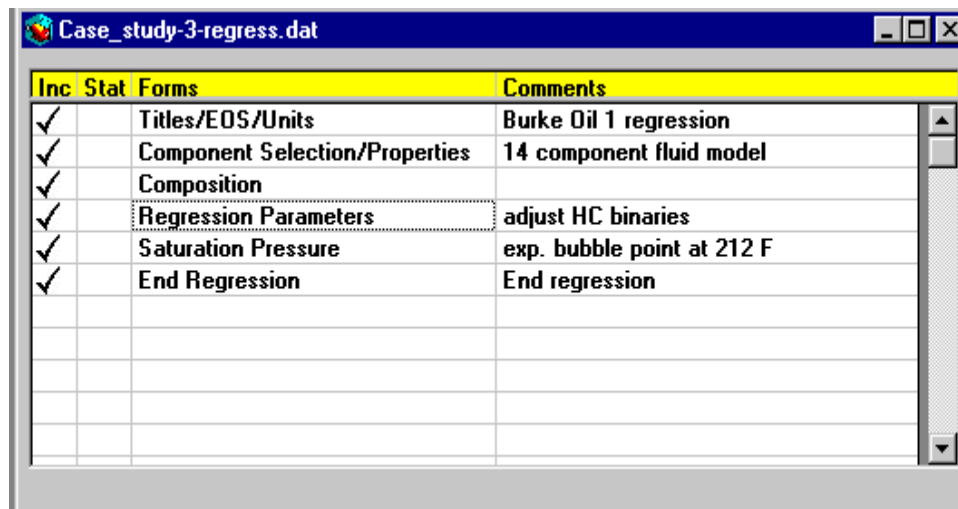


Figura 3.3 Ventana Saturation pressure.





## CAPITULO III.- METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN

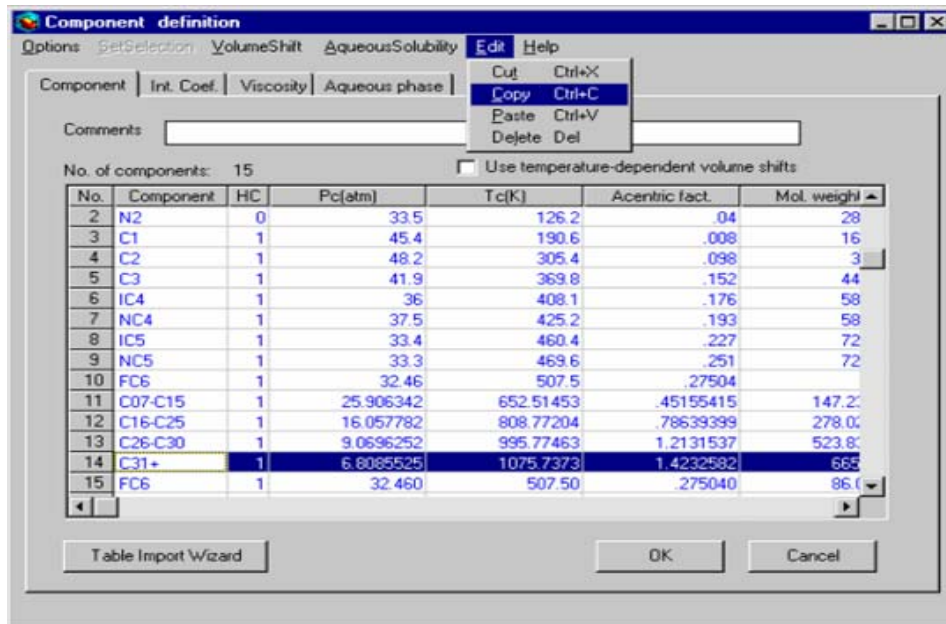


Figura 3.4 Component definition.

Los parámetros de ajuste, en la sección del “Plus Fraction Splitting”, serán:

- ✓ Distribution Function Type: 2- Stage Exponential.
- ✓ First Single Carbon Number: 10.
- ✓ Number of Pseudocomponent: 4.
- ✓ Critical Properties Correlation: Lee-Kesler.
- ✓ Output level: 2.
- ✓  $Mw_+$ : 295.622;  $Sg_+$ : 0.910;  $Z_+$ : 0.2534.

Los parámetros se llenaron de acuerdo a los datos de cada pozo, con su respectiva temperatura, **un ejemplo** de ello se tiene en los parámetros de ajuste.

La composición expandida se acepto, y se creó un nuevo archivo para realizar la regresión de las propiedades volumétricas del fluido, y así poder garantizar que la EOS reproduce el comportamiento PV del fluido del yacimiento, se guardo con el nombre, deseado, para este caso **Pvt-Plus-Fraction-Splitting.dat**.

Luego observamos el archivo. Out, la cual quedo guardado con el nombre **Pvt-Plus-Fraction-Splitting.out**.



## CAPITULO III.- METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN

Pedimos la predicción de presión de saturación, así como °API residual a temperaturas de 270°F, 286°F, y 290°F, para pozo 1, 2, 3 la cual observamos en la tabla 3.12, 3.13, 3.14, 3,15, 3,16.

**Para el pozo 1:**

**Tabla 3.12 Resultados de la predicción con Winprop, pozo1, error mayor 5%.**

	Experimental	Onset	Calculada Winprop	Error %
Pb a 270°F	3985	6000 Psia	4693,631	-17,78
°API, 60°F	27,7		27,89	-0,68

Debido a que no esta dando un porcentaje (%) de error menor a 5%, tenemos que seguir ajustando, hasta obtener lo deseado y si no se logra ajustar, se procede a realizar regresiones, hasta que se encuentre la mejor combinación de parámetros a regresionar.

Luego de varios intentos logramos que nos diera un % menor de 5 %.

**Tabla 3.13 Resultados de la predicción con Winprop, pozo1, error menor 5% .**

	Experimental	Onset	Calculada Winprop	Error %
Pb a 270°F	3985	6000 Psia	3977,066	0,19
°API, 60°F	27,7		27,62	0,28

**Para el pozo 2**

**Tabla 3.14 Resultados de la predicción con Winprop, pozo2, error mayor a 5%.**

	Experimental	Onset	Calculada Winprop	Error %
Pb a 286°F	6780	6000 Psia	8945,216	8,9
°API, 60°F	28,3		28,2	0,2



## CAPITULO III.- METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN

Presenta un rango de error mayor a 5% por lo tanto se volvió a sensibilizar y nos arrojó, datos satisfactorios para el ajuste.

**Tabla 3.15 Resultados de la predicción con Winprop, error menor 5%.**

	<b>Experimental</b>	<b>Onset</b>	<b>Calculada Winprop</b>	<b>Error %</b>
Pb a 286°F	6780	Psia	6707,487	1,6
°API, 60°F	28,3		28,2	0,2

**Para el pozo 3:**

**Tabla 3.16 Resultados de la predicción con Winprop, pozo 3.**

	<b>Experimental</b>	<b>Onset</b>	<b>Calculada Winprop</b>	<b>Error %</b>
Pb a 297°F	6580	6000 Psia	6550,058	0,45
°API, 60°F	27,8		27,62	0,28

Los datos obtenidos son satisfactorios, con los datos ajustados se procedió a realizar el modelaje de los asfáltenos.

Teniendo ajustadas las presiones a sus distintas temperaturas y el ° API, empecé el procedimiento para el modelaje de asfáltenos.

Ahora hay que ajustar la parte sólida, para que represente la precipitación de los asfáltenos, previo a realizar este ajuste, vamos a depurar los resultados de asfáltenos, ya que los mismos presentan mucha dispersión, estos serán presentados en el objetivo de analizar las curvas de solubilidad de los asfáltenos de un yacimiento en el oriente del país, con sus respectivas modificaciones. Este procedimiento se realizó con la composición de fluido de cada pozo.



## CAPITULO III.- METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN

Inc	Stat	Forms	Comments
✓		Titles/EOS/Units	Burke Oil 1 asphaltene modelling
✓		Component Selection/Properties	
✓		Composition	
✓		Regression Parameters	adjust HC binaries and volume shifts
✓		Saturation Pressure	exp. bubble point at 212 F
✓		Separator	exp. stock tank API
✓		End Regression	End regression
✓		Composition	adjusted for reference fugacity calculati
✓		Asphaltene/Wax Modelling	ref. fugacity calculation
✓		Composition	
✓		Asphaltene/Wax Modelling	precipitation as a function of pressure

**Figura 3.5 Asphaltene/ Wax Modelling.**

Teniendo en cuenta que Winprop realiza el modelaje de la fase sólida, como el componente más pesado, está formado por una parte liviana y una parte que precipita. Los asfáltenos, vamos en la definición de componentes a agregar uno más el C34asf+, el cual tiene las mismas propiedades que el C32+. Los datos serán vaciados en la ficha de Asphaltene/Wax Modelling, entre ellos está el cálculo de la fugacidad de referencia, la cual está mostrada en el Apéndice A, y la fracción molar del asfálteno, en las tablas 3.9, 3.10, y 3.11.



## CAPITULO III.- METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN

Component definition

Options | Deflection | VolumeShift | AqueousSolubility | Edit | Help

Component | Int. Coef. | Viscosity | Aqueous phase

Comments: \_\_\_\_\_

No. of components: 15  Use temperature-dependent volume shifts

No.	Component	HC	Pc(atm)	Tc(K)	Acentric fact.	Mol. weight
3	C1	1	45.4	190.6	.000	16
4	C2	1	48.2	305.4	.090	3
5	C3	1	41.9	369.0	.152	44
6	IC4	1	36	408.1	.176	58
7	NC4	1	37.5	425.2	.193	58
8	IC5	1	33.4	460.4	.227	72
9	NC5	1	33.3	469.6	.251	72
10	FC6	1	32.46	507.5	.27504	
11	C07-C15	1	25.906342	652.51453	.45155415	147.2
12	C16-C25	1	16.057782	808.77204	.78639399	278.0
13	C26-C30	1	9.0696252	995.77463	1.2131537	523.0
14	C31A+	1	6.8065525	1075.7373	1.4232582	665
15	C31B+	0	6.8065525	1075.7373	1.4232582	665

Table Import Wizard      OK      Cancel

Figura 3.6 Definición del componente asfálteno.

Esta es la ficha, donde se hacen los respectivos cambios para agregar el componente asfálteno+.

### Componente asfálteno.

Este componente funcionará como la fase sólida precipitable, el cual estará en equilibrio termodinámico con la fase gaseosa y líquida.

Para definir e incorporar el componente asfálteno en el modelo de fluidos se siguieron los siguientes pasos:

- Se determinó la fracción molar del componente asfálteno para las muestras utilizadas originalmente en el ajuste de la EDE (Pozo 1, Pozo 2, Pozo 3) utilizando la siguiente relación :

$$X_{ASF} = \%Peso_{ASF} \times P_{MCRUDO} \div P_{MASF}$$



## CAPITULO III.- METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN

### Donde:

$X_{Asf}$  = es la fracción molar del asfalteno.

$PM_{Asf}$  = es el Peso Molecular correspondiente de la última división de la fracción pesada, la cual resultó para el pozo 1 (632,246 grs/mol), pozo 2 (514,198 grs/mol), pozo 3 (507,593 grs/mol), valores suficiente para poder reproducir el comportamiento termodinámico de fluidos de alto peso molecular.

$\%Peso_{Asf}$  = es el %Peso de Asfalteno que fue obtenido a través de los estudios experimentales para fluidos de yacimiento (PVT).

$PM_{Crudo}$  = es el Peso Molecular del Petróleo fue obtenido a través de los estudios experimentales para fluidos de yacimiento (PVT).

### Calculo del % molar de los asfáltenos.

Para realizar este calculo procedimos a verificar la data que nos ofrecen las tablas 3.1, 3.2, y 3.3, de composición de los fluidos en el yacimiento, de esta sacamos datos como peso molecular del crudo, y el peso molecular del asfálteno, para obtener así el % molar de asfáltenos.

**Tabla 3.17. Resumen de datos requeridos.**

	Datos Experimentales
$M_{w_{oil-pozo1}}$	98,41 grs/mol
$M_{w_{oil-pozo2}}$	63,18 grs/mol
$M_{w_{oil-pozo3}}$	75,02 grs/mol
$M_{w_{asf-pozo1}}$	632,246 grs/mol
$M_{w_{asf-pozo2}}$	514,198 grs/mol
$M_{w_{asf-pozo3}}$	507,593 grs/mol
$\% p/p_{asf-pozo1}$	3,37 %
$\% p/p_{asf-pozo2}$	2,23%
$\% p/p_{asf-pozo3}$	0,34%



## CAPITULO III.- METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN

**Tabla 3.18. Datos de % Molar de los asfáltenos.**

	Datos calculados
$X_{\text{asf-pozo1}}$	0,00524545
$X_{\text{asf-pozo2}}$	0,029472
$X_{\text{asf-pozo3}}$	0,0005025049597

**Tabla 3.19. Datos de % Molar del componente asfalteno+.**

	Datos calculados
$C_{34\text{asf+pozo1}}$	0,02723697
$C_{34\text{asf+pozo2}}$	0,026672697
$C_{34\text{asf+pozo3}}$	0,036930214

**Tabla 3.20. Calculo de fugacidad para el modelaje.**

	% p/p	Fugacidad Calculada
% $W_{\text{asf-pozo1-270}^\circ\text{F}}$	0,07	0,00513649399
% $W_{\text{asf-pozo2-286}^\circ\text{F}}$	0,38	0,02890859
% $W_{\text{asf-pozo3-297}^\circ\text{F}}$	0,19	0,00022242383019

Se realizo el calculo de la fugacidad de referencia utilizando los datos del % p/p de asfáltenos precipitados, reportados en las tablas. Los cálculos pueden revisarse en el apéndice A.



## **CAPITULO III.- METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN**

### **3.5 Proponer una metodología que permita reproducir la curva de solubilidad de asfáltenos a través del uso de ecuaciones de estado cúbicas.**

La metodología a seguir para reproducir la curva de solubilidad es la siguiente:

- Para el ajuste de la ecuación de estado se utilizó la ecuación de estado Peng y Robinson.
- La fracción pesada en cada pozo se dividió en cuatro Pseudocomponentes.
- El esquema de agrupamiento mostrado en las tablas 3.9, 3.10 y 3.11, fue definido por el programa, basado en las propiedades críticas y peso molecular de los componentes.
- Se caracterizó el componente asfáltico mediante la división (splitting) del componente más pesado, que representa los fluidos de alto peso molecular en un componente que precipita (asfáltico) y un componente que no precipita. Estos dos componentes tienen las mismas propiedades críticas y factor acéntrico, sin embargo el componente que precipita tiene coeficientes de interacción binaria más altos que el de los componentes livianos hasta el pentano C5. Los asfáltenos son definidos como la fracción de crudo insoluble en solventes alifáticos de bajo peso molecular, como n-pentano y n-heptano. Y de acuerdo con los estudios, a partir del n-heptano la cantidad precipitada permanece prácticamente constante, se puede señalar que solo los componentes más polares y por lo tanto más insolubles precipitan con n-heptano.
- Se verificó el impacto de la incorporación de un octavo pseudocomponente (Comp. Asfáltico) en el ajuste de la EDE. Para ello fueron simuladas las pruebas experimentales, en tal sentido fueron comparados los resultados simulados vs. experimentales para analizar su impacto.
- En caso de observar cambios significativos entre los resultados experimentales y los calculados por las EDE será necesario realizar nuevamente el reajuste de la EDE.





## **CAPITULO III.- METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN**

- Se realizo la modificación de los datos para la optimización en los resultados del ajuste, porque en dos de los pozos eran muy dispersos.



## **CAPITULO IV.- DISCUSIÓN DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES**

### **4.1 Identificar las variables que afectan la precipitación de los asfáltenos de un yacimiento en el oriente del país.**

Las variables que afectan son expresadas en la tabla 4.1.

**Tabla 4.1. Variables que afectan la precipitación.**

	Variables que afectan
<b>Floculación</b>	Campo eléctrico, las micelas resina-asfáltenos.
<b>Agregación</b>	Campo eléctrico, composición del crudo, temperatura, y la presión en la que se encuentre el crudo.
<b>Precipitación</b>	Temperatura y presión
<b>Depositación</b>	Adsorción, entrapamiento mecánico, y obstrucción.

### **4.2 Analizar las curvas de solubilidad de los asfáltenos de un yacimiento en el oriente del país.**

Las curvas de solubilidad de los asfáltenos se realizaron, con la data de presión vs. asfáltenos dispersos, mostrada en el capítulo III, para temperaturas de 270°F, 286°F, y 297°F, en cada pozo, se pueden observar los resultados en la figura 4.1.



## CAPITULO IV.- DISCUSIÓN DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

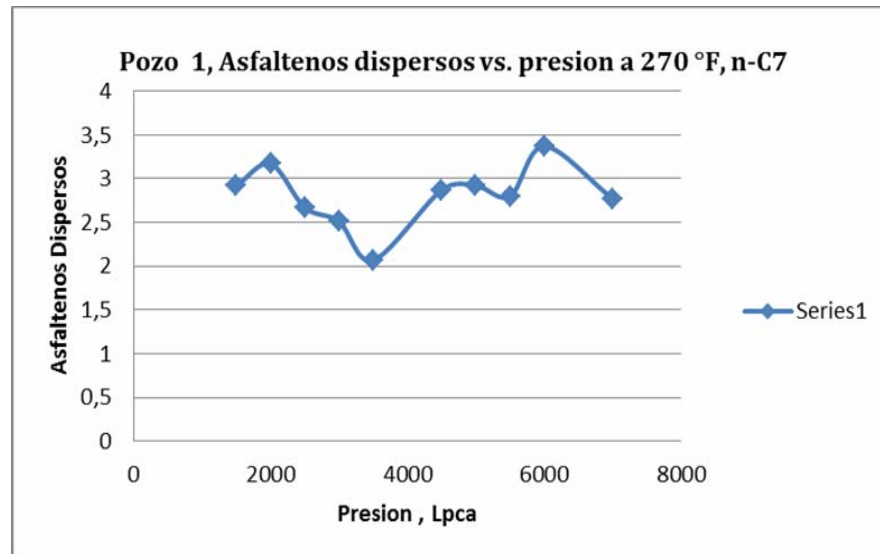


Figura 4.1 Asfáltenos dispersos Vs. Presión a 270°F, Pozo 1, n-C7. <sup>[4]</sup>

Como se muestra en la figura 4.1 el valor a 7000 Lpca, con 2.77 % de asfáltenos, no puede ser menor que el de 6000 Lpca con 3.37, así mismo el de 5500 Lpca con 2.80 no puede ser menor que el de 5000 Lpca con 2.92 %, esto se observa en la tabla 5, y en la figura 4.1.

Tomando en cuenta la tendencia original de los valores, y buscando que tengan una tendencia lógica, respetando en “**Onset de Flocculación**” ubicado entre 6000 y 7000 Lpca, se modificaron los valores del % de asfáltenos en la fase líquida, los cuales se muestran en la tabla 6.a.

El cálculo de los asfáltenos en la fase líquida:

$$\text{Asf. Total} = \text{Asf. Líquidos} + \text{Asf. Precipitados}$$

$$\text{Asf. Líquidos} = \text{Asf. Total} - \text{Asf. Precipitados}$$



## CAPITULO IV.- DISCUSIÓN DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Tabla 4.2. Modificación de los valores del % de asfáltenos en la fase líquida.

Presión (lpca)	Asfáltenos en la fase líquida %	Modificación Asfáltenos en la fase líquida, % p/p
7000	2,77	3,37
6000	3,37	3,30
5500	2,80	3,23
5000	2,92	3,10
4500	2,87	2,85
3500	2,07	2,07
3000	2,51	2,51
2500	2,67	2,67
2000	3,17	3,17
1500	2,92	2,92

En la figura 4.2 se expresa la modificación de los datos para un mejor ajuste de la precipitación de los asfáltenos.

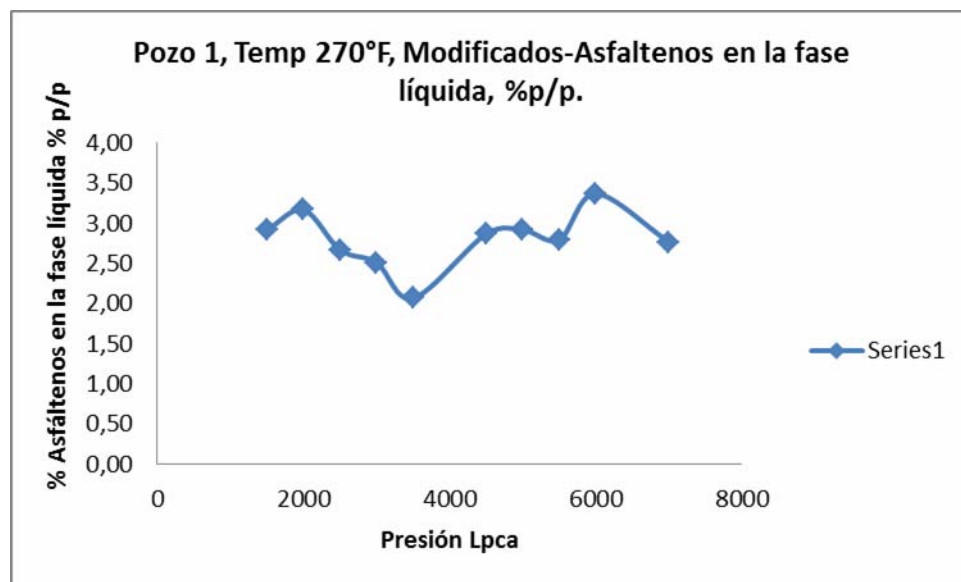


Figura 4.2 Asfáltenos en la fase líquida Vs. Presión a 270°F, Pozo 1, n-C7.

Como se puede observar en la grafica 4.2, el contenido de asfáltenos del



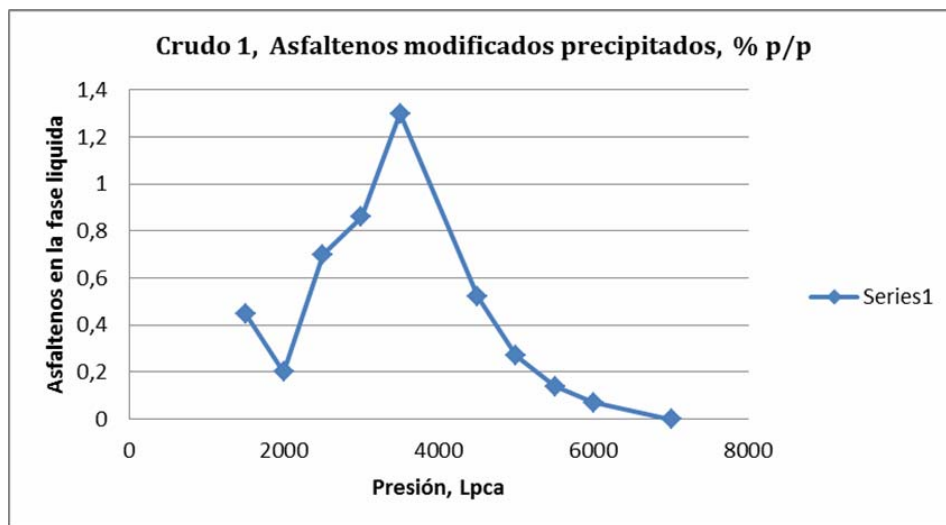
## CAPITULO IV.- DISCUSIÓN DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

crudo es de 3.37 %. Se calculo la cantidad de asfáltenos precipitados en cada step de presión, así mismos se graficaron dichos valores, todo esto con la finalidad de preparar los datos para el ajuste de la EOS.

**Tabla 4.3 Modificación asfáltenos precipitados.**

Presión (lpca)	Asfáltenos en la fase líquida %	Modificación Asfáltenos en la fase líquida, % p/p	Modificación Asfáltenos precipitados, % p/p
7000	2,77	3,37	0,00
6000	3,37	3,30	0,07
5500	2,80	3,23	0,14
5000	2,92	3,10	0,27
4500	2,87	2,85	0,52
3500	2,07	2,07	1,30
3000	2,51	2,51	0,86
2500	2,67	2,67	0,70
2000	3,17	3,17	0,20
1500	2,92	2,92	0,45

A continuación se muestra la figura 4.3, donde se expresan los asfáltenos modificados precipitados para el pozo 1 a una temperatura de 270°F.



**Figura 4.3 Asfáltenos modificados precipitados, Pozo 1, n-c7.**



## CAPITULO IV.- DISCUSIÓN DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Para generar la curva de solubilidad, para el pozo 2, a una temperatura de 286°F, se utilizaron los datos de asfáltenos dispersos vs. presión, proveniente de los datos experimentales, se muestra a continuación en la figura 4.5.

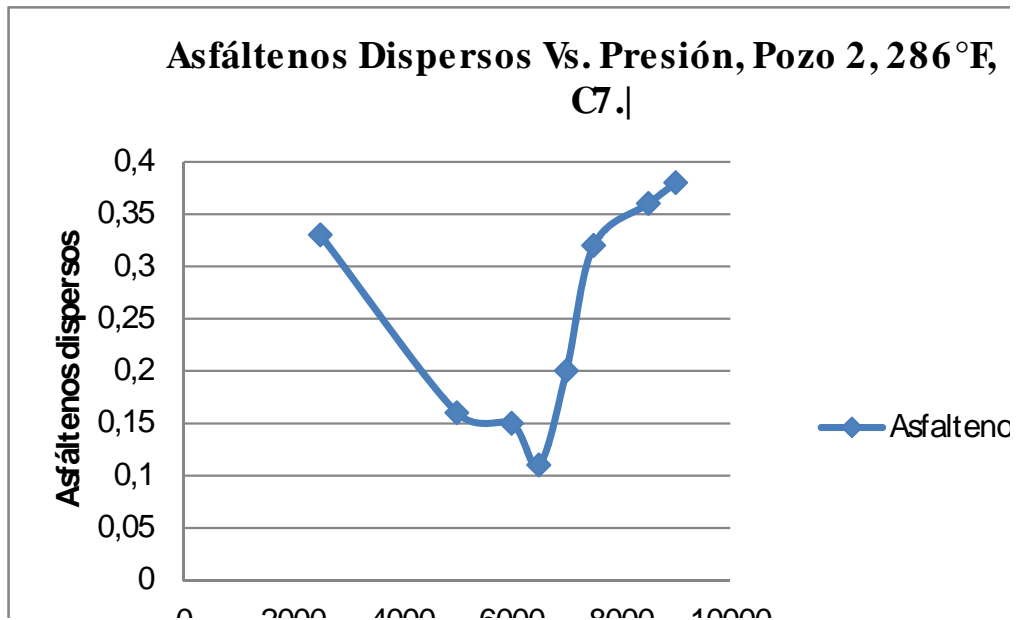


Figura 4.4 Asfáltenos dispersos Vs. Presión a 286°F, Pozo 2, n-C7.

Para el pozo 3, para una temperatura de 297 ° F.

Tabla 4.4 Asfáltenos Dispersos Vs. Presión a 297 °F, Pozo 3, n-C7, Mod.

Presión (lpca)	Muestra de fondo	Muestra de fondo Modificada
9000	0,3	0,34
8500	0,34	0,34
7500	0,22	0,26
7000	0,16	0,26
6000	0,19	0,19
5000	0,15	0,15
3000	0,3	0,30
2000	0,34	0,34



## CAPITULO IV.- DISCUSIÓN DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Para el pozo 3, se utilizaron los datos experimentales de asfáltenos dispersos vs. presión, para obtener la curva de solubilidad y luego realizar las respectivas modificaciones para mejorar la curva.

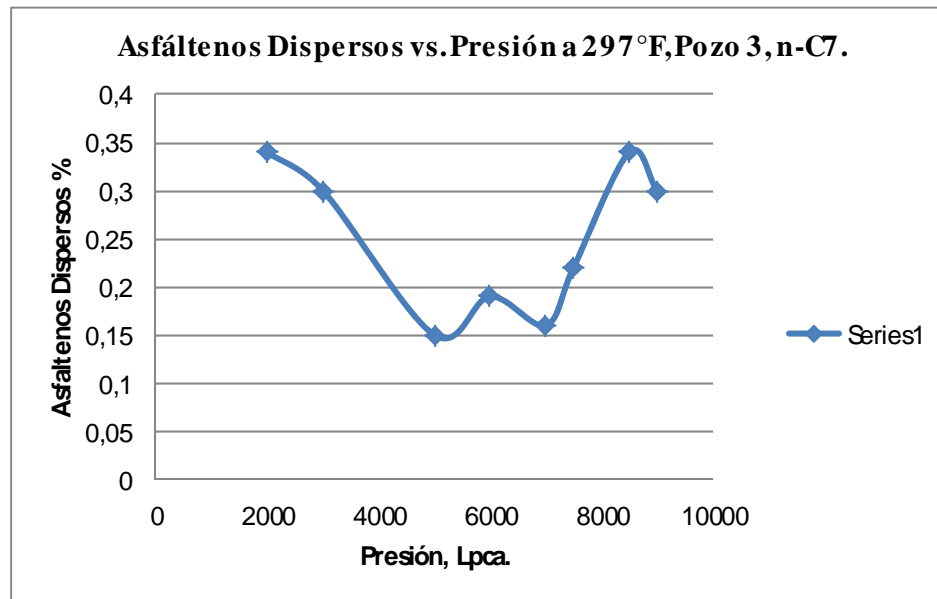


Figura 4.5 Asfáltenos dispersos Vs. Presión a 297°F, Pozo 3, n-C7. <sup>[4]</sup>

Se muestra en la figura 4.8 las mejoras en la curva de solubilidad, para proceder al ajuste de la precipitación de los asfáltenos.



## CAPITULO IV.- DISCUSIÓN DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

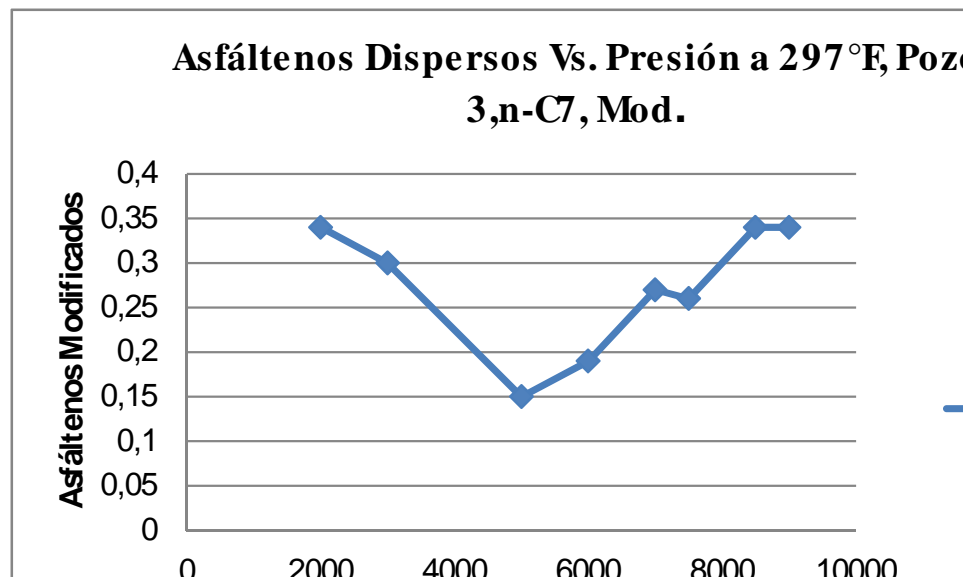


Figura 4.6 Asfáltenos Dispersos Vs. Presión a 297°F, Pozo 3, n-C7, Mod.

Para este pozo, antes de hacer cualquier ajuste con las EOS, se verificaron la calidad de la información experimental reportada.

### 4.3 Establecer los diferentes modelos de equilibrio liquido-solido a través del uso de ecuaciones de estado.

#### Modelo termodinámico de precipitación

El modelo termodinámico es el responsable de reproducir la precipitación de los asfáltenos en función de los cambios de presión y composición. El mismo representa el componente más pesado del petróleo en un componente que no precipita y otro que precipita. Ambos poseen iguales propiedades críticas y factor acéntrico, pero diferentes coeficientes de interacción con los componentes livianos.

La ecuación general que describe el Modelo Termodinámico de la precipitación de asfáltenos se define como:





## CAPITULO IV.- DISCUSIÓN DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

$$\ln f_s = \ln f_s^* + \frac{v_s}{R} \left[ \frac{P - P_{tp}}{T} - \frac{P^* - P_{tp}}{T^*} \right] - \frac{\Delta H_{tp}}{R} \left[ \frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right] - \frac{\Delta C_p}{R} \left[ \ln \left( \frac{T^*}{T} \right) - T_{tp} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right) \right]$$

Y se simplifica:

$$\ln(f_s) = \ln(f_s^*) + V_s(P_1 - P_o) / RT_o \quad (3.6)$$

Donde:

$f_s^*$  : Es la fugacidad de referencia a condiciones de  $P_o$  y  $T_o$  .

$V_s^*$ : Volumen molar del componente sólido.

Esta ecuación describe la fugacidad de un componente sólido (asfálteno). La fugacidad de referencia ( $f_s^*$ ) es igual a la fugacidad del componente que precipita que fue calculado por la Ecuación de Estado (EDE) y experimentalmente determinado por el onset de precipitación a una temperatura dada.

#### 4.4 Aplicación las ecuaciones de estado cúbicas para el modelaje del equilibrio líquido- sólido (curvas de solubilidad de los asfáltenos).

Del modelaje se obtuvieron las siguientes predicciones de las curvas de solubilidad para cada pozo:

Se realizaron diferentes corridas, para ilustrar el ajuste de los datos de precipitación experimental, la capacidad del modelo predecir el comportamiento de los asfáltenos por encima y por debajo de la curva de precipitación de asfáltenos, y las variaciones del modelo al realizar sensibilidades en los distintos parámetros que lo definen.



## CAPITULO IV.- DISCUSIÓN DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Para el pozo 1, a temperatura de 270°F, se tiene:

La siguiente grafica define la predicción de la solubilidad de los asfaltenos para el pozo 1, a una temperatura de 270°F.

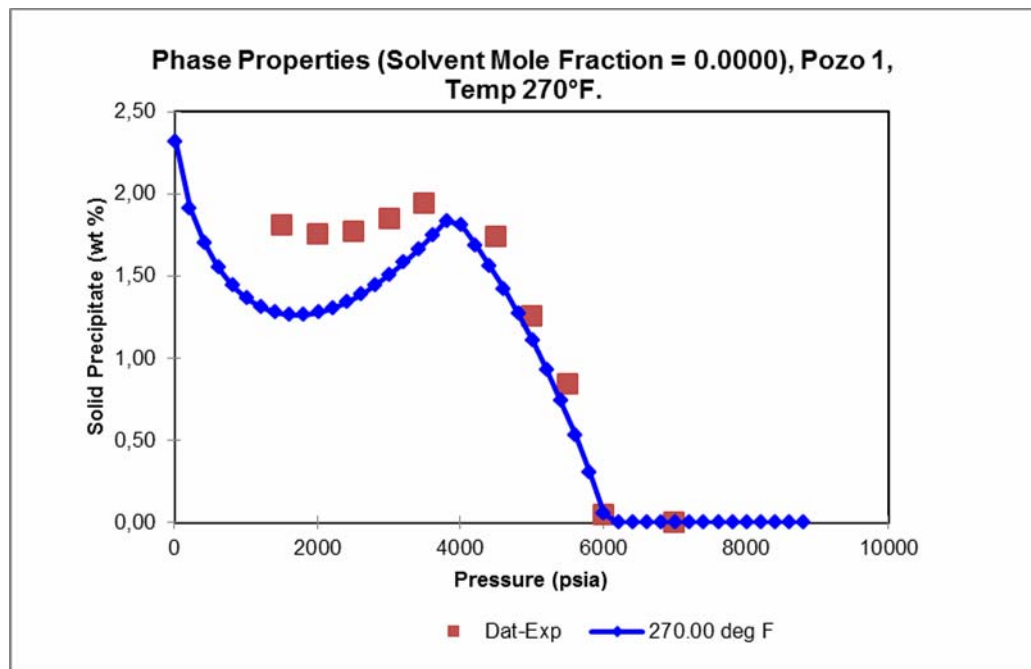


Figura 4.7 Predicción de la curva de solubilidad pozo 1, Temp 270°F.

Se puede observar:

No ocurre precipitación de asfaltenos por encima de 6000 lpca (onset de floculación)

La precipitación de asfaltenos, disminuye lentamente a medida que aumenta la presión.

Cerca de la presión de saturación (3525) lpca, el modelo predictivo muestra una máxima precipitación de asfaltenos.

En la figura 4.17 se presentan los datos experimentales vs. los simulados, con un volumen molar de 0,78.



## CAPITULO IV.- DISCUSIÓN DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

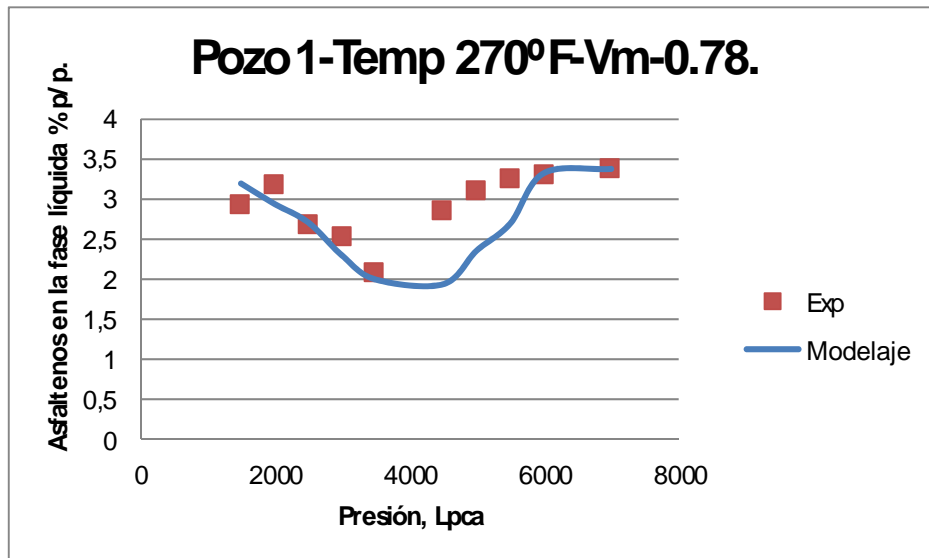


Figura 4.8 Modelaje vs. Datos experimentales Vm ( 0,78 ).

Como se puede apreciar, los datos simulados reproducen bastante bien los datos experimentales para el pozo 1, a una temp de 270°F, y para un volumen molar de 0.78. Se cambió el volumen molar para ver diferencias en resultados y se obtuvo, para una misma temperatura:

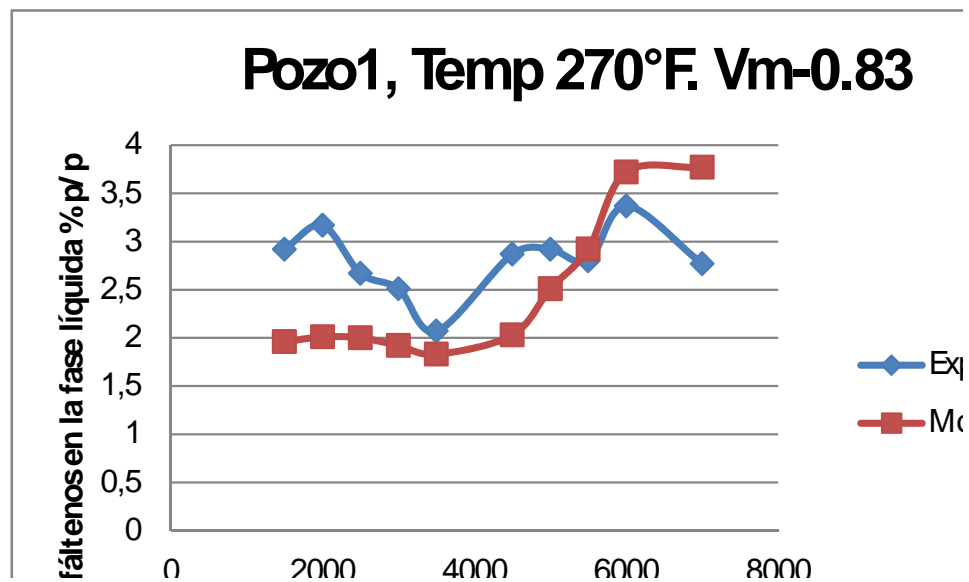


Figura 4.9 Modelaje vs. Datos experimentales, Vm (0,83).



## CAPITULO IV.- DISCUSIÓN DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Los resultados en esta fig, son muy dispersos comparados con la fig. anterior, por lo que la sensibilización dio mejores resultados, para un volumen molar de 0,78.

### Para el pozo 2 a una temperatura 286°F

La grafica 4.21 define la predicción de la solubilidad de los asfáltenos para el pozo 2, a una temperatura de 286°F.

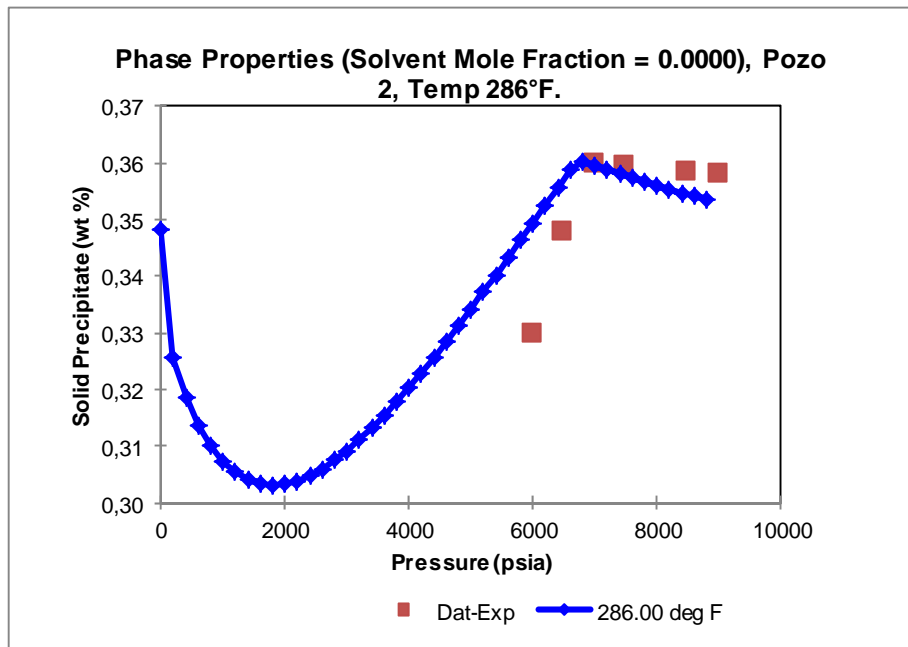


Figura 4.10 Predicción de la curva de solubilidad pozo 2, Temp 286°F.



## CAPITULO IV.- DISCUSIÓN DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

### Se puede observar:

La precipitación de asfáltenos va disminuyendo medida que aumenta la presión.

La precipitación de asfáltenos va aumentando lentamente a medida que aumenta la presión.

Cerca de la presión de saturación 6780, ocurre la máxima precipitación de asfáltenos.

En la figura 4.22 se presentan los datos experimentales vs. los simulados, con un volumen molar de 0,54, como se puede observar los datos experimentales, presentan mucha dispersión con respecto a los simulados. Se cambio el volumen molar para ver diferencias en resultados y se obtuvo, para una misma temperatura:

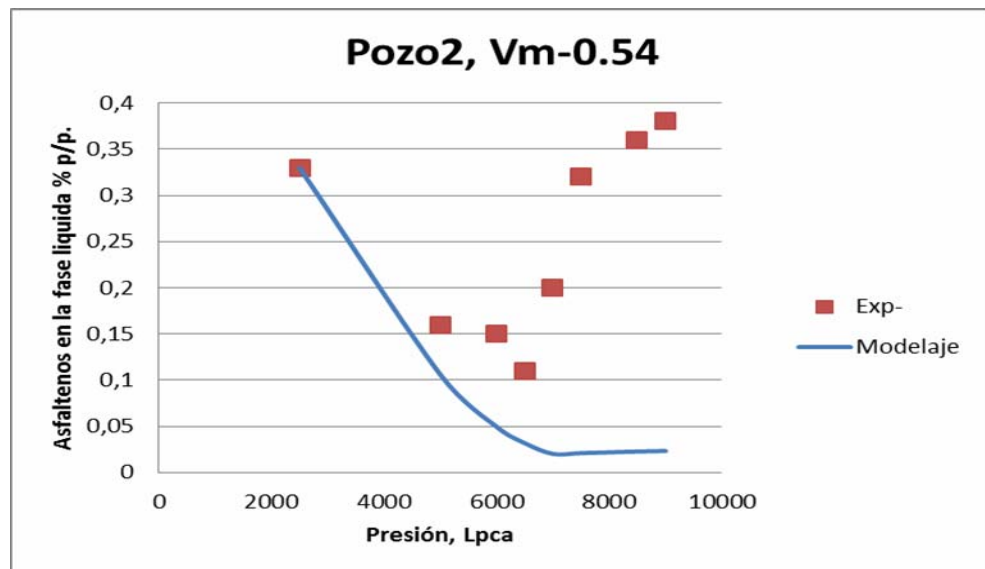
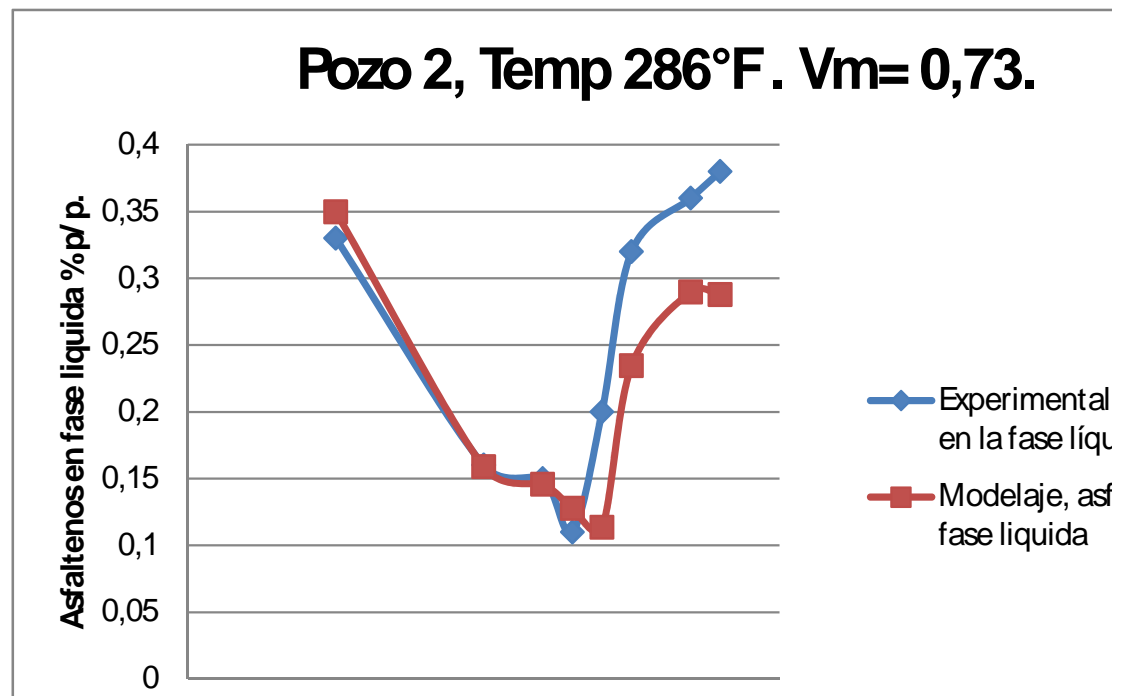


Figura 4.11 Modelaje vs. Datos experimentales, Vm (0,54).

Como se puede apreciar en la figura 4.11, los datos simulados reproducen bastante bien los datos experimentales para el pozo 2, a una temp de 286°F, y para un volumen molar de 0.54.



## CAPITULO IV.- DISCUSIÓN DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES



**Figura 4.12 Modelaje vs. Datos experimentales, Vm (0,73).**

**Para el pozo 3. Temp de 297°F.**

La grafica 4.12 define la predicción de la solubilidad de los asfáltenos para el pozo 3, a una temperatura de 297°F.



## CAPITULO IV.- DISCUSIÓN DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

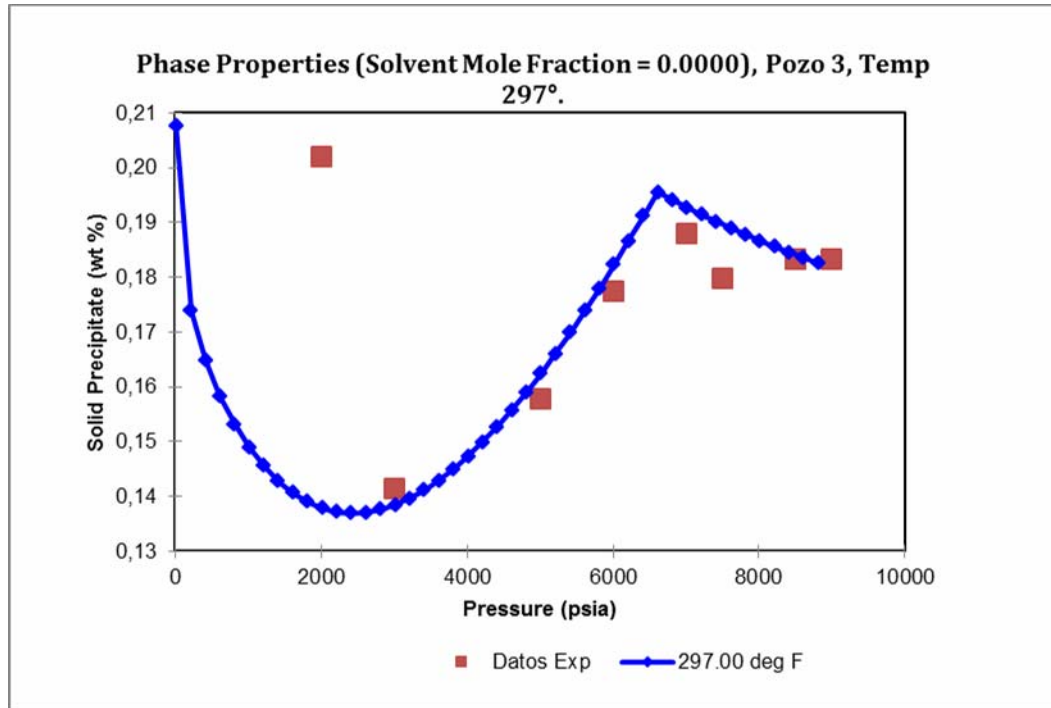


Figura 4.13 Predicción de la curva de solubilidad pozo 3, Temp 297°F.

Se puede apreciar:

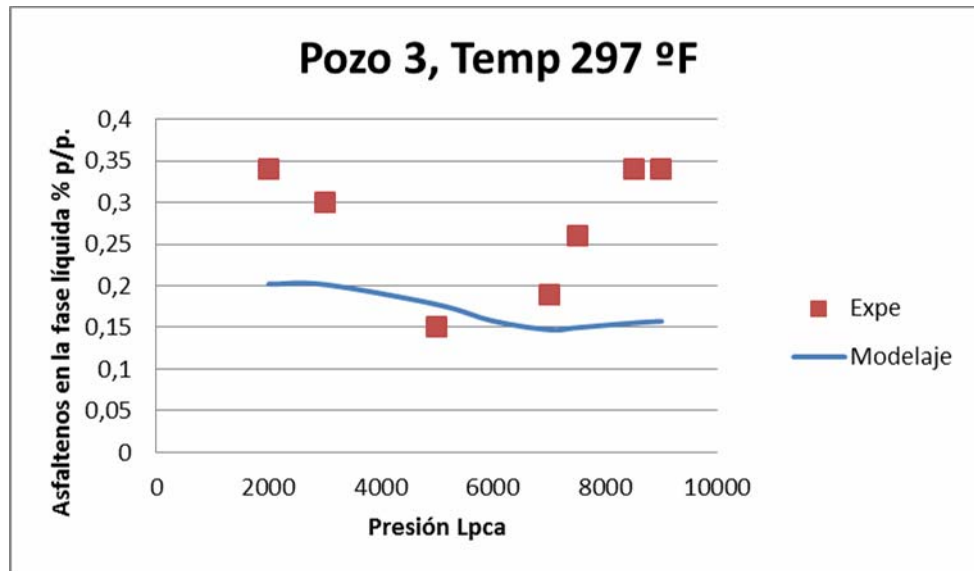
La precipitación de los asfaltenos va disminuyendo lentamente a medida que aumenta la presión, después de la presión de 6000 lpc.

La precipitación va aumentando a medida que va aumentando la presión, después de la presión de 2000 lpc.

Cerca de la presión de saturación (6580 lpc), se tiene la precipitación máxima de asfaltenos.



## CAPITULO IV.- DISCUSIÓN DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES



**Figura 4.14 Modelaje vs. Datos experimentales, Vm (0,87).**

Como se puede observar los datos experimentales están muy alejados de los datos simulados a un volumen molar de 0.78, para este pozo se realizaron muchas sensibilizaciones y el mejor dato para la simulación se obtuvo con 0.87.





# CONCLUSIONES

1. La temperatura y la presión son factores influyentes en la precipitación.
2. Los asfáltenos pueden depositarse dentro del yacimiento, en la cara de la formación, en el pozo y la tubería, y en las instalaciones de superficie, por cambios en la temperatura y presión del yacimiento.
3. Las curvas de solubilidad se realizaron a temperaturas de 270°F, 286°F y 297°F, para el pozo 1, 2 y 3.
4. El efecto de la temperatura es contradictorio, en ciertos crudos su aumento parece favorecer la dispersión de los asfáltenos, mientras que en otros ocurre una disminución de la solubilidad, esta inestabilidad se cree que es debida a la disociación de las interacciones resina-asfaleno.
5. El modelo termodinámico es el responsable de reproducir la precipitación de los asfáltenos en función de los cambios de presión y composición.
6. El volumen molar y los otros parámetros influyeron en la predicción arrojada por winprop.
7. Se logró reproducir el comportamiento de las propiedades de los fluidos al incorporarle la fase sólida (asfaleno), al equilibrio termodinámico de fases representado por la ecuación de estado actual del campo.
8. El ajuste del modelo termodinámico a partir de datos experimentales de los pozos, logró reproducir adecuadamente la precipitación de los asfáltenos en función de los cambios de presión y composición.
9. El volumen molar ( $V_s$ ), juega un papel muy importante en los parámetros que conducen a la precipitación de los asfáltenos.
10. Las cantidades de sensibilizaciones permitieron analizar las diferencias, cuando se cambian los parámetros de interacción.



# CONCLUSIONES

11. El mejor resultado se obtienen, sabiendo que tanto afecta el Volumen molar a la curva.
12. La utilización de esta metodología puede ser usada en próximos modelajes de la solubilidad de asfáltenos.



# RECOMENDACIONES

- Realizar las distintas modificaciones a la data experimental, para que tengan un orden lógico.
- Realizar más sensibilizaciones para obtener los resultados deseados.
- Manejar de manera optima, y guiándose por el manual el programa Winprop.
- Conocer los parámetros que se necesitan para realizar el modelaje.
- Realizar las pertinentes pruebas en el laboratorio que permitan verificar los datos experimentales reportados en le informe.
- Realizar los respectivos análisis a las curvas para verificar si conviene o no la data, para su posterior modificación.



# BIBLIOGRAFÍA

1. Barrios S., **“Evaluación del ordenamiento de tapones de un núcleo compuesto en la depositación de asfáltenos en muestra de fluido del pozo SBC-107 del Campo Carito”**, Tesis de Grado, Venezuela (2007).
2. García., **“Correlación entre parámetros fisicoquímicos de asfáltenos y parámetros clásicos indicadores de madurez de roca fuente: formación la Luna, sección quebrada Maraca, Cuenca de Maracaibo”**, Tesis de Grado, Venezuela (2005).
3. Fonseca M., **“Determinación experimental de los efectos de diversos factores sobre la precipitación de asfáltenos en el medio poroso: Estado del Arte”**, Informe Técnico, Venezuela (2005).
4. Bermúdez A., **“Determinación de la influencia de la presión, temperatura y la viscosidad, sobre la precipitación de asfáltenos en pozos productores de hidrocarburos en el campo Santa Bárbara.”**, Informe Técnico, Venezuela (2000).
5. **“Revisión bibliográfica asfáltenos”**. (Sin fecha de publicación).  
<http://revisionbibliografica.com/asfaltenos.html>
6. Rafael, B Acosta., **“Propiedades de los hidrocarburos”** Departamento de Ingeniería de Petróleo. Universidad de Oriente, Venezuela.
7. José Gregorio Delgado., **“ASFALTENOS, Composición, Agregación, Precipitación”**, Cuaderno FIRP N° S369-A, Laboratorio FIRP, Escuela de Ingeniería Química, Universidad de los Andes Mérida 5101 Venezuela, (2006).
8. Pedroza T., Calderón G. & Rico A., **Precipitación de asfaltenos durante la explotación de yacimientos en Venezuela. Fase IV: Efectos de la precipitación de asfáltenos sobre las propiedades de la roca.** Informe Técnico, PDVSA – INTEVEP, Venezuela. (1994).



# BIBLIOGRAFÍA

9. José Gregorio Delgado., **“ASFALTENOS, Ocurrencia y floculación”**, Cuaderno FIRP N° S369-PP, Laboratorio FIRP, Escuela de Ingeniería Química, Universidad de los Andes Mérida 5101 Venezuela, (2004).
10. Jhaison., **“Evaluar la factibilidad de utilizar los parámetros fisicoquímicos de los asfáltenos como herramienta de correlación de los crudos biodegradados procedentes del área de Junín y Ayacucho, Faja del Orinoco, Cuenca Oriental de Venezuela. Trabajo de Grado, Universidad Central De Venezuela. (2002).**
11. Rafael, B Acosta., **“Propiedades de los hidrocarburos”**, Departamento de Ingeniería de petróleo. Universidad de Oriente, Venezuela.
12. Bermúdez, A.M., Guarique, J.G., **“Determinación de la influencia de la Presión, Temperatura y la Viscosidad Sobre la Precipitación de asfáltenos en Pozos Productores de Hidrocarburos en el campo Santa Bárbara”** Tesis de Grado, UDO; Barcelona (2000).
13. Gonzalo, Rojas., **“Características de los asfáltenos y problemas asociados a su precipitación en medios porosos e instalaciones. Manual Técnico.**
14. Barrios A., Fonseca M. & Gimenez J. **“Determinación experimental de los efectos de diversos factores sobre la precipitación de asfaltenos en el medio poroso”**. Informe de Inteligencia Tecnológica, PDVSA-INTEVEP, Venezuela. (2004).
15. Rojas, Gonzalo. **“Ingeniería de Yacimientos de Gas Condesado”**. Puerto La Cruz (2003).
16. McCain W., **“The Properties of Petroleum Fluids,” editorial PennWell Books, 2da edición, Tulsa, Oklahoma. (1989).**
17. **“Diagrama de fase”**. (Sin fecha de publicación).  
<http://Diagramadefases.com/química.html>



# APÉNDICE A

- **Muestra de cálculos para todos los procedimientos de caracterización.**

## Calculo del % molar de los asfáltenos:

Ahora vamos a calcular cuánto es el % molar de los asfáltenos:

### **Para el pozo 1:**

La fracción molar la podemos determinar de la relación:

$$x_{Asph} = \frac{w_{Asph} \times MW_{Oil}}{MW_{Asph}}$$

### **Formula 1**

De los datos, **de la tabla 3**, se tiene que:

$$MW_{oil} = MW_{Pozo1} = 98.41 \text{ grs/mol.}$$

$$\% \text{ p/p de asfáltenos en el crudo vivo} = 3.37\%$$

De la tabla de componentes se tiene que el peso molecular del asfálteno es: 632.246 grs/mol.

$$Mw_{asf} = 632,246 \text{ grs/mol.}$$

Por lo que de la sustitución en la **fórmula 1**, se tiene que la fracción molar del asfálteno es: 0.00524545.

$$X_{asf} = 0.00524545.$$

Lo que se tendrá entonces para el componente:

Fracciones
C10-C17



# APÉNDICE A

C18-C26
C27-C33
C34+

$$C_{34\text{asf}+} = 0.03248242 - 0.00524545 = 0.02723697.$$

## Para el pozo 2:

La fracción molar la podemos determinar de la relación:

$$x_{\text{Asph}} = \frac{w_{\text{Asph}} \times MW_{\text{Oil}}}{MW_{\text{Asph}}}$$

### Formula 1

De los datos, **de la tabla 4**, se tiene que:

$$MW_{\text{oil}} = MW_{\text{Pozo2}} = 63,18 \text{ grs/mol.}$$

$$\% \text{ p/p de asfaltenos en el crudo vivo} = 2,23\%$$

De la tabla de componentes se tiene que el peso molecular del asfálteno es:

$$Mw_{\text{asf}} = 514,198 \text{ grs/mol.}$$

Por lo que de la sustitución en la **fórmula 1**, se tiene que la fracción molar del asfálteno es: 0,02941272

$$X_{\text{asf}} = 0,02941272$$

Lo que se tendrá entonces para el componente

Fracciones
C10-C17
C18-C26
C27-C33
C34+

$$C_{34\text{asf}+} = 0.02941272 - 2,740022327 \times 10^{-3} = 0,026672697$$



# APÉNDICE A

## Para el pozo 3:

La fracción molar la podemos determinar de la relación:

$$x_{Asph} = \frac{w_{Asph} \times MW_{Oil}}{MW_{Asph}}$$

**Formula 1**

De los datos, **de la tabla 5**, se tiene que:

$$MW_{oil} = MW_{Pozo3} = 75,02 \text{ grs/mol.}$$

$$\% \text{ p/p de asfaltenos en el crudo vivo} = 0,34\%$$

De la tabla de componentes se tiene que el peso molecular del asfálteno es:

$$Mw_{asf} = 507,593 \text{ grs/mol.}$$

Por lo que de la sustitución en la **fórmula 1**, se tiene que la fracción molar del asfálteno es: 0.0005025049597

$$X_{asf} = 0.0005025049597$$

Lo que se tendrá entonces para el componente

Fracciones
C10-C17
C18-C26
C27-C33
C34+

$$C_{34asf+} = 0.037432719 - 0.0005025049597 = 0,036930214.$$

## Para el pozo 4:

La fracción molar la podemos determinar de la relación:





# APÉNDICE A

$$x_{Asph} = \frac{w_{Asph} \times MW_{Oil}}{MW_{Asph}}$$

**Formula 1**

De los datos, **de la tabla 6**, se tiene que:

$$MW_{oil} = MW_{Pozo1} = 109,38 \text{ grs/mol.}$$

$$\% \text{ p/p de asfaltenos en el crudo vivo} = 4,27\%$$

De la tabla de componentes se tiene que el peso molecular del asfálteno es:

$$Mw_{asf} = 701,297 \text{ grs/mol.}$$

Por lo que de la sustitución en la **fórmula 1**, se tiene que la fracción molar del asfálteno es: 0,006659840267

$$X_{asf} = 0.006659840267$$

Lo que se tendrá entonces para el componente

Fracciones
C10-C17
C18-C26
C27-C33
C34+

$$C_{34asf+} = 0.055433277 - 0.006659840267 = 0,048773436.$$

## Calculo de fugacidad

### Para el Pozo 1: 6000 Onset de floculación

Para el cálculo de la fugacidad de referencia, se utilizara el valor de referencia a 6000 lpc a 270°F.

$$\% \text{ w de asfaltenos} = 0.07 \% \text{ p/p de asfaltenos precipitados.}$$

Sacando la fracción molar, usando la **fórmula 1** se tiene que:



## APÉNDICE A

$$\text{Molar fracción} = 1.08956 \times 10^{-4} = 0.000108956.$$

Por lo tanto para el cálculo de fugacidad relativa el % de la fracción  $C_{34\text{asf}+}$  es:

$$C_{34\text{asf}+} = 0.00524545 - 0.000108956$$

$$C_{34\text{asf}+} = 0.00513649399.$$

$$F^* = 0.00513649399.$$

### Para el Pozo 2: 8000 Onset de floculación.

% w de asfáltenos = 0,38 % p/p de asfáltenos precipitados.

Sacando la fracción molar, usando la **fórmula 1** se tiene que:

$$\text{Molar fracción} = 0.02941272$$

Por lo tanto para el cálculo de fugacidad relativa el % de la fracción  $C_{34\text{asf}+}$  es:

$$C_{27\text{asf}+} = 0,02941272 - 0,0005038603806$$

$$C_{27\text{asf}+} = 0.02890859$$

$$F^* = 0.02890859$$

### Para el Pozo 3: 8000 Onset de floculación.

**Temperatura 297°F**

% w de asfáltenos = 0,19 % p/p de asfáltenos precipitados.

Sacando la fracción molar, usando la **fórmula 1** se tiene que:

$$\text{Molar fracción} = 0,028081159$$

Por lo tanto para el cálculo de fugacidad relativa el % de la fracción  $C_{34\text{asf}+}$  es:

$$C_{27\text{asf}+} = 0,028081159 - 0,00028008115951$$

$$C_{27\text{asf}+} = 0.00022242383019$$

$$F^* = 0.00022242383019$$



# APÉNDICE B

```

*****
*
*      WINPROP 2009.10
*      EOS Phase Property Program
*      General Release for Win32
*      2009-May-27 13:45:24
*
*      (c) Copyright 1977 - 2009
*      Computer Modelling Group Ltd., Calgary, Canada
*      All Rights Reserved
*
*****

```

```

Command-line Arguments: -dd
-f d:\Documents and Settings\leandrog\Mis documentos\WINPROP\2009.10\TPL\CRUDO CRC-9-fraction.DAT

```

```

Maximum Dimensions:
Component = 200
SCN Group In + Fractions = 200; Lab. Calculation points = 200
Streams in Process = 200; Units in Process = 20
Regression variables = 50; Regression data points = 10000

```

```

**FILE NAME: CRUDO CRC-9-FRACTION.DAT
*FILENAME *OUTPUT *SRFOUT *REGLUMPSPLIT *GEMOUT *NONE *STARSKV *NONE *GEMZDEPTH *NONE *IMEXPVT *NONE
*WINPROP '2009.10'

```

```

**----- TITLES/EOS/UNITS
**REM CRC-9
*TITLE1 "
*TITLE2 "
*TITLE3 "
*UNIT *FIELD
*INFEED *MOLE
*MODEL *PR *1978

```

```

**----- COMPONENT SELECTION/PROPERTIES
**REM COMPOSITION ORIGINAL CRC-9
*NC 13 13

```

```

*COMPNAME
'N2' 'CO2' 'C1' 'C2' 'C3'
'IC4' 'NC4' 'IC5' 'NC5' 'FC6'
'FC7' 'FC8' 'FC9'

```

```

*HFLAG
0 3 1 1 1
1 1 1 1 1
1 1 1

```

```

*PCRT
33.5 72.8 45.4 48.2 41.9
36 37.5 33.4 33.3 32.46
30.97 29.12 26.94
*TCRT
126.2 304.2 190.6 305.4 369.8
408.1 425.2 460.4 469.6 507.5
543.2 570.5 598.5

```

```

*AC
.04 .225 .008 .098 .152
.176 .193 .227 .251 .27504
.308301 .351327 .390781
*MW
28.013 44.01 16.043 30.07 44.097
58.124 58.124 72.151 72.151 86
96 107 121

```

```

*VSHIFT
0 0 0 0 0
0 0 0 0 0
0 0 0

```

```

*ZRA
.2905 .2736 .2876 .2789 .2763
.275 .2728 .2716 .2685 .27126
.26642 .26412 .26223

```

```

*VCRIT
.0895 .094 .099 .148 .203
.263 .255 .306 .304 .344
.381 .421 .471

```

```

*VISVC
.0895 .094 .099 .148 .203
.263 .255 .306 .304 .344
.381 .421 .471

```

```

*OMEGA
4.57235529E-01 4.57235529E-01 4.57235529E-01 4.57235529E-01 4.57235529E-01
4.57235529E-01 4.57235529E-01 4.57235529E-01 4.57235529E-01 4.57235529E-01
4.57235529E-01 4.57235529E-01 4.57235529E-01 4.57235529E-01

```

```

*OMEGA
7.77960739E-02 7.77960739E-02 7.77960739E-02 7.77960739E-02 7.77960739E-02
7.77960739E-02 7.77960739E-02 7.77960739E-02 7.77960739E-02 7.77960739E-02
7.77960739E-02 7.77960739E-02 7.77960739E-02 7.77960739E-02

```

```

*SG
.809 .818 .3 .356 .507
.563 .584 .625 .631 .69
.727 .749 .768

```



# GLOSARIO DE TÉRMINOS

## -A-

**Adsorción:** Es la capacidad que tiene una molécula para unirse o adherirse a la superficie de otra.

**Acéntrico, Factor:** se define como el logaritmo en base diez de la presión de vapor reducida a la temperatura reducida de 0.7, según:

**Agregación, efecto de:** Se produce por una variación en la concentración del agente peptizante (resina) en el petróleo causando que cambie la cantidad adsorbida en la superficie de las partículas de orgánicos pesados dejando espacios vacíos que permite las partículas de orgánicos pesados se junten y floculen entre sí.

**Aromáticos, hidrocarburos:** Son hidrocarburos compuestos por el benceno y sus derivados. Este compuesto tiene una estructura molecular con anillos simétricos y su fórmula es  $C_6H_6$ .

**Asfáltenos:** Los asfáltenos son partículas sólidas, semicristalinas y friables de color negro brillante que están presentes en el crudo en forma de coloides.

## -C-

**Coloides:** son partículas con diámetro en el orden de 1 a 100 nm, que son capaces de mantenerse suspendidas sin flotar o precipitar en un líquido.

**Coloides liofílicos:** son aquellos que no están disueltos por el medio líquido y su dispersión consiste en un sistema de dos fases.

**Coloides liofóbicos:** son aquellos que si están disueltos en el medio que lo rodea y con el cual constituyen un sistema de una sola fase.

## -D-

**Deposición:** Fenómeno que se produce en las mezclas de crudo-asfalteno en la cual las partículas de asfalteno una vez floculadas, precipitan y se van depositando

## -E-



# GLOSARIO DE TÉRMINOS

**Estérico coloidal, efecto:** Se produce por un incremento en el contenido de hidrocarburos parafínicos de una mezcla de crudo, entonces los productos orgánicos pesados (asfaltenos) forman coloides, se separarán de la fase de petróleo en un agregado y permanecen suspendidas en el petróleo por algún agente de peptización como las resinas.

**Electrocínético, efecto:** se produce debido al desarrollo de una diferencia de potencial eléctrico a lo largo de la longitud del conducto, generado por el movimiento de partículas coloidales cargadas.

**-F-**

**Floculación:** Es el fenómeno que se produce al adherirse muchas partículas de productos orgánicos pesados como asfaltenos formando partículas de mayor tamaño.

**-M-**

**Micelas:** Son entidades moleculares separadas del crudo que resultan de la asociación del asfaleno y las resinas. Esta asociación se produce por la adsorción de las resinas en la superficie de los monómeros de asfaltenos, actuando como una capa protectora.

**-O-**

**Órganometálicos:** moléculas de origen metálico que se encuentran en los materiales orgánicos formando enlaces o como componentes de los anillos estructurales.

**-P-**

**Parafínicos, hidrocarburos:** También conocidos como hidrocarburos saturados o alcanos, son compuestos en los cuales cada átomo de carbono está enlazado con cuatro átomos de hidrógeno.

**Peso Molecular:** Es el número de gramos que contiene al número de Avogadro de moléculas. Es simplemente la suma de las masas atómicas de los átomos constituyentes.

**Peptización:** Es el proceso en el cual las resinas se adhieren a la superficie de los asfaltenos, rodeándolos y evitando que estos se unan entre sí.



# GLOSARIO DE TÉRMINOS

**Polidispersividad, efecto de:** Efecto en el cual los componentes de un petróleo se encuentran dispersos uniformemente, pero por efecto del cambio de presión o de temperatura se rompe este equilibrio y las partículas de asfalteno forman agregados.

**Polímeros:** Son moléculas grandes que consisten en la repetición de pequeñas unidades llamadas monómeros.

## -R-

**Resinas:** Se definen como la fracción del crudo constituida por agregados de anillos aromáticos fusionados entre sí.

## -S-

**Solubilidad:** es la medida del trabajo que debe hacerse para vencer la interacción entre las moléculas de una sustancia pura tomando en cuenta las fuerzas de dispersión, las fuerzas dipolares y las uniones con Hidrógeno.

**Solvente:** Es el poder que tiene una sustancia líquida para disolver a otra sólida (soluta).

## -U-

**Umbral de Flocculación:** Es el punto en el cual se inicia la flocculación de los asfáltenos.

## -V-

**Volumen Molar:** es el volumen que ocupa un mol de una sustancia a unas condiciones determinadas.

## -X-

**Xileno:** Compuesto aromático de alto peso molecular, su fórmula es  $C_{10}H_{12}$ .

## -Y-

**Yacimiento Saturado:** Son aquellos que se encuentran por debajo de su presión de burbujeo, es decir, el fluido del yacimiento se encuentra en estado bifásico (gas-líquido) ya que existe gas libre en el yacimiento.



# ***GLOSARIO DE TÉRMINOS***

**Yacimiento Sub-saturado:** Son aquellos que se encuentran por encima de su presión de burbujeo, es decir, el fluido del yacimiento se encuentra en estado monofásico, ya que todo el gas se encuentra disuelto en el crudo.

**METADATOS PARA TRABAJOS DE GRADO, TESIS Y ASCENSO:**

<b>TÍTULO</b>	MODELAJE TERMODINAMICO DE LA SOLUBILIDAD DE LOS ASFALTENOS DE UN YACIMIENTO EN EL ORIENTE DEL PAIS, UTILIZANDO LA ECUACION DE ESTADO (EDE) CUBICA DE PENG ROBINSON.
<b>SUBTÍTULO</b>	

**AUTOR (ES):**

<b>APELLIDOS Y NOMBRES</b>	<b>CÓDIGO CULAC / E MAIL</b>
Leandro Brito, Gheira del Valle.	<b>CVLAC:</b> 16.545.553 <b>E MAIL:</b> veronikk17@hotmail.com
	<b>CVLAC:</b> <b>E MAIL:</b>
	<b>CVLAC:</b> <b>E MAIL:</b>
	<b>CVLAC:</b> <b>E MAIL:</b>

**PALÁBRAS O FRASES CLAVES:**

\_\_\_\_\_ Modelaje

\_\_\_\_\_ Asfaltenos

\_\_\_\_\_ Solubilidad

\_\_\_\_\_ Yacimientos



**METADATOS PARA TRABAJOS DE GRADO, TESIS Y ASCENSO:**

<b>ÀREA</b>	<b>SUBÀREA</b>
Ingeniería y Ciencias Aplicadas	Ingeniería de Petróleo

**RESUMEN (ABSTRACT):**

El presente trabajo muestra los resultados del modelado termodinámico de la solubilidad de asfáltenos de un Campo al oriente del país, basado en datos experimentales. El Campo presenta un significativo gradiente composicional, con una zona de gas condensado en la cresta y crudo negro subsaturado en la parte más baja de la estructura. En esta zona la precipitación de asfáltenos es un problema grave, donde el taponamiento del yacimiento, pozos y líneas de superficie, afecta drásticamente la productividad y el recobro final de petróleo. En el área se llevan a cabo proyectos de inyección de agua y gas a altas presiones para ayudar a minimizar la precipitación de los asfáltenos.

---

**METADATOS PARA TRABAJOS DE GRADO, TESIS Y ASCENSO:**

METADATOS PARA TRABAJOS DE GRADO, TESIS Y ASCENSO

**CONTRIBUIDORES:**

APELLIDOS Y NOMBRES	ROL / CÓDIGO CVLAC / E_MAIL				
	ROL	CA	AS X	TU	JU
Ing. Rayda Patiño Camino (Ms.C)	CVLAC:	11.833.699			
	E_MAIL	raydapatino@gmail.com			
	E_MAIL				
	ROL	CA	AS	TU	JU X
Ing. Mec. Rafael Barraeta (M. Sc)	CVLAC:	6.961.032			
	E_MAIL	rafaelbarraeta@cantv.net			
	E_MAIL				
	ROL	CA	AS	TU	JU X
Ing. Pet. Gabriel Guzmán	CVLAC:	14.316.176			
	E_MAIL	gabrielguzman@gmail.com			
	E_MAIL				
	ROL	CA	AS	TU	JU X
	CVLAC:				
	E_MAIL				
	E_MAIL				
	ROL	CA	AS	TU	JU

**FECHA DE DISCUSIÓN Y APROBACIÓN:**

AÑO	MES	DÍA
2011	12	05

**LENGUAJE. SPA**

**METADATOS PARA TRABAJOS DE GRADO, TESIS Y ASCENSO:**

**ARCHIVO (S):**

<b>NOMBRE DE ARCHIVO</b>	<b>TIPO MIME</b>
Tesis Modelaje Termodinámico de la Solubilidad de los Asfaltenos.doc	Aplicación/msword

**CARACTERES EN LOS NOMBRES DE LOS ARCHIVOS:** A B C D E F G H I J K L M N O P Q  
R S T U V W X Y Z . a b c d e f g h i j k l m n o p q r s t u v w x y z . 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 .

**ALCANCE**

**ESPACIAL:** Universidad De Oriente. Núcleo Anzoátegui (OPCIONAL)

**TEMPORAL:** Indefinido (OPCIONAL)

**TÍTULO O GRADO ASOCIADO CON EL TRABAJO:**

Ingeniería de Petróleo

**NIVEL ASOCIADO CON EL TRABAJO:**

Pre-Grado

**ÁREA DE ESTUDIO:**

Departamento de Petróleo

**INSTITUCIÓN:**

Universidad de Oriente. Núcleo Anzoátegui

**METADATOS PARA TRABAJOS DE GRADO, TESIS Y ASCENSO:**

**DERECHOS**

**De acuerdo con el Artículo 41 del Reglamento de Trabajo de Grado:**

“Los Trabajos de Grado son de la exclusiva propiedad de la Universidad de Oriente y sólo podrán ser utilizados para otros fines con el consentimiento del Consejo de Núcleo respectivo, quien deberá participarlo al Consejo Universitario, para su autorización.”

Leandro Brito, Gheira del Valle.

AUTOR

Ing. Rayda Patiño  
TUTOR

Ing. Rafael Barrueta  
JURADO

Ing. Oly Guerra  
JURADO

Ing. Rayda Patiño

POR LA SUBCOMISION DE TESIS

