

**CONSIDERACIONES TEORICAS Y EXPERIMENTALES EN ENSAYOS DE  
PRECIPITACION DE SÓLIDOS MEDIANTE EL SISTEMA DE DETECCION  
DE SÓLIDOS.**

**JORGE IGNACIO TORRES GAVIRIA**

**MARLON JULIAN MARTINEZ SALCEDO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DEL SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERIA DE PETRÓLEOS  
BUCARAMANGA  
2009**

**CONSIDERACIONES TEORICAS Y EXPERIMENTALES EN ENSAYOS DE  
PRECIPITACION DE SÓLIDOS MEDIANTE EL SISTEMA DE DETECCION  
DE SÓLIDOS SDS.**

**JORGE IGNACIO TORRES GAVIRIA  
MARLON JULIAN MARTINEZ SALCEDO**

Trabajo de grado presentado como requisito para  
Obtener el título de Ingeniero de Petróleos

**Ing. JULIO CESAR PÉREZ ANGULO  
Director**

**Qco. CARLOS ALBERTO CORONADO PARRA  
Co-Director**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DEL SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERIA DE PETRÓLEOS  
BUCARAMANGA  
2009**

*Me siento el hombre más afortunado, hoy estoy aquí gracias a Dios y al esfuerzo de mi gran familia, a ellos dedico este logro y mi felicidad.*

*De Villa Hermosa salí y mi abuela en el Buhio me abrazo. Hoy estoy aquí pensando en el amor de mis Padres, Madres, Hermanos, Tíos, Primos, pienso en el cariño de mi Familia y de mis Amigos. Le doy gracias a la vida y le dedico esta alegría a los que hoy están con Dios.*

*A mi Chuvis, gracias a ella mi corazón revivió, para llenar mi vida de Paz, Armonía y Amor. Te Amo.*

*A todos mis amigos de carrera, con quienes compartí los mejores años de mi vida, a ellos les debo gratitud y eterna amistad.*

*A Santander porque me acogió y me dio la oportunidad de formarme integralmente, a todas las personas que me ayudaron y me tendieron la mano, todas las vivencias nunca las olvidare y a mis grandes amigos de Santander los llevo en mi corazón.*

**Jorge T.**

*Al alcanzar esta meta de mi vida, la dedico a Dios, por darme la oportunidad de compartir y conocer tantas cosas bellas con todos los que me rodean.*

*A mis padres, mi hermana y mi tía Yolanda, quienes con tan nobles y grandes ideales, esfuerzos y desvelos lucharon para proporcionarme un brillante porvenir profesional, nunca lo habría logrado sin ellos.*

*A mi Mor quien la amo con todo mi corazón, por su apoyo incondicional y de quien aprendo todo los días.*

*A todas esas personas que de una u otra manera me ayudaron con sus enseñanzas, comentarios y consejos, les debo mucho porque uno no nace se hace, muchas Gracias.*

**Marlon J.**

## **Agradecimientos**

*A nuestro Director Ing. Carlos Alberto Coronado Parra, por toda su colaboración y apoyo en el desarrollo de este trabajo. Por su amistad y por su gran ejemplo de vida.*

*A mi Director Msc. Julio Cesar Pérez Angulo, por todo su apoyo, orientación y enseñanzas en el desarrollo de nuestra carrera profesional.*

*A todos los compañeros del Laboratorio PVT del ICP, por su apoyo y dedicación en la construcción del proyecto, muchas gracias.*

*Al Profesor Msc. Emiliano Ariza León por su valioso aporte conceptual en fundamentos termodinámicos durante el desarrollo de la tesis y por todas sus enseñanzas en estos años de carrera.*

*A la Ing. Adriana Méndez por su apoyo y compromiso en este trabajo.*

*Al Ing. Daniel Gómez Peña por el gran interés presentado hacia nuestro trabajo conceptual y experimentalmente, por su orientación en el desarrollo de las pruebas en el Laboratorio PVT.*

## TABLA DE CONTENIDO

<b>1</b>	<b>DEPOSITACIÓN DE SÓLIDOS</b>	<b>20</b>
1.1	Parafinas	20
	Tabla 1 Puntos de fusión para ceras parafínicas	21
1.1.1	Pruebas de laboratorio para crudos parafínicos	22
1.1.1.1	Punto de cristalización (Cloud Point) y curvas de enfriamiento	22
1.1.1.2	Punto de congelación (Pour point)	22
1.1.2	Deposición de parafinas	23
1.1.2.1	Factores que inciden en la formación de depósitos de Parafinas	23
1.1.3	Mecanismos de Deposición de Parafinas	25
1.1.3.1	Difusión molecular	26
1.1.3.2	Dispersión por corte o esfuerzo de cizalla	26
1.1.3.3	Movimiento Browniano	28
1.1.3.4	Decantación Gravitacional	29
1.1.4	Comportamiento de fases de las parafinas y envolvente de deposición	30
1.2	Asfaltenos	31
1.2.1	Pruebas de laboratorio para crudos Asfálticos y Parafínicos	33
1.2.1.1	Análisis SARA	33
1.2.2	Precipitación de los asfaltenos	34
1.2.2.1	Inyección de CO <sub>2</sub>	34
1.2.2.2	Inundación miscible	34
1.2.2.3	Variación del pH	35
1.2.2.4	Mezclas de corrientes de crudo	35
1.2.2.5	Compuestos orgánicos incompatibles	35
1.2.2.6	Estimulación de pozos	35
1.2.2.7	Agitación	36

1.2.2.8	Caída de presión	36
1.2.2.9	Líneas de potencial	37
1.2.2.10	Caída de la temperatura	37
1.2.2.11	Superficie metálicas cargadas	37
1.2.3	Comportamiento de fases de los Asfáltenos y envolvente de depositación	38
1.2.4	Reversibilidad de los Asfaltenos	40
1.2.5	Modelamiento de la precipitación de los asfaltenos en el crudo.	41
1.3	El Efecto Mutuo de las Parafinas y Asfaltenos en un Mismo Crudo	42
1.3.1	Efectos de los Asfaltenos sobre la Cristalización de las Parafinas	43
1.3.2	Los Depósitos Mixtos	44
2	TECNICAS EXPERIMENTALES PARA MEDICION DE PRECIPITACION DE SOLIDOS DEL PETRÓLEO	45
2.1	Medición de la depositación de sólidos orgánicos en aceites	45
2.1.1	Medición del Onset	45
2.1.1.1	Método Ultrasónico	45
2.1.1.2	Conductividad Eléctrica	48
2.1.1.3	Microscopia polar a altas presiones	48
2.1.1.4	Mediciones del Onset usando el DSC a alta presión	49
2.1.1.5	Medición de volúmenes de depositación de aceites vivos	49
2.1.1.6	Técnicas de medición estandarizadas: WAT bajo condiciones de flujo	51
2.1.1.7	Técnica de transmitancia de luz	52
3	SISTEMA DE DETECCIÓN DE SÓLIDOS SDS	58
3.1	Celda de Comportamiento de Fases	59
3.2	Especificaciones Técnicas del SDS	62

<b>3.3</b>	<b>Preparación de la Muestra</b>	<b>62</b>
<b>3.4</b>	<b>Descripción de los Análisis</b>	<b>63</b>
3.4.1	Evaluación de la Precipitación de Asfaltenos por cambios de Presión	63
3.4.2	Evaluación de la reversibilidad de Asfaltenos Precipitados	67
3.4.3	Evaluación de la Cristalización de Parafinas por cambios de Temperatura	69
<b>4.</b>	<b>ESTUDIO DE LA PRECIPITACIÓN DE SÓLIDOS REALIZADO A UNA MUESTRA DE FONDO DEL POZO TM-I</b>	<b>75</b>
4.1	Propiedades del Yacimiento	76
4.2	Generalidades del Muestreo	76
4.3	Estudio de Precipitación de Sólidos	76
4.3.1	Determinación del Onset de Precipitación de Asfáltenos–Sistema SDS	78
4.3.2	Determinación del Onset de Cristalización de Parafinas – Sistema SDS	81
4.3.3	Determinación del Onset de Cristalización de Parafinas- Equipo NIR	84
4.3.3.1	Condiciones de Operación	85
4.3.3.2	Onset de Cristalización de Parafinas	86
4.4	Análisis de los resultados obtenidos	88
	<b>CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES</b>	<b>93</b>
	<b>BIBLIOGRAFIA</b>	<b>95</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b>	<b>Deposición de parafinas por difusión molecular</b>	<b>27</b>
<b>Figura 2</b>	<b>Deposición de parafinas por corte</b>	<b>27</b>
<b>Figura 3</b>	<b>Efecto del régimen de flujo sobre la deposición de parafinas</b>	<b>28</b>
<b>Figura 4</b>	<b>Deposición de parafinas por movimiento Browniano</b>	<b>29</b>
<b>Figura 5</b>	<b>Envolvente de precipitación de parafinas (EDP)</b>	<b>30</b>
<b>Figura 6</b>	<b>Envolvente de Deposición de Asfáltenos (EDA).</b>	<b>39</b>
<b>Figura 7</b>	<b>Envolvente de Deposición de Asfáltenos (EDA).</b>	<b>40</b>
<b>Figura 8</b>	<b>Celda Ultrasónica</b>	<b>46</b>
<b>Figura 9</b>	<b>Esquema del Aparato Ultrasónico</b>	<b>47</b>
<b>Figura 10</b>	<b>Medición de Volúmenes a alta presión</b>	<b>50</b>
<b>Figura 11</b>	<b>WAT bajo condiciones de Flujo</b>	<b>51</b>
<b>Figura 12</b>	<b>Tecnica de transmitancia de luz-NIR</b>	<b>54</b>
<b>Figura 13</b>	<b>Tecnica de transmitancia de luz- SDS</b>	<b>57</b>
<b>Figura 14</b>	<b>Transmitancia del Láser a través del fluido</b>	<b>58</b>
<b>Figura 15</b>	<b>Celda de Comportamiento de Fases</b>	<b>60</b>
<b>Figura 16</b>	<b>Esquema general del Sistema de Detección de Sólidos SDS</b>	<b>61</b>
<b>Figura 17</b>	<b>Registro en tiempo real de los resultados de la prueba</b>	<b>64</b>

<b>Figura 18 PTL vs Presión, ocurre Precipitación en un Proceso Isotérmico</b>	<b>65</b>
<b>Figura 19 Punto de Onset de Precipitación de Asfaltenos</b>	<b>65</b>
<b>Figura 20 Envolverte de Depositación de Asfáltenos</b>	<b>66</b>
<b>Figura 21 PTL vs Presión, No se presenta Precipitación</b>	<b>67</b>
<b>Figura 22 Comportamiento de la Evaluación de la Precipitación de Asfaltenos.</b>	<b>68</b>
<b>Figura 23 Comportamiento prueba de Reversibilidad de asfaltenos Precipitados.</b>	<b>69</b>
<b>Figura 24 Registro en tiempo real de los resultados de la prueba</b>	<b>70</b>
<b>Figura 25 Determinación del Onset de Cristalización de Parafinas</b>	<b>71</b>
<b>Figura 26 Envolverte de cristalización de Parafinas</b>	<b>72</b>
<b>Figura 27 Resultados Obtenidos en cada Prueba (Envolverte de Depositación de Asfáltenos) EDA</b>	<b>80</b>
<b>Figura 28 Envolverte de Depositación de Parafinas</b>	<b>83</b>
<b>Figura 29. Envolverte de depositación de Parafinas de una muestra de fondo del Pozo TM-I, Equipo NIR</b>	<b>87</b>
<b>Figura 30. Envolvertes de Precipitación de Asfáltenos y Parafinas Pozo TM-I – Sistema SDS</b>	<b>89</b>
<b>Figura 31. Envolverte de Precipitación de Parafinas SDS y NIR</b>	<b>92</b>

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla. 1 Puntos de fusión para ceras parafínicas</b>	<b>21</b>
<b>Tabla. 2 Condiciones de Operación en cada valor de Temperatura</b>	<b>78</b>
<b>Tabla. 3 Valores de Presión obtenidos en cada prueba</b>	<b>79</b>
<b>Tabla. 4 Resultados Análisis SARA</b>	<b>79</b>
<b>Tabla. 5 Condiciones de Operación para cada valor de Presión</b>	<b>82</b>
<b>Tabla. 6 Resultados Obtenidos en cada Prueba</b>	<b>82</b>
<b>Tabla. 7 Presiones de operación</b>	<b>85</b>
<b>Tabla. 8 Temperaturas de operación</b>	<b>86</b>
<b>Tabla. 9 Onset de Cristalización de Parafinas-NIR</b>	<b>86</b>

## RESUMEN

**TITULO: CONSIDERACIONES TEORICAS Y EXPERIMENTALES EN ENSAYOS DE PRECIPITACION DE SÓLIDOS MEDIANTE EL SISTEMA DE DETECCION DE SÓLIDOS SDS.**

**AUTORES: JORGE IGNACIO TORRES GAVIRIA  
MARLON JULIAN MARTINEZ SALCEDO**

**PALABRAS CLAVES:** *SDS, PTL, Onset de Precipitación, Onset de Cristalización, Parafinas, Asfaltenos, envolvente de precipitación de Asfaltenos, envolvente de depositación de Parafinas, NIR.*

La precipitación y depositación de asfaltenos y parafinas ocasiona grandes problemas técnicos e importantes perjuicios económicos en toda la cadena de producción de Hidrocarburos. Se evidencia la necesidad de caracterizar correctamente las condiciones termodinámicas bajo las cuales sucede la precipitación de estos compuestos orgánicos y en base a este conocimiento garantizar el aseguramiento del flujo en los campos productores.

El presente trabajo estudia el problema de la depositación de sólidos orgánicos, adicionalmente se presenta un estado del arte de los métodos experimentales utilizados para describir este fenómeno y mediante la utilización de dos tecnologías diferentes se determinó el Onset de precipitación de Asfaltenos y Parafinas de una muestra de crudo al ser sometida diferentes condiciones termodinámicas.

Adicionalmente se caracteriza experimentalmente la envolvente de precipitación de Asfaltenos EDA y la envolvente de depositación de Parafinas EDP de la muestra tomada en fondo del pozo TM-I de la formación CB.

Se presentan los resultados obtenidos con el Sistema de Detección de Sólidos SDS al analizar la muestra del Pozo TM-I y se dan las recomendaciones para el uso de la tecnología del SDS.

Para la realización de este estudio se utilizó una muestra de crudo representativa, tomada en una fase en el fondo del pozo TM-I, perteneciente a la formación CB. La muestra fue tomada con muestreador tipo SPS, en superficie es transferida a un cilindro contenedor tipo SPS y es transportada al laboratorio para el análisis. Este tratamiento garantiza que la muestra al llegar al laboratorio conserva su representatividad.

---

\* Trabajo de Grado

\*\* Facultad de ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería de Petróleos,  
Director: Julio Pérez Angulo, Codirector: Carlos Coronado Parra

## ABSTRACT

**TITLE: THEORETICAL AND EXPERIMENTAL CONSIDERATIONS IN TESTING OF SOLID PRECIPITATION THROUGH THE DETECTION SYSTEM OF SOLID SDS.**

**AUTHORS: JORGE IGNACIO TORRES GAVIRIA.  
MARLON JULIAN MARTINEZ SALCEDO.**

**KEY WORDS:** *SDS, PTL, Onset of Precipitation, Onset of Crystallization, paraffins, asphaltenes, asphaltenes deposition envelope, paraffin deposition envelope, NIR.*

The precipitation and deposition of asphaltenes and paraffins caused major technical problems and significant economic damage throughout the production chain hydrocarbons. It demonstrates the need to properly characterize the thermodynamic conditions under which precipitation occurs in these organic compounds and based on this knowledge to ensure the flow assurance in production fields.

This paper studies the problem of deposition of organic solids, additionally presents a state of the art experimental methods used to describe this phenomenon by using two different technologies determined the Onset of Asphaltene and Paraffin precipitation of a sample oil when subjected different thermodynamic conditions.

Additionally, experimentally characterizes the envelope of EDA and asphaltene precipitation envelope EDP Paraffin deposition of the sample taken from bottom of the well MT-I formation CB.

The results obtained with the solid detection system SDS to analyze the sample TM-I Well, compared with those obtained using other experimental technology different. Finally there are recommendations for the use of technology SDS.

To carry out this study, a representative oil sample, taken at a phase in the bottom of the well MT-I, belonging to training BCC. The sample was taken with SPS type sampler, the surface is transferred to an SPS cylinder type container and transported to laboratory for analysis. This treatment ensures that the sample to reach the laboratory retains its representativeness.

---

\* Draft Grade

\*\* Physiochemical Engineering Faculty, School of Petroleum Engineering, and Director: Julio Perez Angulo, Co-Director: Carlos Coronado Parra

## INTRODUCCIÓN

La precipitación y depositación de Asfaltenos y Parafinas genera serios problemas operativos que tienen su origen en el comportamiento termodinámico propio de cada fluido y en su interacción con el medio, en toda la cadena de producción desde el yacimiento hasta el consumidor final.

La precipitación de sólidos orgánicos se asocia a cambios de presión, temperatura y composición. Estos cambios generan daños en la formación, obstrucción del flujo en el pozo, en líneas, bombas, válvulas de seguridad y demás. Por todo lo que esto implica en cuanto a costos de remediación y pérdidas significativas de producción, los avances tecnológicos están encaminados en prevenir y entender el comportamiento termodinámico del fenómeno.

Caracterizar adecuadamente las propiedades físicas del fluido bajo las cuales comienza la precipitación cuando se varía la presión, la temperatura o la composición durante un proceso permite: Realizar operaciones eficientes y lograr el Aseguramiento del Flujo.

Este trabajo estudia el comportamiento de una muestra de crudo tomada en fondo del Pozo TM-I de la formación CB, al ser sometida a variaciones de presión, temperatura y composición mientras es analizada con el sistema de Detección de sólidos SDS (Tecnología de punta que posee el Laboratorio de Análisis PVT de Ecopetrol - ICP).

En el desarrollo del presente trabajo se describe el funcionamiento operativo del SDS, los pasos que se deben seguir para realizar una prueba de detección de sólidos, los resultados obtenidos y el análisis de las variaciones de presión, temperatura y transmitancia de luz PTL (principio básico de funcionamiento del

SDS). Adicionalmente se presenta un estado del arte de las tecnologías experimentales utilizadas para el estudio de la precipitación de sólidos orgánicos.

Los resultados obtenidos con el SDS son comparados con los resultados obtenidos por el equipo Near infra red NIR (equipo que tiene el mismo principio físico de funcionamiento). Se presentan las conclusiones y recomendaciones del presente estudio.

Este trabajo se realizó en el marco del convenio de cooperación tecnológica celebrado entre Ecopetrol-ICP y la Universidad Industrial de Santander UIS.

## 1 DEPOSITACIÓN DE SÓLIDOS

Los compuestos orgánicos pesados como parafinas, ceras, resinas y asfáltenos pueden existir en el crudo en diferentes, formas, proporciones y pueden precipitar debido a diversas causas, ocasionando taponamiento en el yacimiento, en el pozo, en las tuberías, en las facilidades de superficie y a través de todo el sistema de transporte.

La depositación de las parafinas ocasiona aumento en la frecuencia de cierre de pozos y problemas operacionales, afectando severamente los sistemas de conducción y la eficiencia de las operaciones. Estos inconvenientes aumentan los costos de producción debido a que se crea la necesidad de implementar procedimientos preventivos y remediales como tratamientos mecánicos o químicos.

La precipitación de los asfáltenos generalmente ocurre durante la caída de la presión en la producción de yacimientos altamente insaturados o durante la inyección de gases hidrocarburos o CO<sub>2</sub>.

### 1.1 Parafinas

Las parafinas constituyen la clase más simple de compuestos orgánicos. Están constituidas por cadenas de hidrocarburos que poseen únicamente átomos de carbono e hidrógeno; son hidrocarburos saturados; a las parafinas pertenecen ceras de petróleo, aceite mineral, kerosene, gasolina, éter de petróleo, gas licuado de petróleo (LPG) y gas natural. Los aceites minerales y aceites lubricantes tiene un gran número de átomos de carbono, pero están dispuestos de manera ramificada o cíclica.

Las ceras parafínicas son hidrocarburos de alto peso molecular que solidifican a temperaturas relativamente bajas y causan problemas en la producción y en el almacenamiento. La palabra parafina significa poca afinidad, por tanto los depósitos de parafina no son solubles en muchos crudos o son inertes al ataque de ácidos, bases y agentes oxidante.

La parafina con más bajo punto de fusión la cual podría ser considerada un líquido en climas tropicales, es el hexadecano  $C_{16}H_{34}$ , el cual se funde a 65,3 °F y ebulle a 549,5 °F a presión atmosférica. Los puntos de fusión y ebullición incrementan regularmente a medida que se incrementa la longitud de la cadena parafínica. Las parafinas por encima de 60 átomos de carbono poseen puntos de fusión por encima de 212 °F. Las parafinas totalmente refinadas son incoloras.

La tabla muestra puntos de fusión para ceras parafínicas de diferente número de átomos de carbono.

**Tabla 1 Puntos de fusión para ceras parafínicas**

NÚMERO DE ÁTOMOS DE CABONO	PUNTO DE FUSIÓN (°F)
16	65
18	82
20	100
25	129
32	158
42	181
49	196
60	212

### **1.1.1 Pruebas de laboratorio para crudos parafínicos**

Las pruebas de laboratorio más importantes para caracterizar los crudos parafínicos son:

#### **1.1.1.1 Punto de cristalización (Cloud Point) y curvas de enfriamiento**

La Temperatura a la cual se forman los primeros cristales es llamada “cloud point” del crudo. Para aceites de colores claros una simple observación visual puede ser usada para determinar el cloud point, sin embargo para los aceites negros que son los más comunes se requiere iluminación láser o fotoceldas.

Un método alternativo para detectar el inicio de la cristalización de un aceite negro es mediante curvas de enfriamiento. Con este método, una mezcla de crudo se calienta a una temperatura mayor al cloud point esperado y es colocada en una celda de estudio. La muestra es agitada continuamente y monitoreada su temperatura usando una termocupla conectada a la cinta de la carta registradora dejando constante la presión. Como la muestra se enfría lentamente, el trazo de la termocupla mostrará un punto de inflexión en la curva de temperatura. Este punto de inflexión es causado por la liberación del calor de cristalización de la parafina a medida que esta cambia de líquido a sólido.

Por encima del cloud point un crudo no puede experimentar problemas de parafinas de ninguna clase.

#### **1.1.1.2 Punto de congelación (Pour point)**

El “Pour point” de un crudo es la temperatura a la cual el aceite deja de fluir en un tubo de diámetro interno de 30 a 30,5 mm, cuando el tubo es rotado de la posición vertical a la horizontal y mantenido así por cinco segundos. El “Pour point” de un crudo refleja la capacidad de la parafina dentro del aceite para

desarrollar una red cristalina de suficiente resistencia para retener e inmovilizar la fase de aceite.

## **1.1.2 Depositación de parafinas**

### **1.1.2.1 Factores que inciden en la formación de depósitos de Parafinas**

El crudo contenido en un yacimiento antes de su producción se encuentra en un estado de equilibrio<sup>1</sup>. A medida que se produce el aceite a través de la formación, este equilibrio se pierde y tiene lugar varios cambios.

- **Temperatura**

El factor más importante en lo que respecta a la depositación de parafinas es la pérdida de solubilidad de la cera en el crudo. Una de las causas de dicha pérdida de solubilidad la representa los cambios de temperatura en el líquido.

- **Presión**

La presión no tiene efecto sobre el aumento de la solubilidad de la parafina en el crudo, sirve para mantener en solución los gases disueltos y los constituyente volátiles. Mientras mayor sea la caída de presión y la cantidad de trabajo necesaria para empujar el petróleo y el gas dentro del pozo, mayor será el enfriamiento del líquido. La mayor parte del enfriamiento por caída de presión, por lo general tendrá lugar precisamente en la superficie de la formación. Esto se debe al hecho de que los espacios porosos de las superficies de la formación en el pozo actúan como orificios y tanto la expansión de los gases como la subsiguiente evaporación de materiales volátiles, a medida que el petróleo abandona la formación y entra en el pozo,

---

<sup>1</sup> SADEGHZAD, Ayoub; CHRISTIANSEN, Richard. The prediction of cloud point Temperature: In Wax Deposition. SPE 64519. October 2000.

son suficientes para ocasionar un enfriamiento apreciable del petróleo; a su vez, esto disminuye la solubilidad de la parafina en solución.

- **Pérdida de constituyentes volátiles del crudo**

La pérdida de los constituyentes más livianos en el crudo reduce la cantidad de parafina que el petróleo puede mantener en solución, a una temperatura específica. La reducción en el volumen del petróleo disminuye la cantidad de solvente disponible para disolver la misma cantidad de cera y disminuye así mismo la solubilidad de la cera en el petróleo. La parafina es más soluble en los constituyentes más livianos del petróleo crudo que en los más pesados.

La evaporación de los constituyentes volátiles en el petróleo crudo también tiende a disminuir la temperatura del petróleo, a causa del calor necesario para que los constituyentes líquidos pasen a vapor. Una producción excesiva de gas ocasiona una gran pérdida de materiales volátiles del petróleo, en presencia de un enfriamiento excesivo.

A medida que un campo de producción específico envejece, los constituyentes más livianos son removidos constantemente del petróleo, el petróleo se acerca más a la saturación con parafina aún antes de abandonar la formación. Muchos problemas de depositación de parafinas se agravan con el envejecimiento del pozo.

- **Material particulado suspendido en el crudo**

Existen serios indicios de que los finos de formación tales como arena y limo a menudo aceleran este proceso de separación. Estos materiales particulados suspendidos en el crudo actúan como núcleo para la cohesión de las pequeñas partículas de cera suspendidas en el crudo, convirtiéndolas en partículas más grandes, que tienden a separarse más fácilmente del petróleo.

- **Agua de Producción en el crudo**

Por ser inmisible en el crudo, el agua no afecta la solubilidad de la cera en el mismo. Sin embargo, se ha comprobado que en casos muy problemáticos con respecto a las depositación de parafinas, es bastante común lograr la eliminación del problema, cuando el pozo comienza a producir una cantidad apreciable de agua. Es posible que la razón para ello sea que, la superficie de acero tienden a humectase con agua, reduciendo así la tendencia a depositarse de la parafina. Aunque el agua ayuda a prevenir la acumulación de parafina en algunos pozos, otras dificultades presentes en la producción de agua con petróleo, compensan las ventajas que podrían obtenerse al utilizar agua como medida correctiva para prevenir las depositaciones de parafinas.

### **1.1.3 Mecanismos de Depositación de Parafinas**

Generalmente la temperatura del yacimiento está por encima del punto de cristalización, el punto crítico en donde puede iniciar la precipitación y acumulación de parafina es en la tubería de producción. Durante la reducción de temperatura, el tamaño de las estructuras cristalinas formadas espontáneamente aumenta y en algunas etapas tiene lugar la cristalización. El más pequeño radio donde los cristales formados son estables es llamado crítico y es del orden de  $10^{-8}$  m.

Obsérvese que cualquier partícula podría actuar como núcleo de cristalización: arcilla, carbonatos, sales insolubles y asfaltenos entre otros.

Burger<sup>2</sup>, fue el primero en describir los términos cinéticos que intervienen en la formación de los depósitos de parafinas además de estimarlos en laboratorio.

---

<sup>2</sup> Studies of Wax Deposition in the Tans Alaska Pipeline – Burger E. – Parkins T. – Striegler J. – JPT June 1981 – p 1075-1086

Weintgarner<sup>3</sup>, ajustó los parámetros de Burger y desarrolló un modelo de deposición. Ambos lo hicieron para estudios de deposición en oleoductos.

Los cuatro mecanismos relacionados con la cinética de la deposición de parafinas son:

### **1.1.3.1 Difusión molecular**

Cuando el crudo asciende dentro de la tubería de producción se enfría, se desarrolla un gradiente de temperatura en la subcapa laminar que es la más cercana a la tubería. Si la temperatura está por debajo al punto de cristalización, precipitan partículas sólidas aun cuando exista equilibrio termodinámico entre las fases líquida y sólida. El perfil de temperatura en la subcapa laminar genera un gradiente de concentración y se produce el transporte perpendicular al flujo (Figura 1.). Los términos que describen este mecanismo están definidos por la ley de difusión de Fick.

### **1.1.3.2 Dispersión por corte o esfuerzo de cizalla**

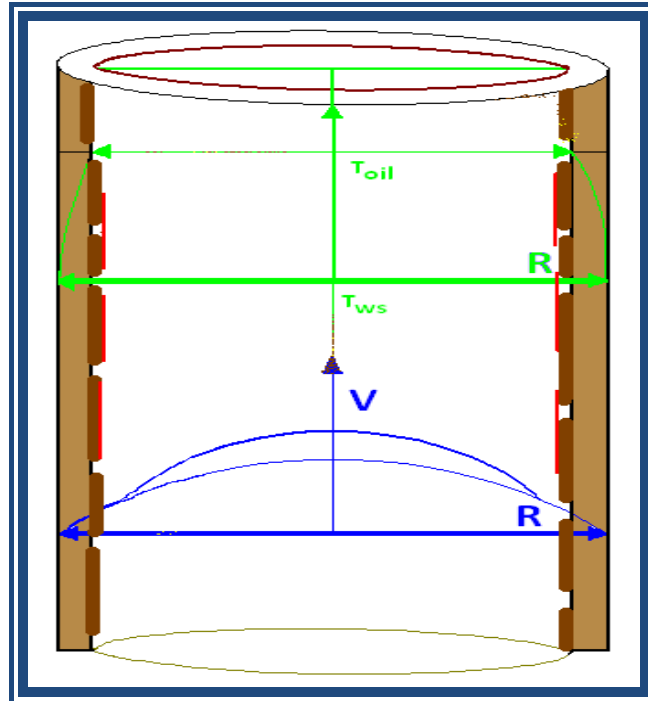
Este mecanismo se origina en el hecho que pequeñas partículas de parafina insoluble suspendidas, en flujo laminar, rotan sobre sí mismas desarrollando una capa adyacente de flujo. La región que genera el flujo de rotación ejerce una fuerza de arrastre en el entorno de la partícula (Figura 2.). Esta colisión resulta en un transporte neto lateral y una dispersión de partículas (auto difusión).

En ambientes de alto corte (flujo turbulento) la habilidad de constituyentes de las parafinas para solidificarse y alcanzar el punto de fluidez es disminuir la nucleación mediante la perturbación del flujo, mientras que el flujo laminar las moléculas de parafina tienden a alinearse adyacentes unas a otras en la dirección de flujo induciendo a la nucleación y formación de cristales (Figura 3).

---

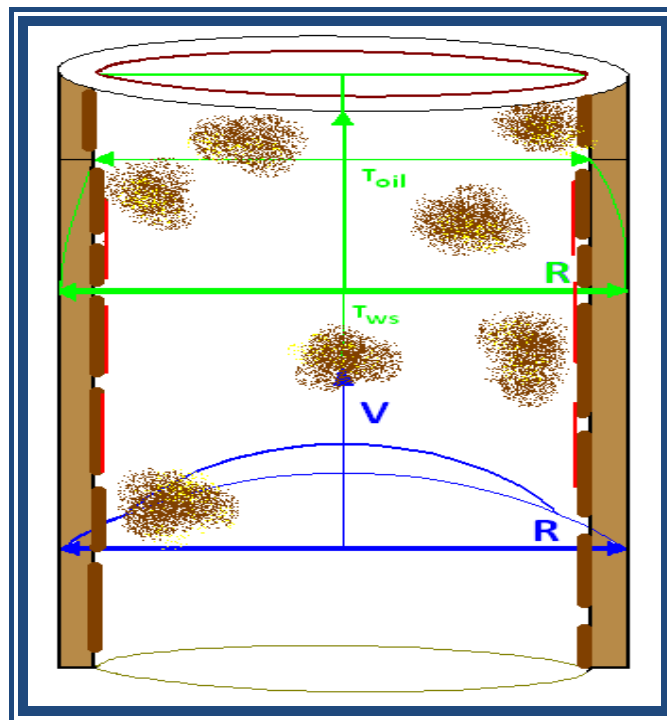
<sup>3</sup> Methods for Predicting Wax Precipitation and Deposition – Wemtgarden J. – Eucher J. – SPE 15654

**Figura 1** Deposición de parafinas por difusión molecular



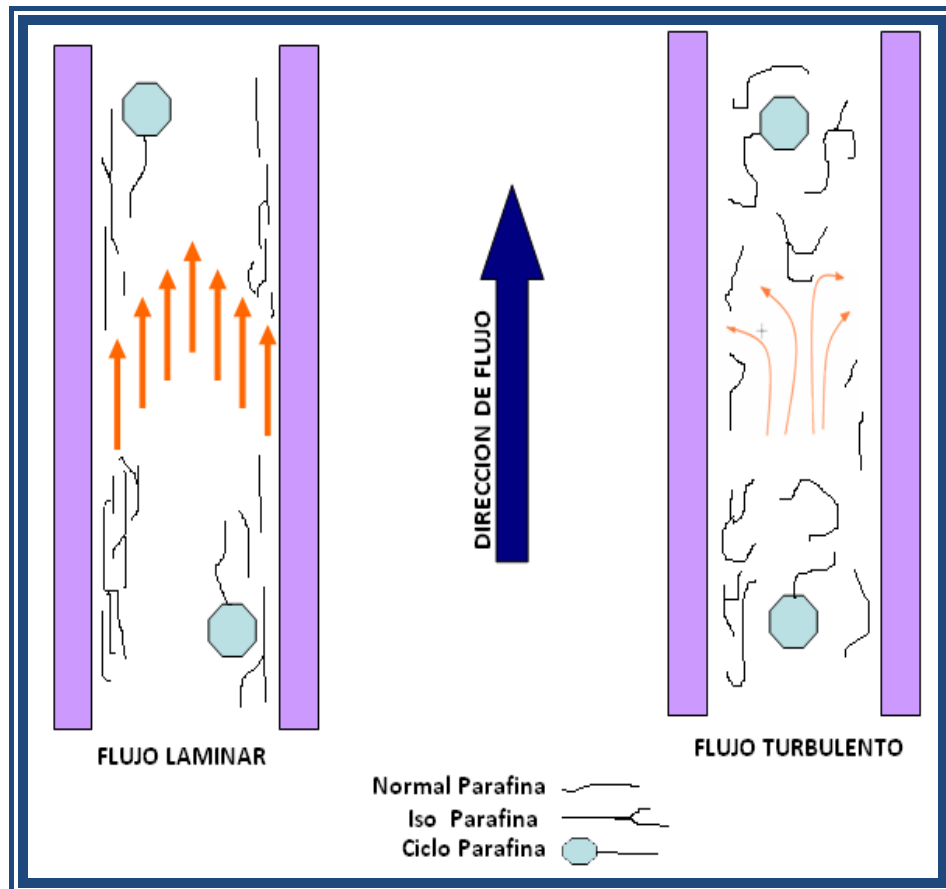
Modificada de paraffin/wax and waxy crude oil.  
<http://tigger.uic.edu/wax.and.waxy.crude>

**Figura 2** Deposición de parafinas por corte



Modificada de paraffin/wax and waxy crude oil.  
<http://tigger.uic.edu/wax.and.waxy.crude>

**Figura 3 Efecto del régimen de flujo sobre la depositación de parafinas**



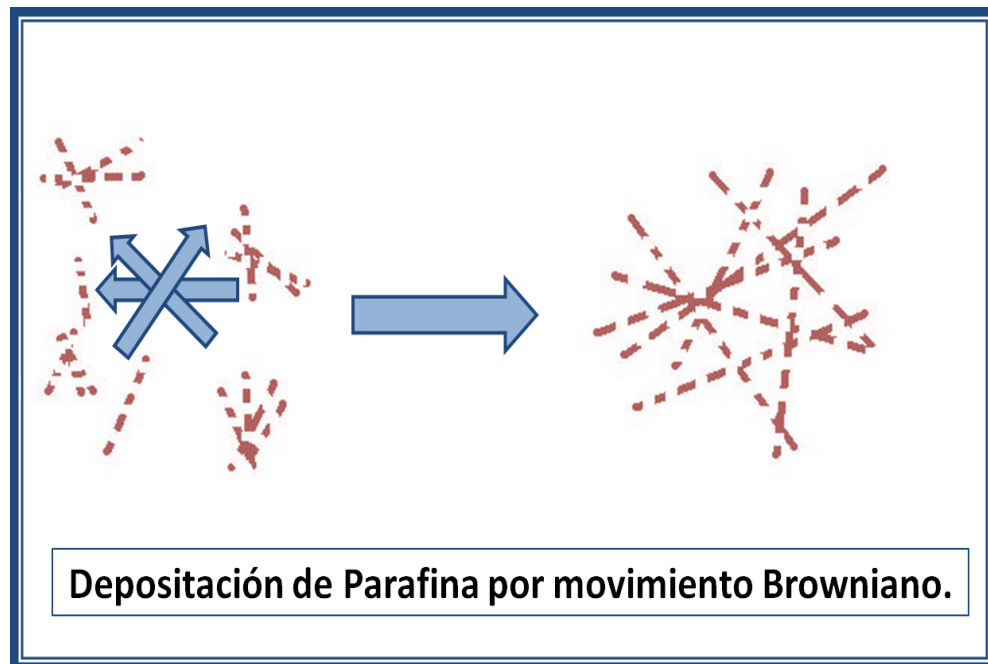
Tomado de Paraffin deposition from crude Oils: Comparison of laboratory results to field data. Hammami Ahmed et al SPE 38776. 1997

La difusión molecular domina a alta temperatura y régimen turbulento, la dispersión por corte domina a baja temperatura y bajos flujos térmicos.

### 1.1.3.3 Movimiento Browniano

Se produce por bombardeo al azar de partículas de parafina térmicamente agitadas que se hacen que choquen entre ellas, lo cual conlleva a que se aglomeren y formen cristales (Figura 4).

**Figura 4 Deposición de parafinas por movimiento Browniano**



Modificada de paraffin/wax and waxy crude oil.

<http://tiger.uic.edu/wax.and.waxy.crude>

#### 1.1.3.4 Decantación Gravitacional

Los cristales de parafina se comportan como un sólido disperso en un continuo líquido por lo que pueden estar sujetos a la decantación descrita por la ley de Stokes. Ciertos estudios matemáticos sugieren que la dispersión por corte puede re-dispersar sólidos decantados en flujo “neutralizando” el efecto de la decantación.

En realidad, es posible que este último término, aunque no significativo en oleoductos pueda ser importante en el pozo. Es probable que la decantación gravitacional de parafinas y asfaltenos separados de la fase líquida se oponga al flujo vertical producido por la extracción artificial. Esto se le atribuye a la segregación gravitacional un importante rol en la deposición de asfaltenos en pozo<sup>4</sup>.

<sup>4</sup> Role of Asphaltenes in Compositional Grading of a Reservoir's Fluid Column – Hirschberg A. – JPT – January 1988 – p 89-94



El límite superior de la envolvente tiene generalmente pendiente positiva y muy aproximada a una línea vertical. La intersección de los límites de la envolvente con la línea de puntos de burbuja se espera que este siempre a la izquierda del inicio de cristalización de las parafinas (cloud point). La forma real del límite inferior de la envolvente es principalmente función de la composición de las porciones intermedias y finales livianas de los fluidos del yacimiento.

## 1.2 Asfaltenos

Los asfaltenos son una clase de componentes de los hidrocarburos. Los fluidos de hidrocarburos naturales son compuestos que abarcan un rango de composiciones desde el gas natural seco hasta el alquitrán. A lo largo de ese rango, la densidad y la viscosidad aumentan significativamente y el color cambia de marrón claro a marrón oscuro, conforme se incrementa el contenido de asfaltenos de 0 a casi 20%. Ciertas propiedades de los asfaltenos se conocen desde antes de la perforación de los primeros pozos comerciales de petróleo. El término se originó en 1837 cuando J.B. Boussingault definió a los asfaltenos como el residuo de la destilación del bitumen (insoluble en alcohol y soluble en trementina). La definición que se utiliza actualmente es similar (insoluble en n-alcanos, tales como n-pentano o n-heptano, y soluble en tolueno). Los asfaltenos obtenidos de esta manera son sólidos friables, de color oscuro, con una densidad de aproximadamente 1.2 g/cm<sup>3</sup>. Además son infusibles, lo que significa que no poseen un punto de fusión definido, pero se descomponen frente al calor, dejando un residuo carbonoso.

Dado que el contenido de asfaltenos constituye un factor importante en la determinación de los trayectos de procesamiento y refinación de un crudo, se ha desarrollado un método de laboratorio conveniente para cuantificar la fracción de asfaltenos. Esta técnica separa el petróleo muerto, o petróleo que ha perdido sus componentes gaseosos, en saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos (SARA), dependiendo de su solubilidad y polaridad.

La definición de los asfáltenos como una clase de solubilidad, más que como una clase química, los ha vuelto más difíciles de estudiar que los componentes más livianos. Los componentes más livianos de los hidrocarburos saturados y algunos aromáticos poseen estructuras químicas bien concisas. No obstante, los componentes más pesados, los asfáltenos y sus compuestos relacionados, las resinas, a menudo han sido englobados como residuos, considerándose que no ameritan ningún examen ulterior o son demasiado desafiantes para efectuar tales exámenes. Si bien su estructura química ha tardado en dilucidarse, la composición promedio de los asfáltenos como clase es bastante conocida. El análisis elemental indica que están compuestos por carbono e hidrógeno en una relación aproximada de 1 a 1.2, mientras que dicha relación varía de 1 a 2 en los alcanos. A diferencia de la mayoría de los componentes de los hidrocarburos, los asfáltenos contienen habitualmente un escaso porcentaje de otros átomos, denominados hetero-átomos, tales como el azufre, el nitrógeno, el oxígeno, el vanadio y el níquel. En lo que respecta a la estructura de los asfáltenos, los especialistas coinciden en que algunos de los átomos de carbono e hidrógeno se ligan formando grupos aromáticos, de tipo anillo, que también contienen los hetero-átomos. Las cadenas de alcanos y los alcanos cíclicos contienen el resto de los átomos de carbono e hidrógeno y están ligados a los grupos de tipo anillo. Dentro de esta estructura, los asfáltenos exhiben un rango de peso y composición molecular. Esta caracterización composicional es aceptada por casi todos los especialistas en asfáltenos, pero deja un amplio margen para el debate sobre la estructura o el tamaño de las moléculas de asfáltenos individuales. El grado en que estos constituyentes de los hidrocarburos pesados no están tan bien definidos y comprendidos como los livianos es un reflejo del mayor valor económico que poseen los cortes más livianos y el resultado de los métodos experimentales manejables que se utilizan comúnmente para el análisis de los cortes livianos. Los métodos de laboratorio estándar, tales como la cromatografía gaseosa, pueden caracterizar los componentes de los compuestos de hidrocarburos más simples, más livianos, con números de carbono menores a 36 aproximadamente. Incluso los alcanos grandes pueden analizarse a través de

métodos cromatográficos especiales. No obstante, en el reino de los asfáltenos, los métodos estándar a menudo no son aplicables, de manera que se requieren medidas extraordinarias para extraer información precisa sobre la estructura de los componentes. El listado de técnicas que han sido utilizadas para estudiar los asfáltenos y otras fracciones pesadas abarca la espectrometría de masa, la microscopía electrónica, la resonancia magnética nuclear, la dispersión de rayos X y de neutrones de pequeño ángulo, la espectroscopia ultra sónica, la dispersión dinámica de luz, la espectroscopia de correlación de fluorescencia, la despolarización de la fluorescencia, la osmometría de presión de vapor, y la cromatografía de impregnación de gel. Dado que estos métodos investigan diversos aspectos de los asfáltenos bajo diferentes condiciones, no es sorprendente que hayan producido modelos dispares de las moléculas de asfáltenos.

## **1.2.1 Pruebas de laboratorio para crudos Asfalténicos y Parafínicos**

### **1.2.1.1 Análisis SARA**

Esta técnica separa el petróleo muerto, o petróleo que ha perdido sus componentes gaseosos, en saturados (S), aromáticos (A), resinas (R) y asfáltenos (A), (SARA), dependiendo de su solubilidad y polaridad.

La ventaja del método SARA, es que se trata de un procedimiento simple, que puede ser llevado a cabo en muchos laboratorios. No obstante, el análisis SARA también plantea numerosas desventajas, que se ponen de manifiesto cuando se utiliza con fines ajenos a su objetivo original. En primer lugar, el petróleo muerto carece de los componentes gaseosos que están disueltos en los petróleos vivos. Los resultados no son representativos de la forma en que actuaría el petróleo bajo condiciones de yacimiento. Además, los métodos de laboratorio difieren considerablemente y la solubilidad de los asfáltenos varía con el tipo de n-alcano utilizado para precipitarlos. Esto significa que un mismo petróleo podría tener dos o más resultados SARA, dependiendo del

precipitante utilizado. Dada su simplicidad, el análisis SARA se ha convertido en un medio generalizado para comparar los petróleos, pero a menudo, como no se informan las variaciones de las técnicas de laboratorio, las comparaciones entre laboratorios probablemente carecen de validez.

Aunque el método SARA constituye un primer paso razonable para categorizar los crudos muertos, provee una caracterización insuficiente tanto para las necesidades de refinación del petróleo como para los problemas del sector de exploración y producción, donde se necesitan las propiedades de los petróleos vivos.

## **1.2.2 Precipitación de los asfaltenos**

Las mayores fuerzas desestabilizantes que pueden causar la precipitación de los asfaltenos son:

### **1.2.2.1 Inyección de CO<sub>2</sub>**

El papel del CO<sub>2</sub> en la desestabilización de los asfaltenos ha sido investigado ampliamente. El CO<sub>2</sub> causa la desestabilización de los asfaltenos por la disminución del pH, cambio de la composición del crudo y la turbulencia que se origina. El CO<sub>2</sub> es también responsable de la formación de emulsiones en presencia de crudos asfálticos. Por lo general la precipitación de los asfaltenos se incrementa a medida que el volumen de CO<sub>2</sub> disponible para el crudo se incrementa durante las últimas etapas de inyección de CO<sub>2</sub>.

### **1.2.2.2 Inundación miscible**

La inundación de un gas rico desestabiliza los asfaltenos por disminución de la relación C/H en la solución. Por consiguiente la remoción de gas del crudo mejora la solubilidad de los asfaltenos<sup>15</sup>. Las cadenas rectas de hidrocarburos tienen menos afinidad por las estructuras de anillos asfálticos que los crudos

con mayor relación C/H. El efecto negativo del gas rico está en el máximo cerca al punto de burbuja y disminuye después de que se alcanza el punto de burbuja.

### **1.2.2.3 Variación del pH**

La variación del pH de la solución crudo-asfalteno es causada por CO<sub>2</sub>, ácidos inorgánicos o ácidos orgánicos producidos por bacterias. Algunos de esos factores pueden volverse importantes durante un periodo particular de la vida de un pozo de producción.

### **1.2.2.4 Mezclas de corrientes de crudo**

Las causas más comunes de la precipitación están relacionadas con los cambios de pH por ácidos orgánicos de los crudos entrantes, corrientes de CO<sub>2</sub> u otras perturbaciones causadas por cavitaciones en algunas bombas y múltiples de mezclado o cámaras.

### **1.2.2.5 Compuestos orgánicos incompatibles**

Sustancias como el alcohol Isopropílico, alcohol metílico, glicol o solventes con base en surfactantes que no tienen componentes aromáticos, pueden selectivamente humedecer o atraer los máltenos y las resinas y precipitar los asfáltenos.

### **1.2.2.6 Estimulación de pozos**

Las estimulaciones ácidas de los pozos pueden causar precipitación de los asfáltenos. La acidez involucra una drástica variación del equilibrio químico, del pH y liberación de CO<sub>2</sub>. La acidez también contribuye al incremento de algunos iones como el hierro, el cual también puede influir en la formación de sedimentos asfálticos y flóculos, entre otros. Los más comunes depósitos

asfálticos encontrados después de la acidificación son sedimentos hierro/asfaltenos y emulsiones estabilizadas por partículas de asfaltenos.

### **1.2.2.7 Agitación**

El problema de la inestabilidad de los asfaltenos debida a la agitación, ha sido recientemente identificado en bombas de varilla y bombas electro sumergibles. El esfuerzo está bastante asociado con la caída de la presión en operaciones de fondo de pozo y con mezclado, en equipos de superficie.

### **1.2.2.8 Caída de presión**

La caída de la presión es uno de los factores que más influyen en la formación de depósitos de crudos asfálticos. El efecto de la caída de la presión es más intenso cuando el crudo es rico en finales livianos y con crudos justo arriba del punto de burbuja. La depositación de asfaltenos depende de la localización de la caída de la presión, ya sea en el yacimiento, en el hueco del pozo y en las corrientes de producción. La turbulencia también acelera la precipitación de los asfaltenos, en tanto que el mezclado eficiente de las diferentes corrientes de crudo lleva a la prevención de la precipitación.

Por disminución de la presión, la fracción relativa de los componentes livianos del crudo se incrementa, lo cual causa incremento en la diferencia del parámetro de solubilidad del crudo y los asfaltenos, alcanzando un máximo en el punto de burbuja. Abajo del punto de burbuja son más solubles de nuevo debido a la evaporación de los componentes livianos. El cambio relativo en la solubilidad de los asfaltenos ha demostrado ser más alto para crudos livianos que son sub-saturados con gas y los cuales contienen solo una pequeña cantidad de asfaltenos. Esto significa, algo sorprendente que los crudos pesados usualmente presentan menos problemas de agregación y de precipitación a pesar de su alto contenido en asfaltenos. Por supuesto, los

crudos pesados generalmente poseen cantidades mayores de resinas las cuales pueden explicar algo de su comportamiento.

#### **1.2.2.9 Líneas de potencial**

El flujo de crudo a través de medios porosos puede conducir a la precipitación de materiales asfálticos. Esto ha sido generalmente atribuido a la neutralización de las partículas cargadas por las “líneas de potencial”. Muy poca literatura sobre este fenómeno se encuentra evaluada en la literatura. Este fenómeno también se ha asociado con la caída de la presión.

#### **1.2.2.10 Caída de la temperatura**

La caída de la presión usualmente se asocia con caída de la temperatura. Se considera que la temperatura tiene un efecto indirecto sobre la precipitación de los asfaltenos, el cual resulta de la desestabilización de fuerzas causadas por alteraciones de la temperatura. La temperatura puede afectar la solubilidad de los máltenos y las resinas; la caída de temperatura puede conducir a la precipitación de parafinas, la cual atrapa algunos asfaltenos durante la solidificación.

#### **1.2.2.11 Superficie metálicas cargadas**

El material coloidal en el crudo está cargado negativamente; al aplicar un potencial al crudo, causa electro-depositación del asfalteno en el electrodo positivo. Esto también muestra que la neutralización de la carga puede resultar en precipitación del material asfaltenico. La precipitación puede originarse por combinación de los problemas de fuerzas de agitación y caída de presión.

### 1.2.3 Comportamiento de fases de los Asfáltenos y envoltente de depositación

Las mediciones exactas del comportamiento de fases de los asfáltenos son costosas y requieren sofisticadas técnicas para manejar apropiadamente las muestras de fluidos de yacimientos y las pruebas de laboratorio de los fluidos recombinados. Según Leontaritis, los diagramas de fase para asfáltenos, desarrollados por simulación, con un número limitado de datos para su ajuste y calibración, son más económicos y rápidos. Los diagramas de fases se basan en la termodinámica coloidal.

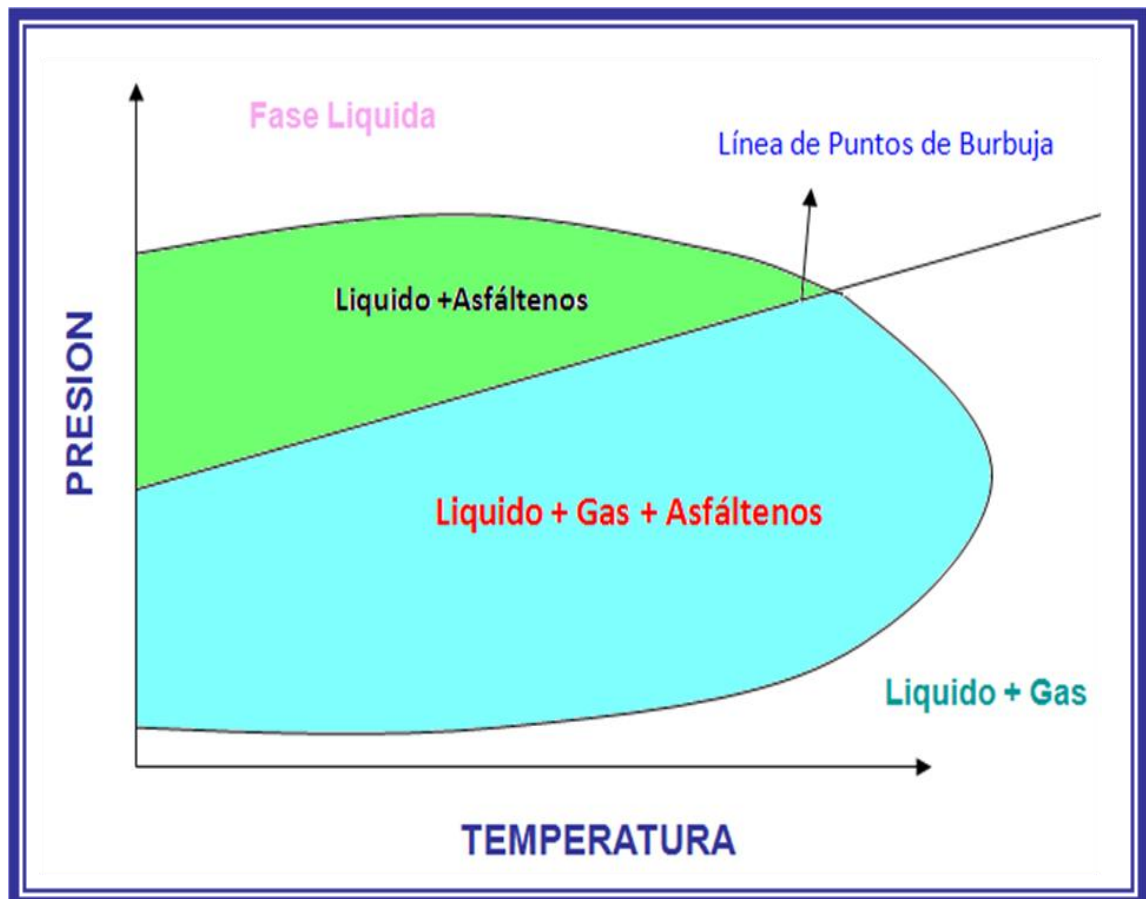
El comportamiento de fases de los asfáltenos se resume en un diagrama termodinámico llamado Envoltente de Depositación de Asfáltenos (EDA). La EDA es la porción del espacio que encierra el lugar de todos los estados termodinámicos en el cual ocurre la floculación de los asfáltenos. Los diagramas de fases de los fluidos asfálticos no tienen punto crítico por cuanto dichos fluidos tienen solamente líneas de punto de burbuja; los asfáltenos no pueden vaporizarse; ellos se desintegran a altas temperaturas. El diagrama P-T de la EDA que se muestra en la figura 6 muestra un límite superior, un límite inferior y una línea de puntos de burbuja.

En la figura 7 se muestra un diagrama típico P-T-Composición. La severidad de la floculación de los asfáltenos se incrementa en tanto que el fluido se mueve de los bordes al centro de la envoltente. La severidad de la floculación se refiere al crecimiento de tamaño de partícula de los asfáltenos. A medida que la severidad se incrementa, la distribución del tamaño de partícula se mueve a la derecha. Como resultado, la cantidad de fase total de asfalto precipitado se incrementa hacia el centro de la EDA.

La EDA es una herramienta útil para evaluar el potencial y severidad de los problemas de asfáltenos. Muestra el camino termodinámico que debe seguirse

durante los procesos de mantenimiento fuera del camino tanto como sea posible.

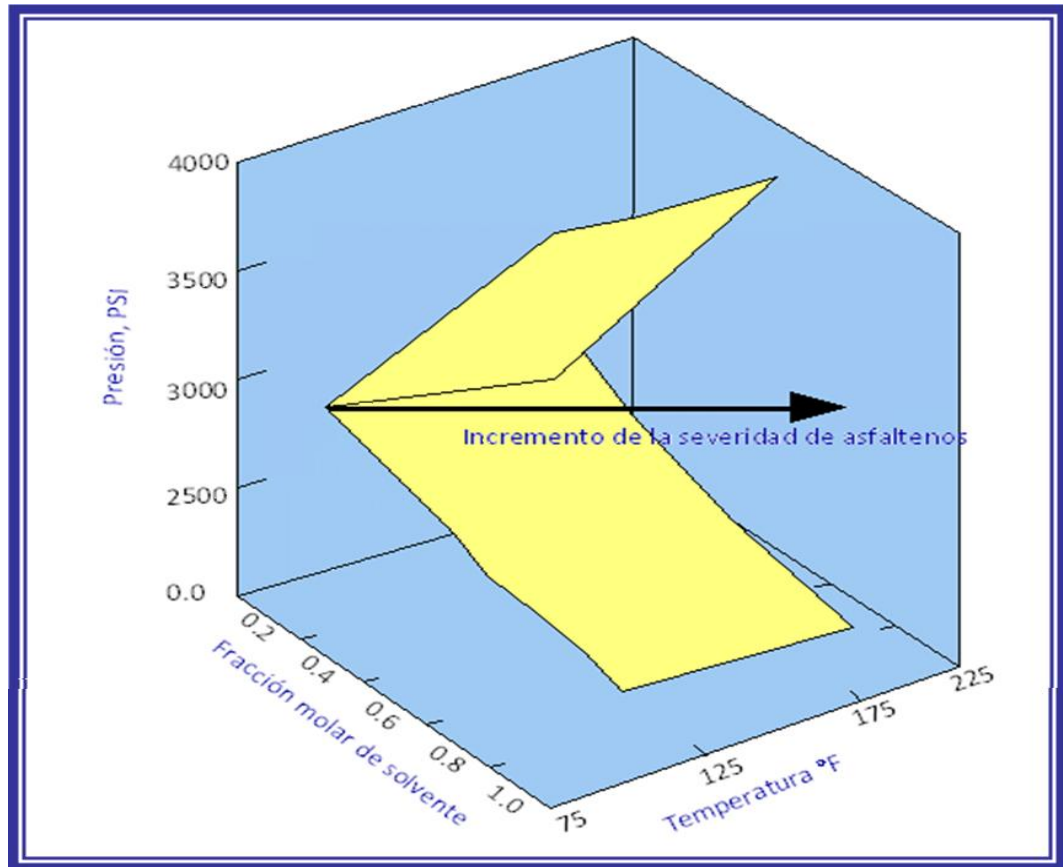
**Figura 6 Envoltorio de Deposición de Asfáltenos (EDA).**



Tomada de: The asphaltene and Wax Depositon Envelope. LEONTARITIS Kosta

La EDA total nunca se ha medido para ningún yacimiento. Las principales razones para este hecho son la poca claridad que aun existe sobre el fenómeno de deposición de asfáltenos, las técnicas experimentales y equipos de medición de la iniciación de floculación de los asfáltenos disponibles se encuentran en su etapa inicial de desarrollo y el alto costo de mediciones de asfaltenos vivos.

**Figura 7 Envolvente de Deposición de Asfaltenos (EDA).**



Tomada de: **Comportamiento de Fases en Sistemas de Hidrocarburos. SEPULVEDA Jairo, PINZON Carmen y BONILLA Luis**

#### 1.2.4 Reversibilidad de los Asfaltenos

El objetivo de esta prueba es verificar la precipitación de asfaltenos por cambios en presión y la reversibilidad del proceso. Hammami et al en 1995 fue el primero en probar con crudo vivo de yacimientos bajo saturados del Golfo de México a alta presión y temperatura utilizando la técnica de transmitancia de luz, para evaluar la redisolución de los asfaltenos aumentando la presión arriba de la presión de saturación a temperatura de yacimiento; estas pruebas fueron realizadas a condiciones de composición, presión y temperatura típicas de producción<sup>5</sup>. Los resultados de estas pruebas evidenciaron la precipitación de

<sup>5</sup> Hammami, A., C. H. Phelps, T. Monger-McClure, and T. M. Little, "Asphaltene Precipitation from Live Oils; An Experimental Investigation of Onset Conditions and Reversibility," *Energy Fuels*, **14**, 14 (2000).

asfaltenos por encima de la presión de saturación y la redisolución por debajo de esta; esto se explica porque los hidrocarburos livianos compiten con los asfaltenos por la solubilidad dentro del crudo, por tanto la liberación de estos componentes por debajo del punto de burbuja mejoran la solubilidad de los asfaltenos<sup>6</sup>.

### **1.2.5 Modelamiento de la precipitación de los asfaltenos en el crudo.**

El objetivo del Modelamiento de los asfaltenos es identificar las condiciones de campo donde pueda ocurrir la precipitación de los asfaltenos.

Dado que la experimentación para predecir la depositación no es práctica por la cantidad de parámetros incluidos, se hace necesaria la descripción teórica usando una cantidad limitada de datos experimentales para predecirla.

La mayoría de los modelos reportados en la literatura para modelar la precipitación de los asfaltenos se pueden agrupar en modelos termodinámicos moleculares y modelos termodinámicos coloidales. Se enuncian a continuación las características generales de esos dos grupos para posteriormente hacer una división más detallada de los diferentes modelos.

Las características generales de los modelos moleculares son:

- Consideran a los asfaltenos como moléculas o polímeros mono o polidispersos, disueltos en el crudo como una solución verdadera.
- La precipitación es dependiente de las condiciones termodinámicas T, P y composición.
- La precipitación es un proceso reversible.
- Se realizan cálculos de equilibrio entre las fases gas, líquida y sólida, considerando a los asfaltenos como la fase sólida.

---

<sup>6</sup> Ariza Leon, Emiliano, tesis de maestría. DETERMINACION DEL UMBRAL DE CRISTALIZACION DE LAS PARAFINAS EN EL CRUDO DEL CAMPO COLORADO.

- Se asume que los asfaltenos no afectan los cálculos de equilibrio de fases entre el gas y el líquido.
- No consideran el efecto peptizante de las moléculas de resinas.

En el modelo termodinámico coloidal, las partículas asfaltenos se encuentran en el crudo estabilizadas por la adsorción de moléculas de resinas sobre su superficie. Las resinas son necesarias para que los asfaltenos existan en solución. Este modelo fue formulado por Leontaritis y Mansoori.

Las características generales del modelo coloidal son:

- Considera a los asfaltenos como partículas (micelas) en suspensión coloidal dentro del crudo por la acción peptizante de las resinas.
- Antes de la precipitación se da la floculación y ésta es causada por los cambios termodinámicos y mecánicos en el sistema.
- La floculación es un fenómeno reversible.

### **1.3 El Efecto Mutuo de las Parafinas y Asfaltenos en un Mismo Crudo**

Todos los petróleos contienen parafinas (alcanos normales, isómeros y cíclicos) dentro de su composición, pero por causas geoquímicas no todos contienen asfaltenos. Los petróleos con alto grado de madurez geoquímica generalmente profundos, no contienen sustancias asfálticas (por lo menos asfaltenos).

Aunque las consecuencias para el upstream derivadas de la existencia de parafinas y asfaltenos por separado han sido objeto de estudio y análisis desde hace unos 80 años, es realmente poco lo que se ha estudiado y conoce sobre el efecto mutuo en un mismo crudo. Existen sobradas evidencias que, en su mayoría, los depósitos de parafinas contienen asfaltenos y viceversa.

Tratamos el efecto mutuo de parafinas y asfaltenos en relación a sus propiedades, tendencia a forma depósitos de naturaleza orgánica y fondos de tanque.

### **1.3.1 Efectos de los Asfaltenos sobre la Cristalización de las Parafinas**

La reducción de la solución de las parafinas de alto peso molecular comienza a observarse en el Onset en el cual comienza la cristalización dando lugar a una estructura 3D de morfología compleja. La porción de sólidos necesarios para construir una estructura estable comienza en el rango del 2% p/p.

Los asfaltenos floculados (separados de su estructura estable que es micela) pueden proveer sitios adicionales de cristalización para las parafinas. Sabemos que los depósitos de parafinas y fondos de tanque son, casi sin excepción mixtos. Hemos vistos también que los asfaltenos afectan la reología de los crudos parafínicos.

Evidentemente, existe un delicado equilibrio entre asfaltenos – resinas – parafinas. Parece que una vez alcanzada una concentración crítica, no puede lograrse una dispersión completa en la fracción saturados + aromáticos y el asfalteno tiende a precipitar. En esta situación los asfaltenos se “empaquetan” en los sitios de interacción de las parafinas. La ausencia (extracción) de las resinas y los asfaltenos de un crudo conduce el aumento del punto de escurrimiento y esfuerzo de flujo (yield stress).

Los asfaltenos, una vez precipitados, se empaquetan junto con los sitios de interacción de parafinas y junto con los sitios de interacción de parafinas y coprecipitan en sitios aun accesibles.

Para las parafinas, es muy difícil construir una adecuada estructura dentro del Sistema parafina – asfalteno desorganizada.

En resumen, el rol de los asfaltenos durante la cristalización de las parafinas es muy complejo e intervienen factores aun desconocidos que requieren mayor investigación.

### **1.3.2 Los Depósitos Mixtos**

Durante la recuperación y el transporte de petróleo los asfaltenos y las parafinas pueden precipitar cuando la estabilidad termodinámica de la solución (coloidal o verdadera respectivamente) resulta perturbada por presión, temperatura y composición.

Sin embargo, una cuestión difícil de resolver es cuando asfaltenos y parafinas para dar lugar al depósito mixto por interacciones moleculares. Es posible que las parafinas induzcan la separación de los asfaltenos o viceversa. Como resultado de la interacción de Asfaltenos y Parafinas del crudo el residuo debería (o no) tener en su constitución Asfaltenos y Parafinas con diferentes propiedades a las de los Asfaltenos y Parafinas del crudo origen del depósito.

El principal problema consiste en el hecho que Asfaltenos y Parafinas son entidades químicas con miembros cuyas propiedades específicas se conocen solo en pocos casos y sus interacciones entre si se conocen poco y sus interacciones entre si se conocen solo muy poco, es decir: si buscamos un cambio ¿Qué cambio buscamos?

Estudios recientes (2005) sobre depósitos y crudo origen parecen indicar que no existe sinergismo en la interacción y precipitación de Asfaltenos y Parafinas, en este modelo las causas deben analizarse por separado y queda mucho por hacer e investigar.

## **2 TECNICAS EXPERIMENTALES PARA MEDICION DE PRECIPITACION DE SOLIDOS DEL PETRÓLEO**

Numerosos estudios se han realizado para determinar el procedimiento correcto en el análisis de crudos con problemas de precipitación de sólidos, para este fin hay diversas técnicas de medición de precipitados de asfáltenos y parafinas aplicables a crudos vivos y crudos muertos, estas técnicas se mencionan a continuación:

### **2.1 Medición de la depositación de sólidos orgánicos en aceites**

A diferencia de los aceites muertos en los aceites vivos los efectos de presión, temperatura y composición (P, T, x) son críticos en la formación de asfáltenos y parafinas.

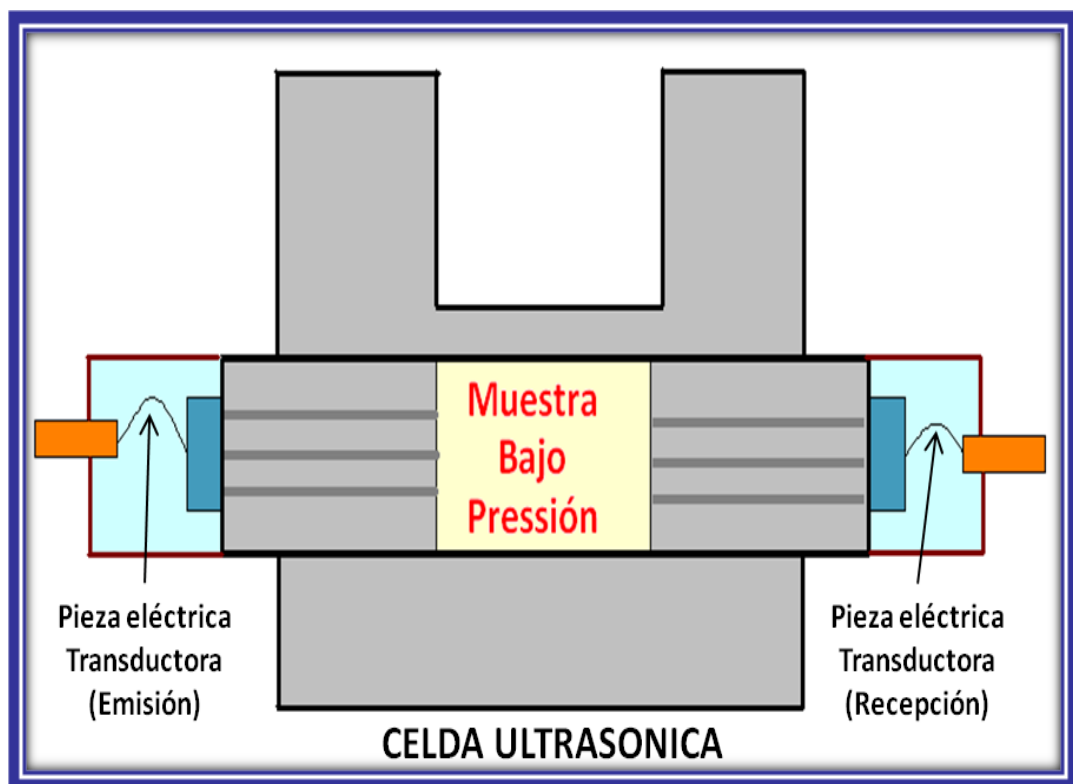
#### **2.1.1 Medición del Onset**

##### **2.1.1.1 Método Ultrasónico**

En la figura 8 se muestra una ilustración de la celda ultrasónica diseñada por Meray et al. La celda consiste de dos varillas cilíndricas de titanio coaxiales (40 mm de diámetro y 60 mm de longitud) montadas en dos paredes opuestas. Cada varilla es soportada en un disco hecho de cerámica piezoeléctrica (25mm de diámetro, 1 mm de espesor) las cuales están acústicamente conectadas por una película delgada de aceite. Una de esas transductoras actúa como emisor, la otra como un receptor. Los discos de cerámicas están diseñados para oscilar a una frecuencia de 2 MHz La distancia de separación entre las dos varillas puede ser variada a si como también puede ser ajustada la longitud de la trayectoria del viaje a través de la muestra (generalmente 30 mm).

Los transductores acústicos son conectados por dos conectores que están aislados, y la temperatura de entrada a la celda es monitoreada por un control termostático programable el cual asegura la estabilidad térmica sea mayor que 0.1 K. La presión sobre la muestra puede ser variada por la conexión de cualquier celda a un contenedor a alta presión o a la atmosfera por el uso de dos válvulas operadas eléctricamente.

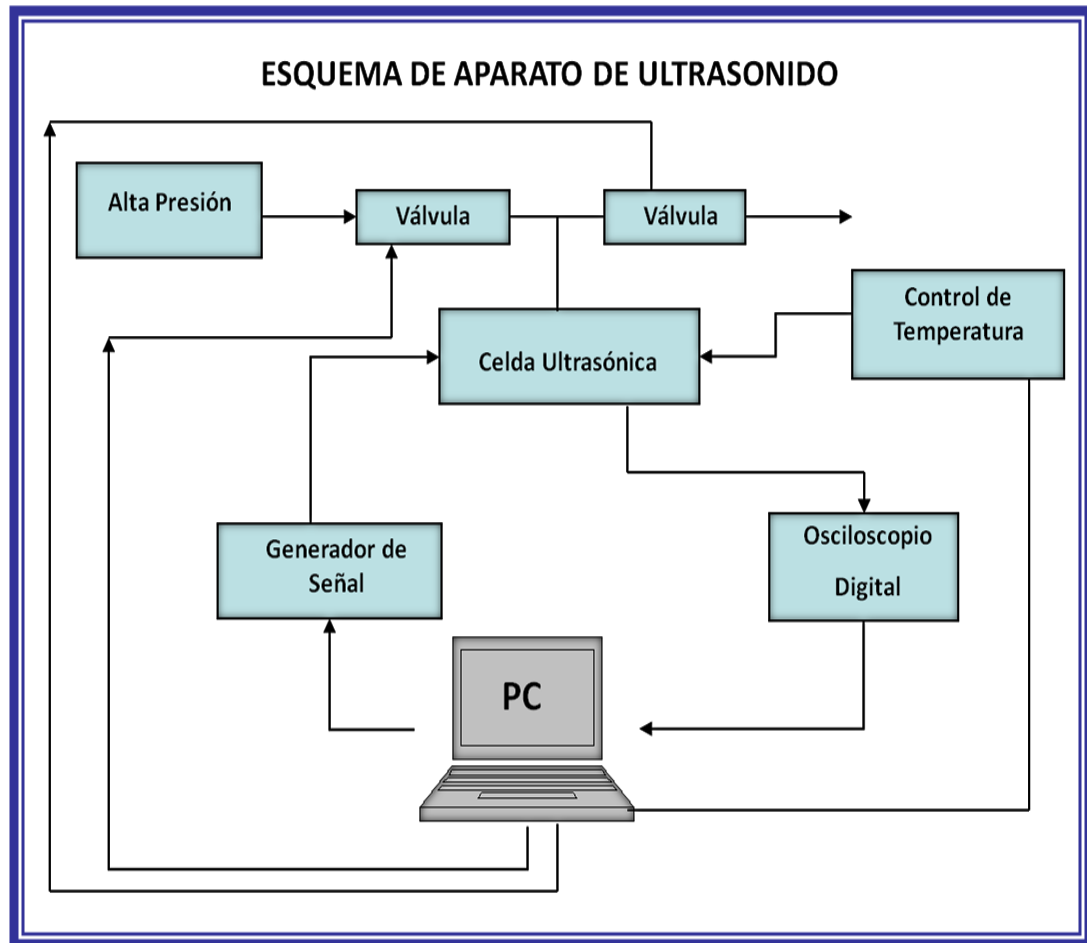
**Figura 8 Celda Ultrasónica**



Tomada de: Phase Behavior Course. DB Robinson Research Ltd.

La figura 9 representa el aparato para medición ultra sónica. Esta consiste de una señal generadora la cual delibera pulso eléctricos cortos al primer transductor; el osciloscopio digital, el cual convierte la señal transmitida por el segundo transductor a información numérica; y un micro computador para el control del proceso y adquisición automática de datos.

**Figura 9 Esquema del Aparato Ultrasónico**



Tomada de: Phase Behavior Course. DB Robinson Research Ltd.

El principio de medición del método ultra sónico está basado en las siguientes consideraciones:

- a. **Velocidad (tiempo de transito):** la velocidad de una onda ultra sónica que viaja a través de un medio depende de la densidad y de la elasticidad del medio (usualmente el tiempo de transito de la señal ultrasónica es más corto en sólidos que en líquidos). Por consiguiente, una variación notable de la velocidad ultra sónica (cambio de la pendiente vs la temperatura) se espera que ocurra la precipitación.
- b. **Atenuación:** el fenómeno es dirigido por una fuerte atenuación de las ondas ultra sónicas lo cual como es sabido ocurre en medio de dos

fases. El principal mecanismo de disipación es debido al intercambio de calor entre la fase líquida y la fase sólida. El tiempo finito requerido para el intercambio de calor entre las dos fases es termodinámicamente irreversible, lo cual puede resultar en un alto coeficiente de absorción de las ondas ultrasónicas. Este fenómeno depende fuertemente de la frecuencia acústica y de la forma y dimensiones de las partículas sólidas. En una gráfica de la variación de amplitud de la señal ultrasónica vs temperatura la precipitación es identificada por una variación en la curva la cual corresponde al comienzo de la atenuación.

### **2.1.1.2 Conductividad Eléctrica**

Trabajos previos<sup>7</sup> han demostrado incrementos en la conductividad durante la adición de pentano, seguido por una aguda disminución del Onset de formación de asfaltenos; desafortunadamente no siempre se observan cambios abruptos en la conductividad con la precipitación de sólidos. Debido a las evidentes limitaciones, esta técnica permanece guardada por el momento.

### **2.1.1.3 Microscopia polar a altas presiones**

Publicaciones y trabajos recientes<sup>8</sup> describen el desarrollo de celdas de alta presión para usar con microscopio polar, en estas publicaciones se discute los efectos de la presión y la luz sobre el punto de nube. Actualmente se está considerando la alteración de la luz de la microscopia tradicional por fuentes luminosas. Como las moléculas orgánicas producen diferentes niveles de luminiscencia, el potencial existe para la medición de parafinas y asfaltenos en incluso petróleos oscuros.

---

<sup>7</sup> Fotland et al., 1993

<sup>8</sup> Brown et al., 1995

#### **2.1.1.4 Mediciones del Onset usando el DSC a alta presión**

Se han investigado las capacidades de un DSC nuevo que opera temperaturas y presiones elevadas. Los resultados para determinación del punto de nube se observan muy prometedores, también es muy promisorio para la medición de los Asfáltenos. En cuanto al DCS a condiciones atmosféricas la mayor de las ventajas es que se requieren tamaño de muestra muy pequeñas y además alivia la operación. Tal vez la mayor desventaja del DCS a alta presión son los altos costos iniciales.

#### **2.1.1.5 Medición de volúmenes de depositación de aceites vivos**

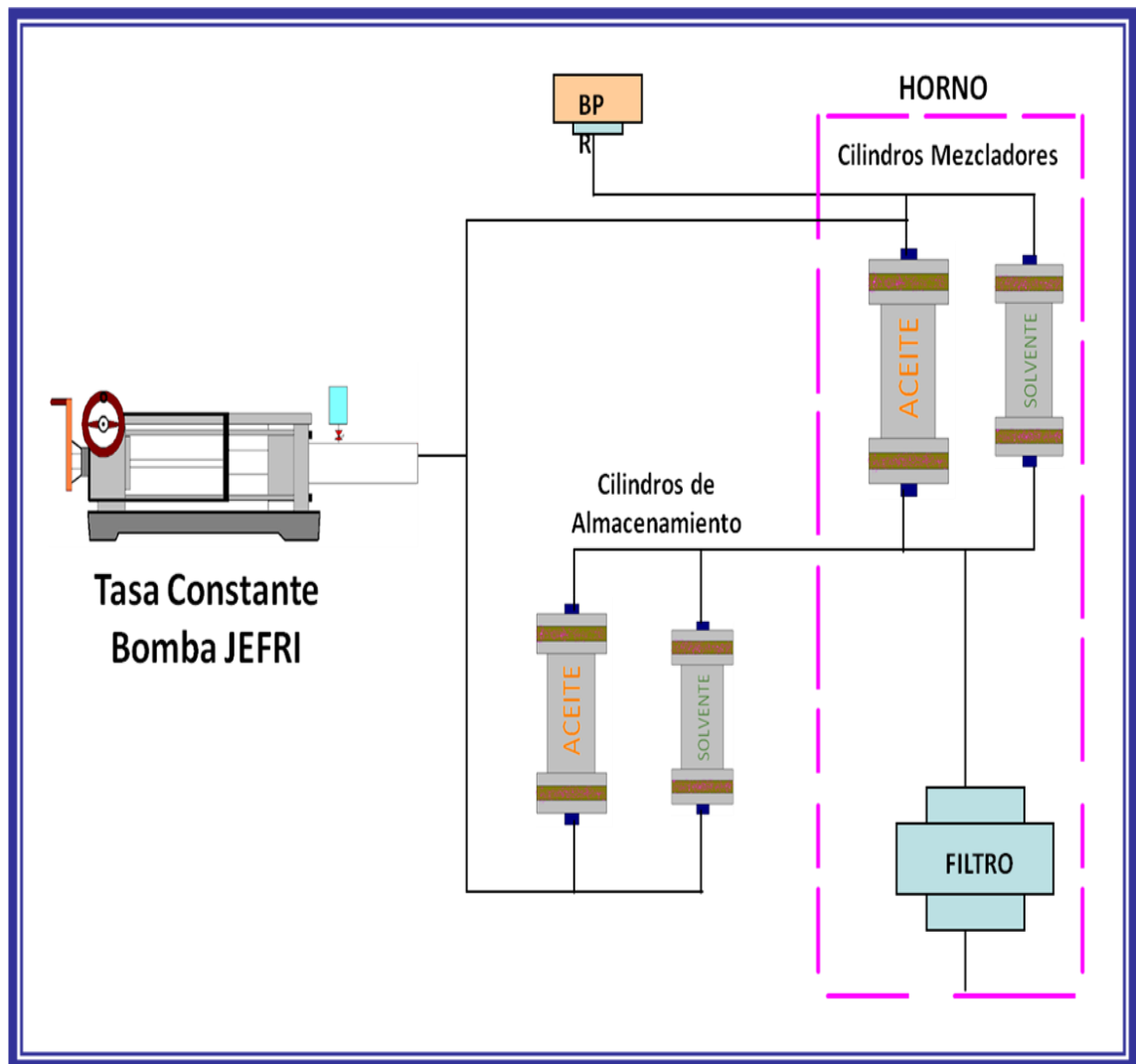
En vista de que los otros métodos no proporcionan datos exactos de la cantidad de sólidos depositados, existe un aparato para este propósito. Esta técnica opera con rangos de temperaturas y presiones similares al SDS y facilita el aislamiento de una muestra de Parafina para su análisis cualitativo y cuantitativo.

En la figura 10 se muestra el aparato para la medición de volúmenes a alta presión. El aparato consiste de dos cilindros de alta presión de acero inoxidable (con capacidad de un litro), estos están equipados con dos pistones flotantes. Los cilindros son conectados apropiadamente el uno al otro y un filtro de micro poros es colocado en la línea de tal modo que el contenido de ambos cilindros puede ser desplazado a través de este. Un aceite mineral actúa como fluido hidráulico y es usada una bomba de desplazamiento a alta presión, la cual desplaza el contenido de una celda a la otra mezclando sus contenidos y luego esas mezclas son separadas a través del filtro para su análisis. El aparato completo es encerrado en un baño de aire a temperatura controlada.

El aceite vivo o muerto es llevado a la celda de alta presión cuando esta está a las condiciones termodinámicas de la prueba. El sistema de temperatura, presión o composición es alterado a un valor final específico tiempo en el cual

el crudo y los sólidos precipitados son expulsados del cilindro. Esos sólidos son recogidos por el filtro de alta presión y llevados para su respectivo análisis.

**Figura 10 Medición de Volúmenes a alta presión**



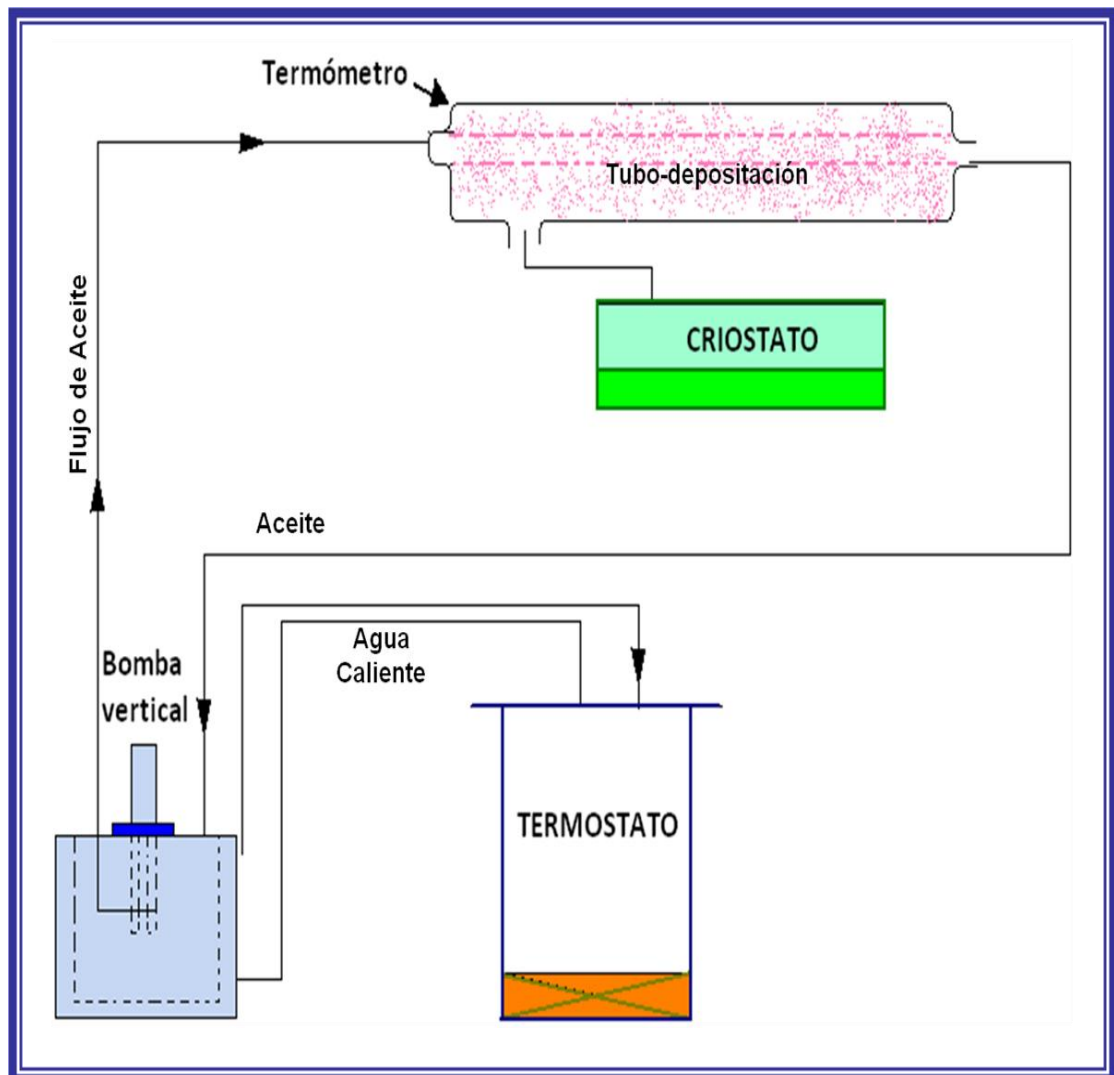
Tomada de: Phase Behavior Course. DB Robinson Research Ltd.

La principal ventaja de este procedimiento es que permite la posterior caracterización detallada de los sólidos precipitados.

### 2.1.1.6 Técnicas de medición estandarizadas: WAT bajo condiciones de flujo

Se ha identificado que los crudos por debajo de su punto de fusión, con una reología disponible y un mínimo de ocho parámetros afectan el comportamiento de ellos. De esas las más importantes variables son las historias térmicas (presión y temperatura inicial y la tasa de enfriamiento/calentamiento) y los cambios en el caudal de producción.

**Figura 11 WAT bajo condiciones de Flujo**



Tomada de: Phase Behavior Course. DB Robinson Research Ltd.

Muchos equipos de medición estandarizados han sido diseñados para simular al doble el tamaño de las perforaciones, la producción y tuberías, historias de presión y temperatura, esto con el fin de obtener una alta reología del campo que sea representativa<sup>9</sup> (Figura 11).

### **2.1.1.7 Técnica de transmitancia de luz**

#### **Diseño original del SDS (NIR)**

El aparato original (también llamado Solid Detección System, SDS)<sup>10</sup> puede operar a presiones por encima de 10.000 Psi y temperaturas por encima de 180 °C. En la figura 12 se muestra una figura esquemática del aparato.

La celda de presión consiste de una cavidad circular delgada con un mezclador de rotación manejado por un motor externo de velocidad variable. Las ventanas son instaladas en ambas caras de la celda y a cada una se le conecta una sonda de transmisión de fibra óptica (fuente y receptor) colocadas en una orientación apropiada.

Las sondas son conectadas por cables de fibra óptica a un analizador de espectro de onda. Esta unidad es usada para generar un rango de espectro visible, (NIR: Near Infra Red) y medir la transmitancia de luz desde la fuente hasta el receptor. Además tiene un puerto para la inyección de solvente, aceite y mercurio en la celda. El mercurio es usado como fluido hidráulico para mantener la presión del fluido en la celda. Los ajustes de presión son hechos inyectando o retirando mercurio desde la celda con una bomba de desplazamiento positivo. La celda es encerrada en una manta de calentamiento a temperatura constante y la temperatura de la celda es medida por una termocupla introducida dentro de la cavidad de la celda.

---

<sup>9</sup> Agrawal et al. 1990; Westport Technology Center International, 1994.

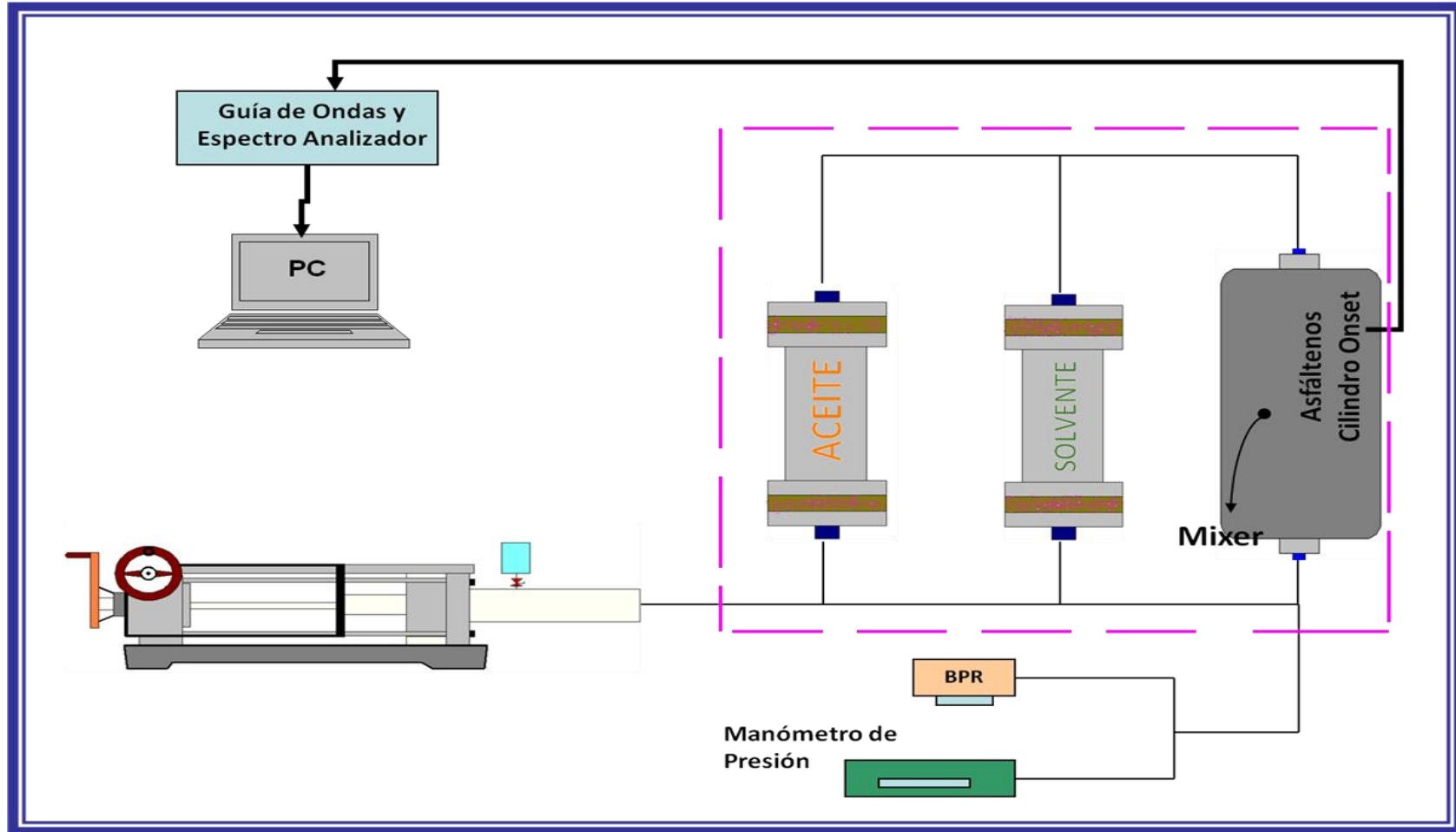
<sup>10</sup> Phase Behavior Course. DB Robinson Research Ltd.

Inicialmente la celda es completamente evacuada, limpiada y la temperatura del reóstato es llevada a un valor deseado. Seguidamente se adiciona isobáricamente a la celda 80-100 cc de aceite vivo (a una presión por encima de la presión de formación de sólidos a esa temperatura) desde un cilindro de almacenamiento usando la bomba de desplazamiento. A este punto se registra el dato de transmitancia de luz a través del aceite. La presión de la celda es entonces disminuida a una cantidad definida luego se deja estabilizar por un tiempo y se hace otra medición de transmitancia de luz. Este proceso de reducciones de presión y mediciones de transmitancia de luz es repetido hasta que se alcanza una presión a la cual una caída en la transmitancia de luz es observada. Esta caída en la transmitancia de luz corresponde a la fase de formación de sólidos. De esta manera el Onset de presión de la fase solida a una temperatura específica puede ser obtenido. Para probar la reversibilidad del precipitado solido, la presión sobre el fluido de prueba es incrementada y la correspondiente transmitancia de luz es medida. Si la transmitancia se incrementa y retorna a su valor antes de la precipitación se dice que es reversible.

Alternativamente, si la transmitancia de luz no se incremente la depositación es irreversible.

Este equipo permite inyectar solventes dejando constante la presión y la temperatura encontrando el Onset por cambios en la composición debido al solvente inyectado.

Figura 12 Técnica de transmitancia de luz-NIR



Tomada de: Phase Behavior Course. DB Robinson Research Ltd.

## Solid Detection System- SDS

Debido a las limitaciones que presentaba el NIR, se realizaron los siguientes cambios en el sistema<sup>11</sup>:

- Se incremento el poder de la fuente laser enfocando la luz a una solo longitud de onda.
- Incrementado la sensibilidad del sistema a través del uso de un nuevo detector.
- Adaptando los componentes al actual sistema visual PVT por una integración de detección de sólidos con mediciones del comportamiento de la fase fluida.

El sistema completo es controlado por un paquete de software que cumple con dos significantes objetivos, en primera medida una bomba computarizada es controlada para mantener la presión del sistema y para inyectar solventes precipitantes que permitan realizar estudios sobre la precipitación de sólidos. En segunda medida el software (en tiempo real) registra y presenta la temperatura y presión del sistema como también el volumen del solvente, tiempo y lo más importante, el poder de transmitancia del detector.

El componente clave del sistema de detección de sólidos es la incorporación recientemente de un mezclador magnético que permite una operación libre de mercurio cuando este mezclador es usado en conjunto con un pistón.

En resumen, el SDS, el cual se muestra en la figura 13, presenta las siguientes ventajas:

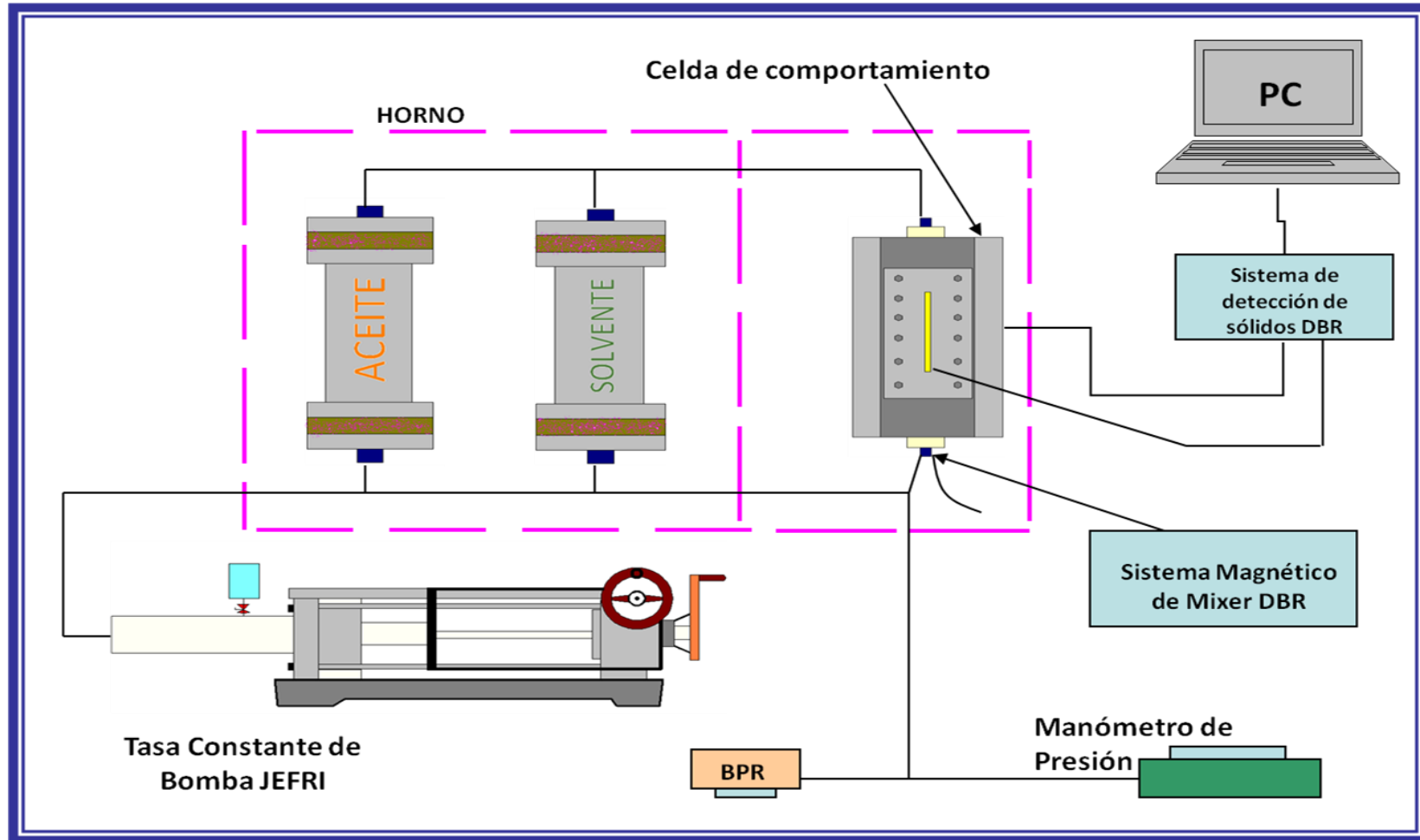
- Capacidad de detectar partículas de parafinas y asfáltenos usando principios muy similares a los del NIR.

---

<sup>11</sup> Phase Behavior Course. DB Robinson Research Ltd.

- Se ha probado que el SDS permite trabajar con aceites mucho más oscuros que los trabajados por el NIR.
- Opera a condiciones por encima de 10.000 Psi y temperaturas mayores a 180°C.
- Diseñado para trabajar en la celda PVT, la cual facilitara las mediciones de las propiedades VLE conjuntamente con la detección de sólidos.

Figura 13 Técnica de transmitancia de luz- SDS



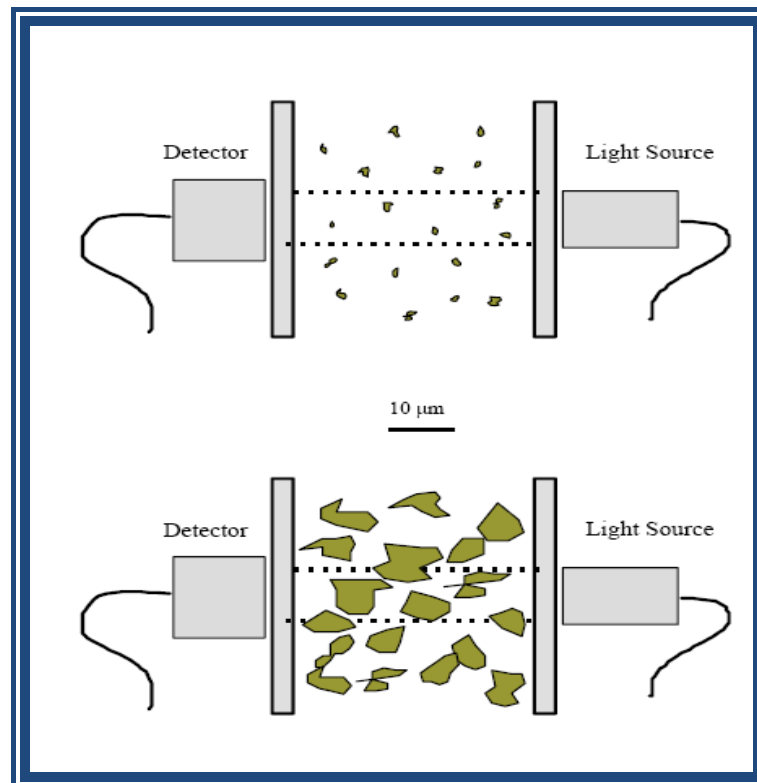
Tomada de: Phase Behavior Course. DB Robinson Research Ltd.

### 3 Sistema de Detección de Sólidos SDS

El SDS está diseñado para determinar el Onset de precipitación de Sólidos orgánicos.

El principio de funcionamiento es basado en la transmitancia de la luz láser que pasa a través de una muestra de fluido mientras la Temperatura, la Presión y la Composición del fluido comienzan a cambiar.

**Figura 14 Transmitancia del Láser a través del fluido**



Tomada de: Phase Behavior Course. DB Robinson Research Ltd.

El Software que controla todo el sistema tiene dos Objetivos Importantes:

- a) El control de la bomba computarizada: Manteniendo constante la Presión del sistema durante el proceso de enfriamiento Isobárico en

- b) estudios de precipitación de Parafinas y regulando el paso del descenso Isotérmico de la Presión en estudios de precipitación de Asfaltenos.
- c) Reportar en tiempo real los valores de Temperatura del Sistema, Presión, Volumen de solvente, Tiempo y los mas importante la Intensidad del PTL recibida.

La Emisión y Recepción de la luz se hace a través de dos sondas de fibra Óptica (Emisor y Receptor), las sondas están acopladas en las ventanas de la Celda de Comportamiento de Fases (Fig. 14)

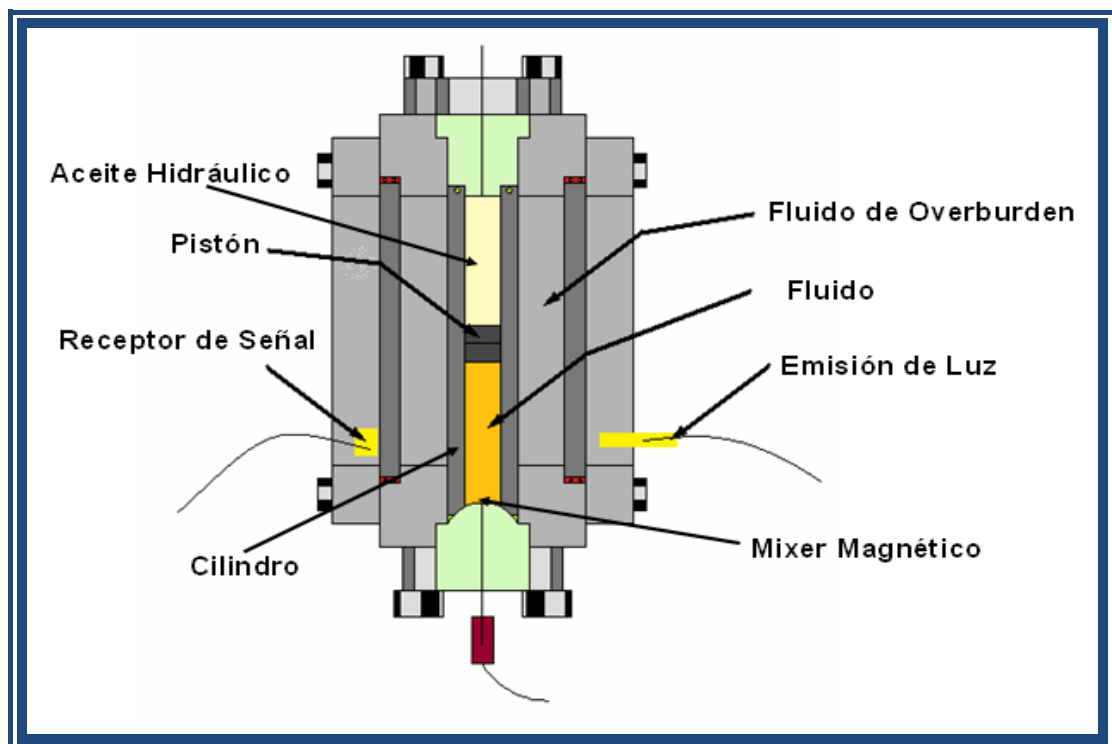
### **3.1 Celda de Comportamiento de Fases**

La Celda Simula el comportamiento de los fluidos del Yacimiento. Es una celda de alta presión con un volumen interno aproximado de 150 cc, presentando unas condiciones de operación máximas de 10.000 psi y 200 °C, según especificaciones del fabricante. En el interior de dicha celda se encuentra un cilindro de vidrio transparente, al cual se lleva la muestra, el Cilindro encuentra asegurado dentro de dos ventanas de vidrio, permitiendo que su contenido sea completamente visible. El espacio alrededor del tubo se llena con aceite hidráulico, con el fin de generar una contra-presión que evite esfuerzos de sobrecarga en el cilindro de vidrio.

Además este equipo presenta al interior del cilindro de vidrio un pistón flotante, el cual evita que se genere expansión en la celda a través de todo el rango de operación del equipo. La celda esta dentro de un baño térmico con circulación de aire donde la temperatura es controlada con una precisión de 0.5 °C. A su vez la celda presenta una válvula en el fondo que permite el ingreso del fluido desplazante (aceite hidráulico), proveniente de la bomba de desplazamiento positivo.

La Celda tiene en su interior un sistema de agitación magnética (mixer), que permite obtener una mejor homogenización del fluido y equilibrios termodinámicos en menor tiempo. Las medidas volumétricas del contenido de la celda son realizadas mediante tomas de niveles, usando el sistema de captura de imágenes a través de una cámara de alta resolución equipada con un lente telescópico, este magnifica la imagen que posteriormente es observada en el monitor. La cámara está montada en un sistema motorizado que permite posicionar la cámara con respecto a la interface del fluido.

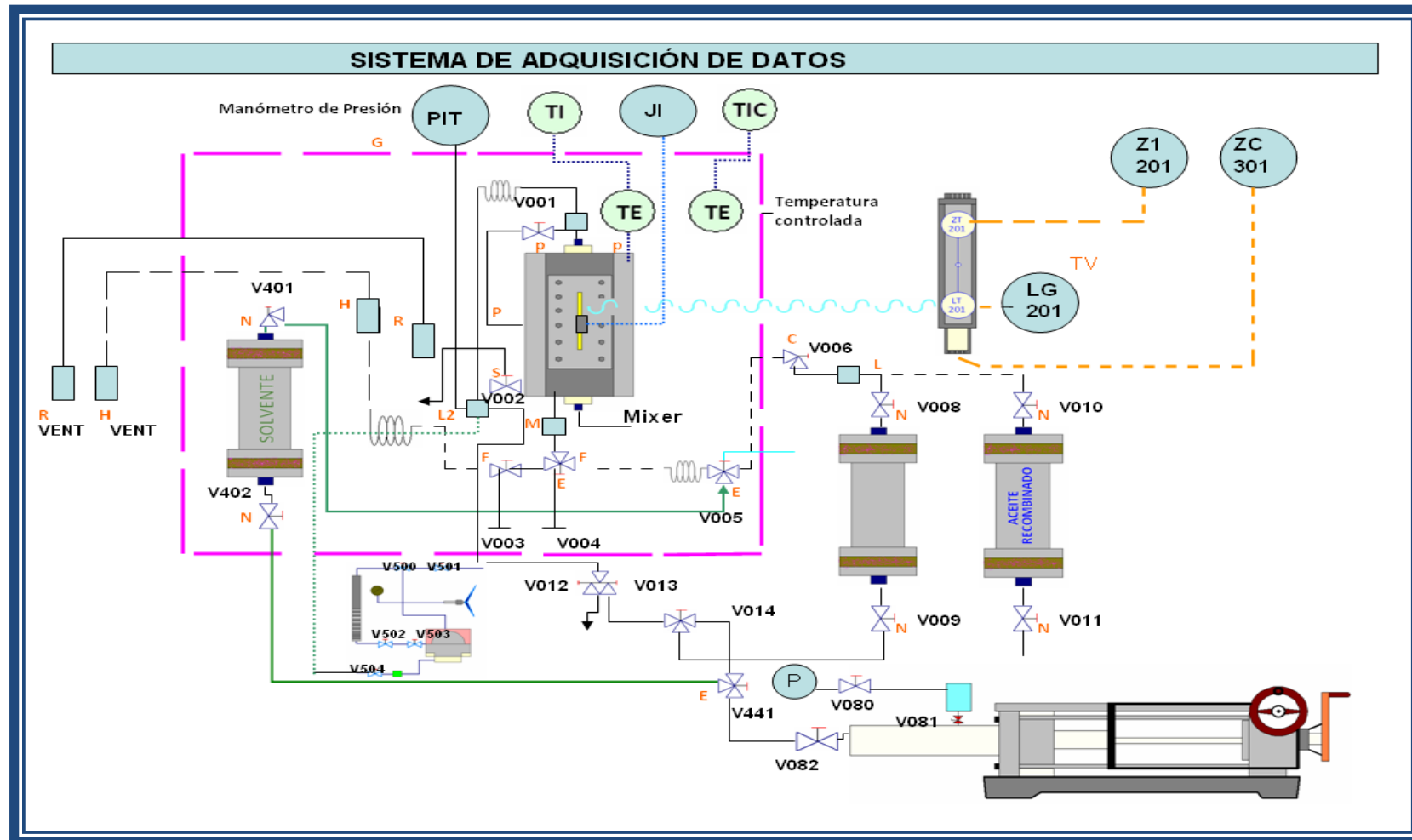
**Figura 15 Celda de Comportamiento de Fases**



Tomada de: Phase Behavior Course. DB Robinson Research Ltd.

En la celda de alta presión se pueden efectuar las diferentes pruebas de análisis PVT, tales como Expansión a Composición Constante (CCE), Agotamiento a Volumen Constante (CVD). Adicionalmente pruebas de Detección de Sólidos (SDS), Contactos Múltiples MCM y Pruebas de Hinchamiento (Fig. 15).

Figura 16 Esquema general del Sistema de Detección de Sólidos SDS



Tomada de: Phase Behavior Course. DB Robinson Research Ltd.

### 3.2 Especificaciones Técnicas del SDS

- Potencia del Laser: 1.99 mW
- Sensibilidad del Lector: 0.1 pW
- Rango Dinámico: >90 dB
- Longitud de Onda: 1000 a 2000 nm
- Presión de Operación: 0 a 15000 psi
- Temperatura de Operación: -10 a 180 °C

El esquema general muestra todos los accesorios de la celda de comportamiento de fases con el SDS, como se muestra en la figura 16, el sistema de adquisición de datos recibe y analiza en tiempo real las lecturas de los sensores mientras se realiza el ensayo.

Con el Sistema de Detección de Sólidos SDS se pueden realizar cuatro tipos de estudios diferentes:

- 1) Evaluación de la Precipitación de Asfaltenos por cambios de Presión en un proceso Isotérmico.
- 2) Evaluación de la Precipitación de Sólidos por Inyección de Solventes
- 3) Evaluación de la Reversibilidad de los Asfaltenos Precipitados en un proceso Isotérmico.
- 4) Evaluación de la Precipitación de Parafinas por cambios de Temperatura en un proceso Isobárico.

### 3.3 Preparación de la Muestra

Para que el estudio de Precipitación de Sólidos sea representativo se debe garantizar la calidad y las condiciones ideales de la Muestra. Procedimiento:

- a. **Toma de la Muestra:** El muestreo debe ser tomado en fondo de Pozo y transferido inmediatamente a un cilindro tipo SPS, la muestra es presurizada para garantizar que al enfriarse se mantenga en una sola Fase.
- b. **Control de Calidad:** Al llegar al Laboratorio se realiza el control de rigor para verificar las condiciones de la Muestra.
- c. **Expansión Térmica:** A una presión mayor que la de yacimiento, isobáricamente se calienta la muestra hasta temperatura de Yacimiento.
- d. **Transferencia:** La muestra se transfiere a la Celda de Comportamiento de Fases de forma Isobárica e Isotérmica.
- e. **Condiciones de prueba:** En la Celda la Muestra es llevada a las condiciones de Presión y Temperatura Iniciales del estudio, es sometida a agitación y estabilización.

### 3.4 Descripción de los Análisis

#### 3.4.1 Evaluación de la Precipitación de Asfaltenos por cambios de Presión

El objetivo principal es determinar el Onset de Precipitación de los Asfaltenos en un proceso Isotérmico, adicionalmente determinar la Presión en el punto de Burbuja. Inicialmente se definen los parámetros de entrada del Software:

- **Presión Inicial:** Mayor que la Presión de Yacimiento.
- **Presión Final:** Menor que la Presión en el punto de Burbuja.
- **Paso de Presión:** Velocidad de despresurización de la prueba.
- **Tiempo:** Cada cuanto se desea que el sistema registra los datos.

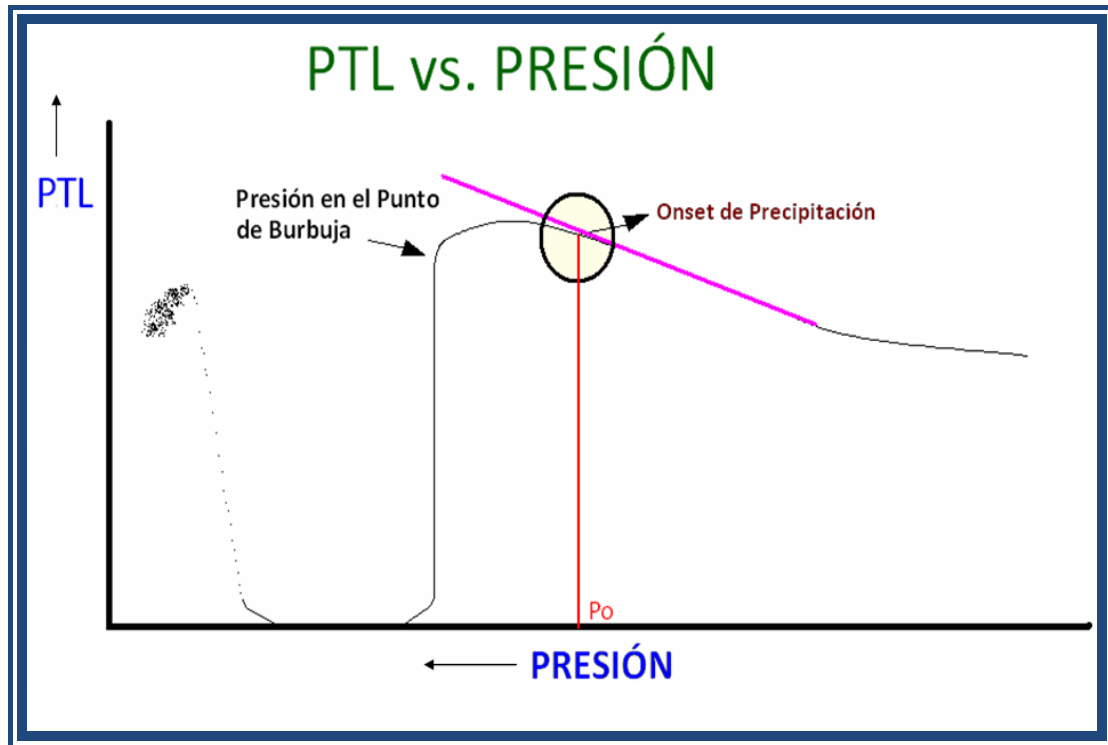
La prueba consiste en una despresurización controlada, durante todo el proceso el software registra las lecturas constantemente como se observa en la Figura 17.

Se grafican los datos de PTL vs Presión registrados por el software. El punto donde comienza a disminuir la pendiente en la tendencia de la curva cuando el PTL se incrementa constantemente representa las condiciones bajo las cuales comienza la precipitación de los asfaltenos (Figura 18 y 19).

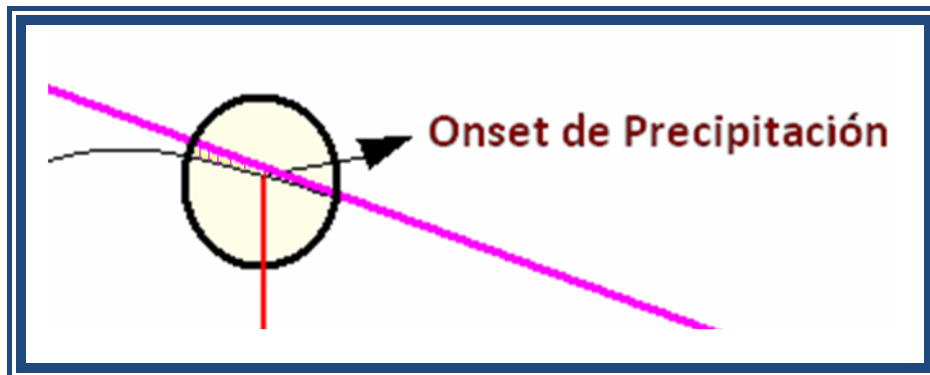
**Figura 17 Registro en tiempo real de los resultados de la prueba**

PRESSURE EXPERIMENT				
Initial Pressure: 4735 (psi)				
Final Pressure: 1000 (psi)				
Flow Rate: 1.2 (cc/hr)				
Start Time: Mon Oct 06 12:18:42 2008				
Time (min)	Temperature (°C)	Volume (cc)	Pressure (psi)	Power (w)
9.91	75.0	-3.13	4735.00	3.345e-06
10.06	74.9	-3.13	4734.00	3.346e-06
10.21	74.9	-3.13	4734.00	3.347e-06
10.36	74.9	-3.13	4734.00	3.349e-06
10.51	74.9	-3.14	4734.00	3.348e-06
10.66	74.9	-3.15	4731.00	3.347e-06
10.81	75.0	-3.15	4730.00	3.347e-06
10.96	74.9	-3.15	4730.00	3.346e-06
11.11	74.9	-3.15	4730.00	3.346e-06
11.26	74.9	-3.16	4728.00	3.347e-06
11.41	74.9	-3.16	4726.00	3.346e-06
11.56	75.0	-3.17	4725.00	3.345e-06
11.71	74.9	-3.17	4724.00	3.346e-06
11.86	74.9	-3.17	4725.00	3.347e-06
12.01	74.9	-3.18	4721.00	3.346e-06

**Figura 18 PTL vs Presión, ocurre Precipitación en un Proceso Isotérmico**

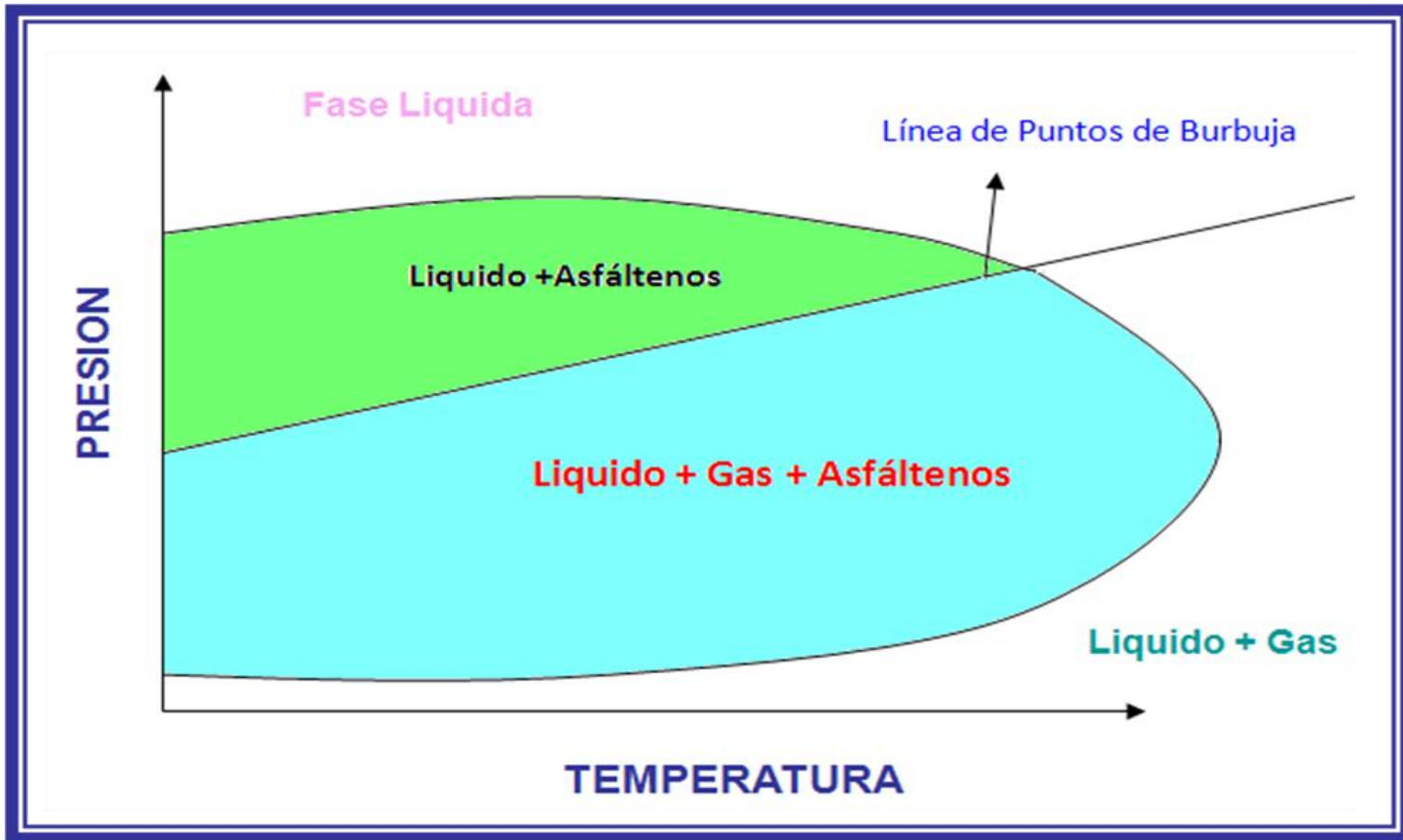


**Figura 19 Punto de Onset de Precipitación de Asfaltenos**



Para cada valor de Temperatura se halla un punto de Precipitación, con todos los puntos y con sus respectivos valores de Presión de Burbuja se construye la Envoltente de Precipitación de Asfaltenos APE (Fig. 20).

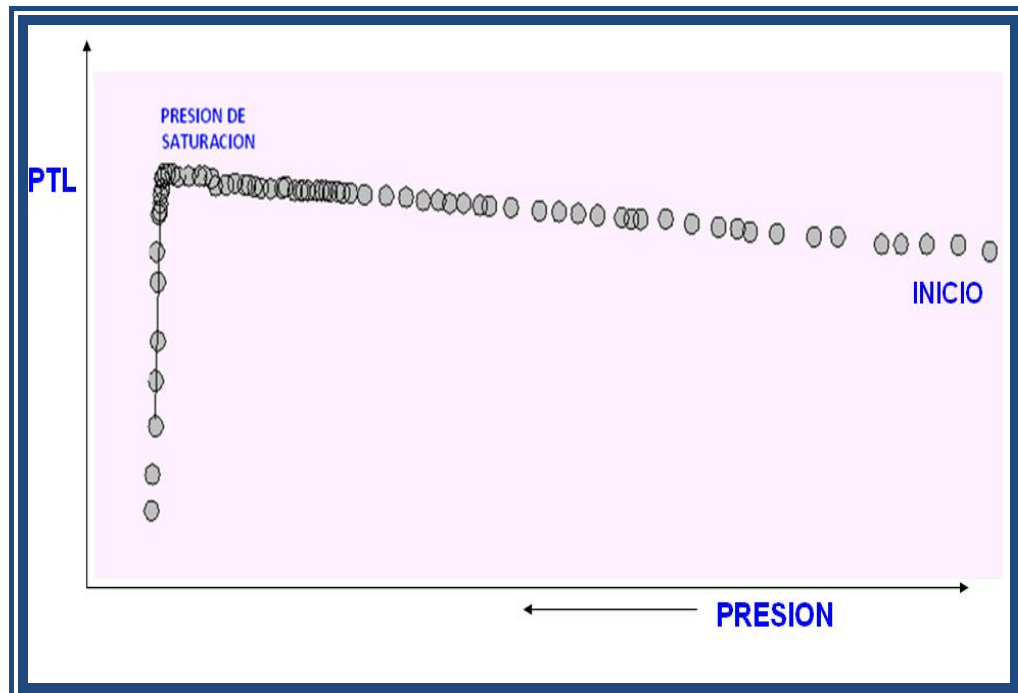
Figura 20 Envoltorio de Deposición de Asfáltenos



Tomada de: The asphaltene and Wax Deposition Envelope. LEONTARITIS Kosta.

Si en el desarrollo de la prueba la muestra no presenta precipitación, el comportamiento grafico del Sistema se Observa en la Figura 21, a través del grafico determinamos la Presión en el punto de Burbuja.

**Figura 21 PTL vs Presión, No se presenta Precipitación**



### 3.4.2 Evaluación de la reversibilidad de Asfaltenos Precipitados

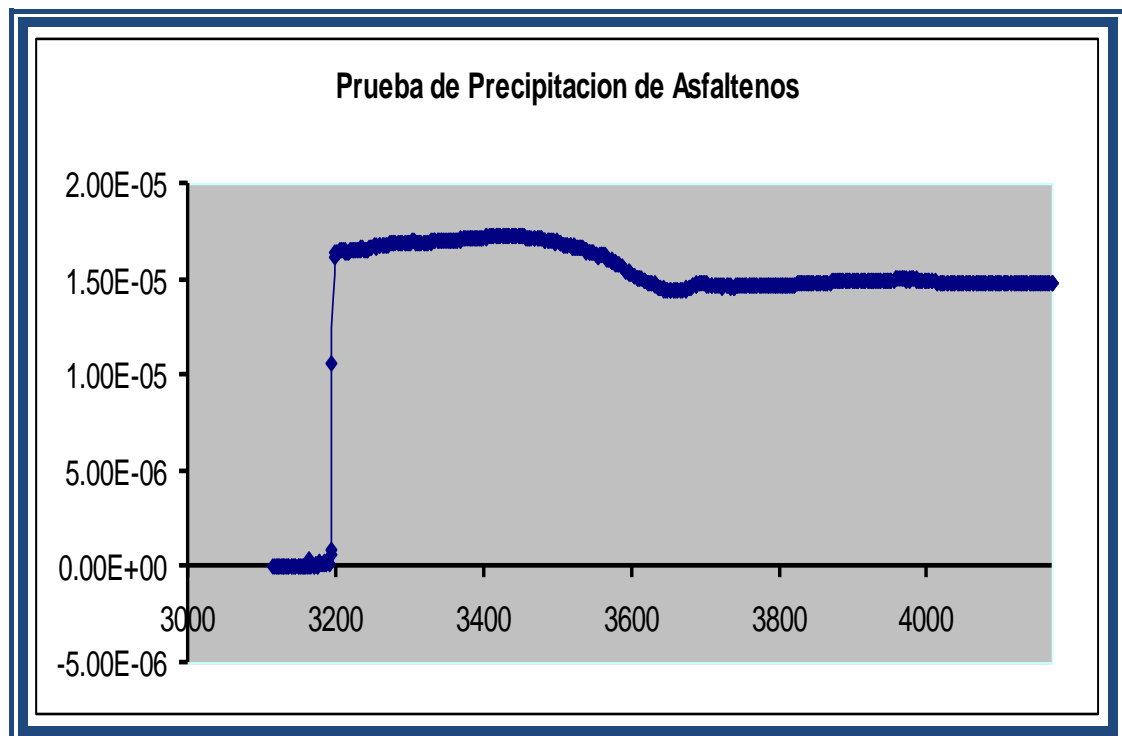
El objetivo principal es determinar si la precipitación de los Asfaltenos de la muestra en estudio a la misma Temperatura es un proceso Reversible o Irreversible.

La prueba de evaluación de la precipitación de Asfaltenos finaliza luego de determinar la presión en el punto de Burbuja, cuando el PTL toma un valor cercano a cero. Si se desea saber si el fenómeno de Precipitación es reversible invertimos el Proceso. Los parámetros de entrada del Software son:

- **Presión Inicial:** Presión final de la prueba de Precipitación de Asfáltenos.
- **Presión Final:** Mayor a la Presión Inicial de la prueba de asfáltenos.
- **Paso de Presión:** Velocidad de presurización de la prueba.
- **Tiempo:** Cada cuanto se desea que el sistema registra los Datos.

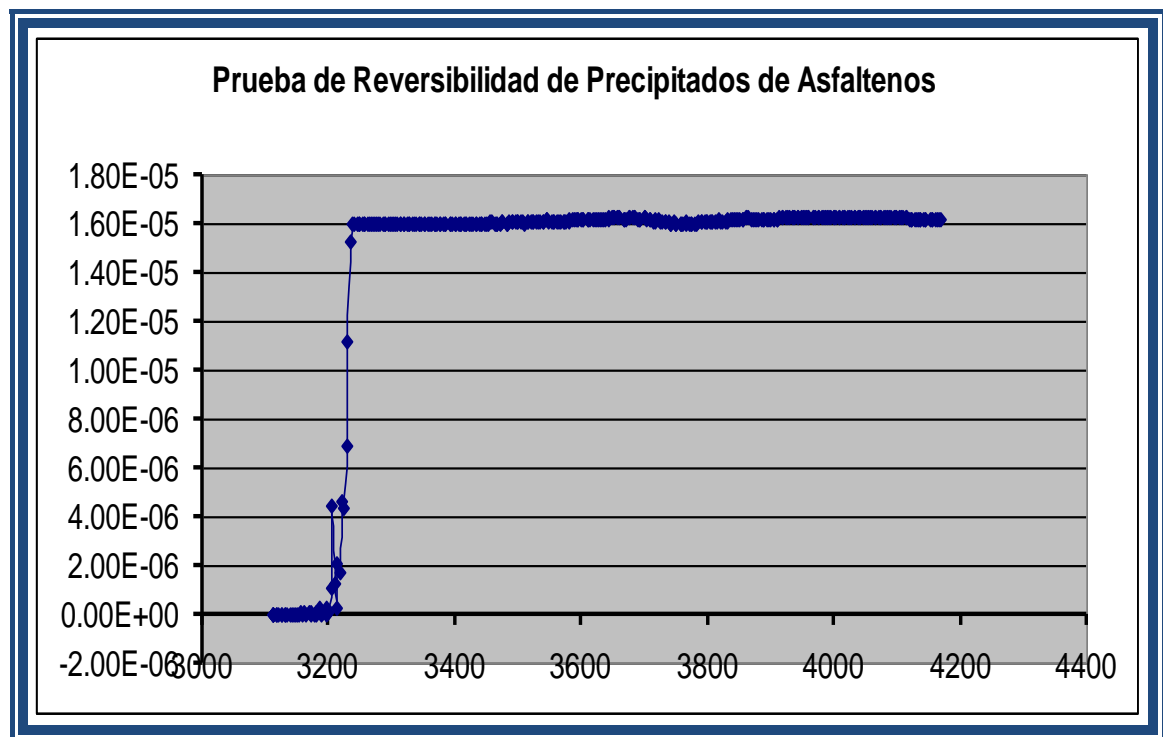
Al finalizar la prueba se lleva el sistema a la Presión inicial de la prueba de Precipitación de Asfaltenos y se registra el valor de PTL. Se comparan los dos valores de PTL, si los dos coinciden se concluye que el proceso es reversible.

**Figura 22 Comportamiento de la Evaluación de la Precipitación de Asfaltenos.**



En la Figura 22, Se Observa el comportamiento típico de una prueba de evaluación de La Precipitación de Asfaltenos, en la Figura 23, se observa el comportamiento típico de una prueba de reversibilidad de Asfaltenos precipitados.

**Figura 23 Comportamiento prueba de Reversibilidad de asfaltenos Precipitados.**



### 3.4.3

Ev

#### aluación de la Cristalización de Parafinas por cambios de Temperatura

El objetivo de esta prueba es determinar el Onset de Cristalización de las Parafinas, en un proceso Isobárico. Inicialmente se definen los parámetros de entrada del Software:

- **Temperatura Inicial:** Debe ser mayor a la Temperatura de Yacimiento.

- **Temperatura Final:** Cercano a Temperatura Ambiente.
- **Tiempo:** Tiempo de toma y registro de los Datos.

Para cada valor de presión se realiza un enfriamiento isobárico desde una Temperatura mayor a la de Yacimiento hasta Temperatura ambiente. Pueden Ocurrir dos situaciones:

- **Valores de Presión > Presión de Saturación:** La composición se mantiene constante y la prueba se realiza sin novedad.
- **Valores de Presión < Presión de Saturación:** Hay formación de gas, se realiza una liberación diferencial del gas formado para cada punto de presión que se desea evaluar, luego de la extracción de gas el fluido queda en una sola fase y está listo para ser analizado.

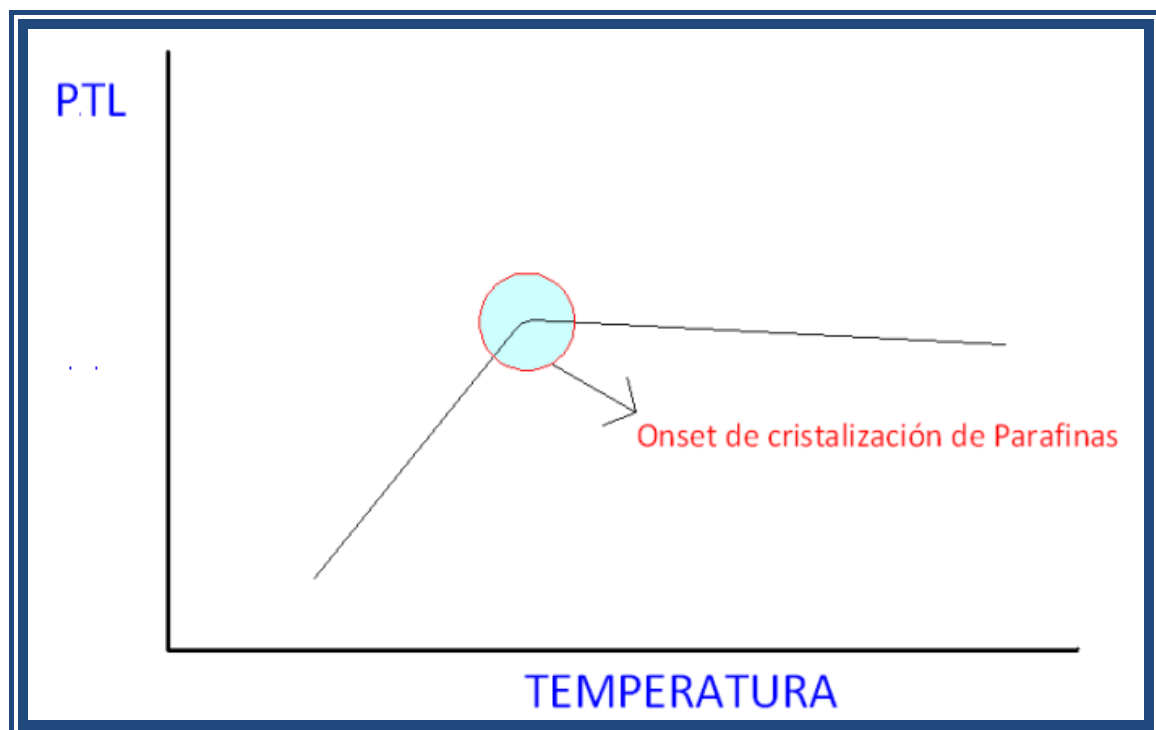
**Figura 24 Registro en tiempo real de los resultados de la prueba**

TEMPERATURE EXPERIMENT				
Initial Temperature: 82.7 (°C)				
Final Temperature: 25.0 (°C)				
SetPoint Pressure: 4180 (psi)				
Sampling Period: 0.25 min				
Start Time: Fri Oct 17 11:56:48 2008				
Time (min)	Temperature (°C)	Volume (cc)	Pressure (psi)	Power (w)
11.25	80.5	5.90	4186.00	1.607e-05
11.50	80.5	5.91	4186.00	1.606e-05
11.75	80.4	5.92	4186.00	1.611e-05
12.00	80.4	5.93	4186.00	1.611e-05
12.25	80.4	5.94	4186.00	1.605e-05
12.50	80.3	5.95	4186.00	1.608e-05
12.75	80.3	5.96	4186.00	1.607e-05
13.00	80.2	5.97	4186.00	1.609e-05
13.25	80.2	5.98	4186.00	1.607e-05
13.50	80.1	5.99	4186.00	1.606e-05
13.75	80.1	6.00	4186.00	1.603e-05
14.00	80.0	6.01	4186.00	1.607e-05
14.25	79.9	6.02	4186.00	1.611e-05
14.50	79.9	6.03	4186.00	1.621e-05
14.75	79.9	6.05	4186.00	1.626e-05
15.00	79.8	6.06	4186.00	1.626e-05
15.25	79.8	6.07	4186.00	1.629e-05
15.50	79.8	6.08	4186.00	1.635e-05
15.75	79.7	6.09	4186.00	1.639e-05
16.00	79.7	6.10	4186.00	1.648e-05
16.25	79.6	6.10	4186.00	1.647e-05

El software registra en tiempo real los valores de la prueba. Ver Fig. 24.

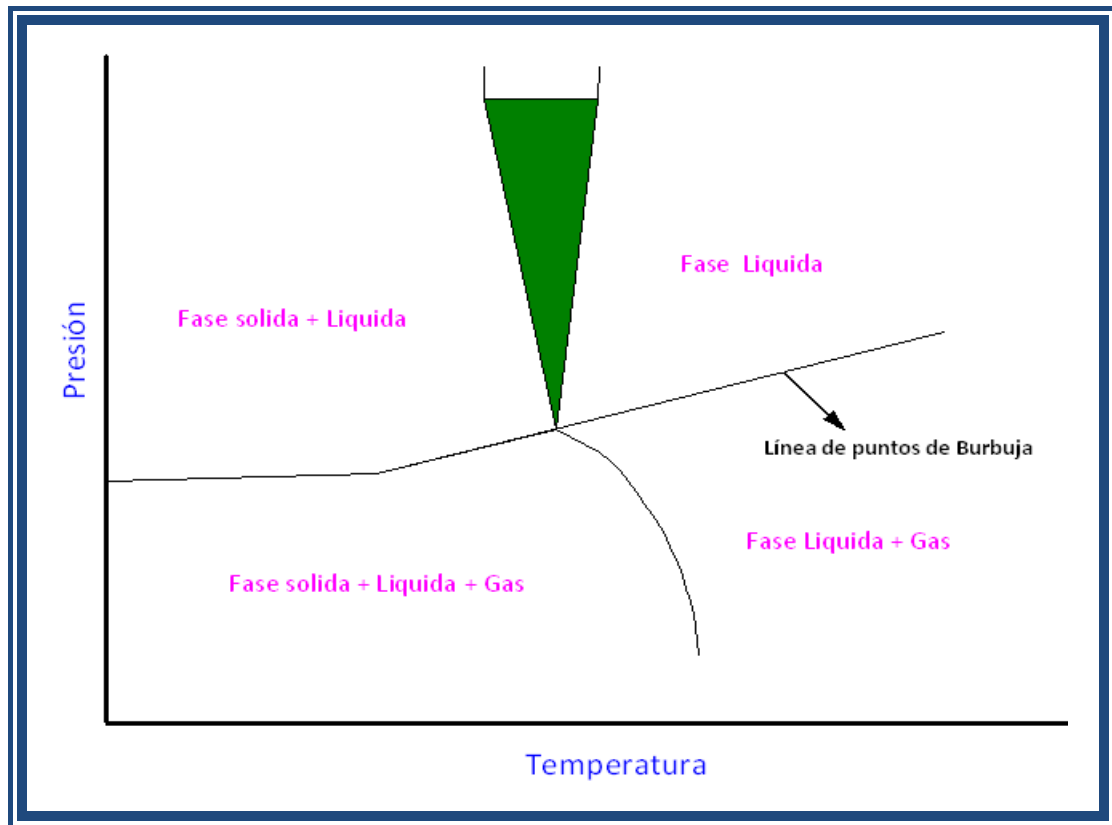
Se grafican los datos de PTL vs Temperatura de prueba, a partir de este se localiza el Onset de precipitación de parafinas, usando el criterio del descenso continuo en el valor del PTL luego del cambio abrupto en la tendencia de la curva, en este instante el valor de Temperatura se toma como punto de Cristalización a la Presión de prueba (Fig. 25).

**Figura 25 Determinación del Onset de Cristalización de Parafinas**



Para cada valor de Presión se encuentra un punto de Cristalización y con todos los puntos se construye la Envoltente de Cristalización de Parafinas (Fig. 26).

**Figura 26 Envoltente de cristalización de Parafinas**



Tomada de: The asphaltene and Wax Depositon Envelope. LEONTARITIS Kosta.

### 3.5 Recomendaciones para la realización de pruebas con el SDS

- El radio de curvatura de las sondas debe ser mayor a 20 cm.
- El periodo de estabilización con el sistema encendido antes de iniciar las pruebas debe ser mayor a 30 minutos.

- Realizar calibración de las sondas en frío antes de realizar las expansiones térmicas.
- Es necesario tener en cuenta que por seguridad la dirección del rayo debe ser en sentido contrario al operario (del emisor al receptor) y nunca se debe mirar directamente en la misma dirección del láser, esto puede ocasionar daños irreversibles en los ojos.
- Durante la operación de transferencia de fluido a la celda es necesario filtrar la muestra con filtro de 0.5 micras, así garantizamos que la muestra no contenga impurezas.
- Para estudios de precipitación de asfaltenos y parafinas se debe garantizar la representatividad de las muestras. Esto se hace con muestras tomadas en fondo con un periodo de estabilización de pozo adecuado.
- Realizar el control de calidad adecuado de las muestras.
- Garantizar que las Transferencias sean isotérmicas y isobáricas.
- Agitar la muestra 12 horas y estabilizar otras 12 antes de los estudios de precipitación.
- Revisar la velocidad del mixer antes del ensayo porque la velocidad de agitación influye en los resultados.
- El enfriamiento máximo para estudios de parafinas debe ser 1 °F por minuto.

- Revisar la bomba computarizada y el software antes de empezar cualquier operación.
- Realizar un Mantenimiento continuo y adecuado de los equipos.
- El Volumen mínimo de transferencia a la Celda debe ser 35 cc, para que el rayo no choque con el pistón.
- Los terminales de las sondas son materiales frágiles, por tal motivo su manipulación debe ser con máximo cuidado.
- Antes de comenzar los estudios se debe revisar el estado del aceite hidráulico de la Celda y de la bomba computarizada. De esta manera garantizamos que la respuesta de overburden sea instantánea y no ocurra fractura en el cilindro de la Celda.
- Se recomienda instalar un baño de enfriamiento en la Celda de comportamiento de fases, para estudios a temperaturas inferiores a Temperatura ambiente. Este sistema ayudaría a enfriamientos mas rápidos y controlados en estudios de precipitación de parafinas.
- Programar continuamente el mantenimiento de los equipos y la Calibración de los Instrumentos de medición del Sistema **SDS**.

#### **4. ESTUDIO DE LA PRECIPITACIÓN DE SÓLIDOS REALIZADO A UNA MUESTRA DE FONDO DEL POZO TM-I**

Es evidente la necesidad de caracterizar correctamente las condiciones termodinámicas bajo las cuales sucede la Precipitación de sólidos, con base en esto prever, planear y ejecutar eficazmente las Operaciones y Proyectos.

En este capítulo se describen los procedimientos experimentales y los resultados obtenidos en el desarrollo de las pruebas.

El estudio realizado para determinar el Onset de Precipitación de Asfaltenos y Cristalización de Parafinas tanto con el Equipo SDS como con el NIR a diferentes condiciones Termodinámicas, Evaluado a una muestra de fondo del pozo TM-I, concluyo:

- En el caso de los Asfaltenos a las Temperaturas de 221, 167, y 132.8 °F inicia la precipitación a 3561, 3696 y 3733 psi respectivamente.
- En el caso de las Parafinas estudiadas con el equipo SDS a las presiones de 4185, 3700, 3300, 2615, 1615 y 615 psi inicia la Cristalización a 100.4, 104, 107.6, 116.6, 123.8 y 125.6 °F respectivamente, con estos datos se construyo la envolvente de depositación de Parafinas EDP.
- En el caso de las parafinas estudiadas con el equipo NIR a las presiones de 4185, 3300, 2615 y 1715 Psi las temperaturas de Onset de precipitación son 176, 176, 140 y 80 °F respectivamente y con estos datos se construye la envolvente.

#### **4.1 Propiedades del Yacimiento**

Presión de Yacimiento:	4185 psi
Presión de Burbuja:	3145 psi
Temperatura de Yacimiento:	221 °F
Densidad a 221 °F y 4185 psi:	0.6780 g / cc
Densidad a 221 °F y 3145 psi:	0.6594 g / cc

Nota: Para mayor información remitirse al Informe final del Análisis PVT.

#### **4.2 Generalidades del Muestreo**

Fluido muestreado en fondo del pozo TM-I, de la Formación CB, en el intervalo 10075' - 10130', muestreado el 19 de Junio de 2008, el muestreo se hizo con el pozo fluyendo por choque de 1/32", con una presión en cabeza de 758 psi y una presión de fondo de 3050 psi a 9750 'de profundidad, el muestreo fue realizado por personal del Instituto Colombiano del Petróleo. El estudio de Análisis PVT y de Precipitación de Sólidos se realizo de la muestra contenida en el cilindro PDS818639.

Nota: Para mayor Información remitirse al Informe de Muestreo.

#### **4.3 Estudio de Precipitación de Sólidos**

El objetivo Principal de este estudio es determinar el Onset de Precipitación de los Asfáltenos y de Cristalización de las Parafinas a diferentes condiciones de Presión y Temperatura, basados en el Sistema de Detección de Sólidos SDS. A partir de estos resultados experimentales caracterizar la EDA y EDP.

El SDS está diseñado para determinar el Onset de precipitación de Sólidos orgánicos. El principio de funcionamiento es basado en la transmitancia de la luz láser que pasa a través de una muestra de fluido mientras la Temperatura, la Presión y la Composición del fluido comienzan a cambiar.

La Transmisión y Recepción de la luz se hace a través de dos sondas de fibra Óptica (Emisor y Receptor), las sondas están acopladas en las ventanas de la Celda de Comportamiento de Fases.

Durante todo el proceso el software controla la bomba computarizada y registra las lecturas de Tiempo, Temperatura, Presión, Volumen desplazado y PTL constantemente.

A continuación se describe el Tratamiento que recibió la muestra para conservar su representatividad:

- a) La muestra es tomada en fondo del pozo exploratorio TM-I.
- b) Es transferida a dos Cilindros PDS y estos son Presurizados.
- c) Es transportada al laboratorio de Análisis PVT donde se realizó el Control de Calidad y se determinó que la muestra se encontraba en una fase y conservaba sus propiedades.
- d) A Presión constante y mayor que la Presión de Yacimiento la muestra se somete a expansión térmica desde Temperatura de Laboratorio hasta Temperatura de Yacimiento.
- e) Manteniendo constante la Presión y la Temperatura la muestra es transferida a la Celda de Comportamiento de Fases.
- f) A Presión y Temperatura de Yacimiento la Muestra es Agitada y estabilizada durante 24 horas.

Con la muestra en condiciones óptimas procedimos a realizar los respectivos análisis.

#### 4.3.1 Determinación del Onset de Precipitación de Asfáltenos–Sistema SDS

El objetivo principal es determinar el Onset de Precipitación de los Asfáltenos en un proceso Isotérmico, utilizando el sistema SDS. Adicionalmente determinar la Presión en el punto de Burbuja.

Para cada condición de Temperatura (Prueba destructiva) son transferidos 50 cc de muestra a la celda de Comportamiento de fases, se somete a agitación y estabilización.

La prueba consiste en una despresurización controlada desde una Presión mayor a la Presión de Yacimiento hasta una Presión menor a la Presión en el punto de Burbuja. La tasa de despresurización es de 1.2 cc / hr. En tiempo real el software registra y grafica los datos de PTL vs Presión. Las condiciones de operación se observan en la Tabla. 2.

**Tabla. 2 Condiciones de Operación en cada valor de Temperatura**

Temperatura (°F)	Presión Inicial (Psi)	Presión Final (Psi)
221	4900	3100
167	4740	2750
132.8	4725	2430

Los resultados de presión Obtenidos se presentan en la Tabla.3.

**Tabla.3 Valores de Presión obtenidos en cada prueba**

Temperatura (°F)	Onset de Precipitación (psi)	Punto de Burbuja (psi)
221	3560	3193
167	3696	2928
132.8	3733	2750

Estos resultados son corroborados a partir del Índice de Estabilidad Coloidal (IEC) calculado de el Análisis SARA realizado a la muestra. Tabla.4:

**Tabla.4 Resultados Análisis SARA**

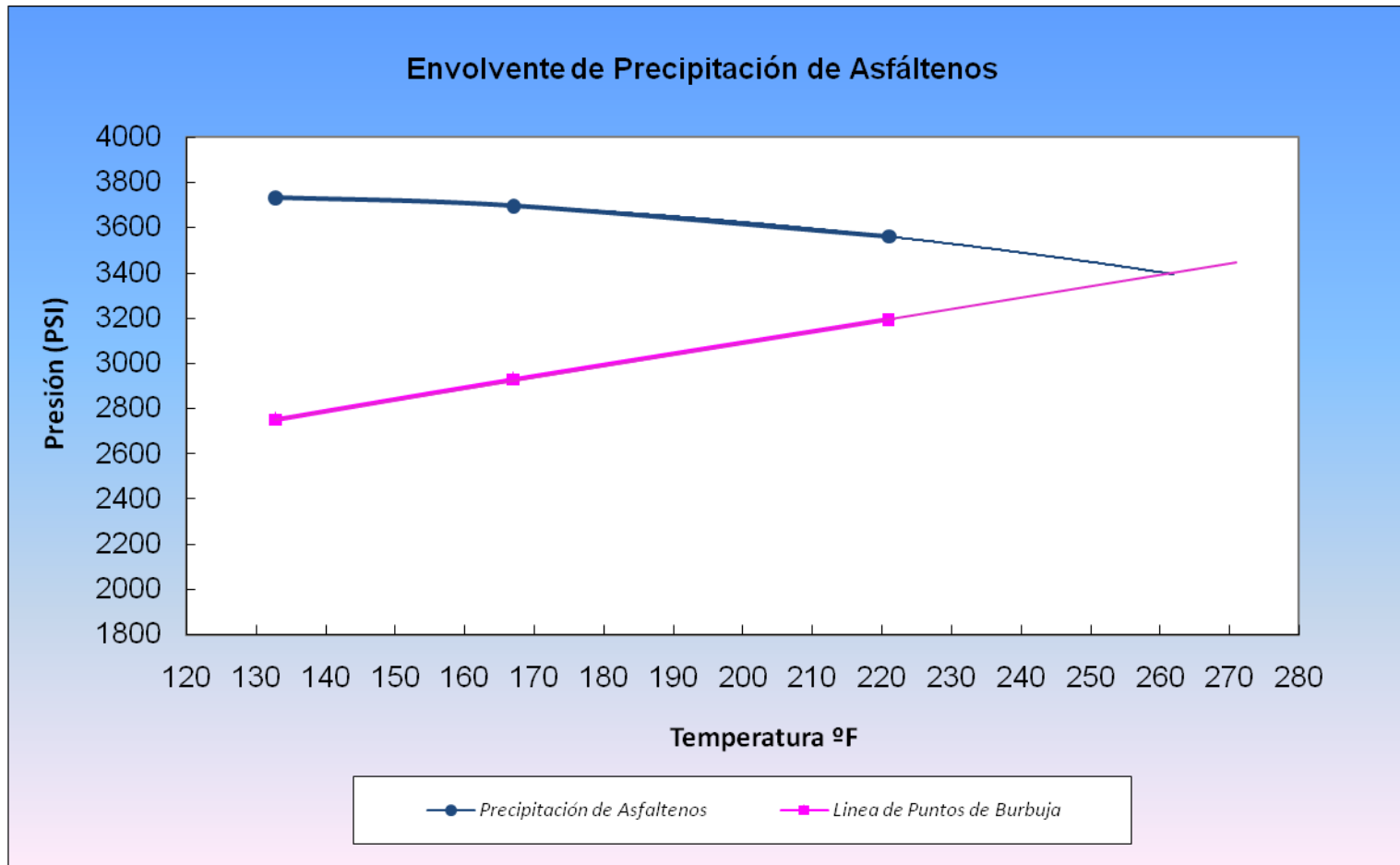
SATURADOS (%Wt)	AROMATICOS (%Wt)	RESINAS (%Wt)	CON SEPARACIÓN ASFALTENOS SARA (% Wt)
			ASFÁLTENOS
54.0274	26.6959	19.0685	0.2082

$$IEC = \frac{SATURADOS + ASFALTENOS}{RESINAS + AROMATICOS}$$

Si  $IEC > 0.9 \Rightarrow$  Problemas de ↓ de asfaltenos

$IEC = 1.1851$  Probabilidad alta, de precipitación de Asfaltenos

Figura 27 Resultados Obtenidos en cada Prueba (Envolvente de Depositación de Asfáltenos) EDA



A partir de los resultados obtenidos para cada valor de Temperatura se construye la Envoltura de Deposición de Asfaltenos (Fig. 27).

El estudio realizado caracteriza la región Superior de la EDA. En La Figura 27 muestra la tendencia de la Parte superior de la EDA realizada a partir de los resultados.

#### **4.3.2 Determinación del Onset de Cristalización de Parafinas – Sistema SDS**

El objetivo principal es determinar el Onset de Cristalización de las Parafinas en un proceso Isobárico utilizando el sistema SDS. Son transferidos 60 cc de muestra a la celda de Comportamiento de fases, se somete a agitación y estabilización.

Para cada valor de presión se realiza un enfriamiento isobárico desde una Temperatura mayor a la de Yacimiento hasta Temperatura ambiente. Pueden Ocurrir dos situaciones:

- Valores de Presión  $\gt$  Presión de Saturación: La composición se mantiene constante y la prueba se realiza sin novedad.
- Valores de Presión  $\lt$  Presión de Saturación: Hay formación de gas, se realiza una liberación diferencial del gas formado para cada punto de presión que se desea evaluar, luego de la extracción de gas el fluido queda en una sola Fase y está listo para ser analizado.

La tasa de enfriamiento máxima es de 0.5 °F / min, el registro de los datos se hace cada 0.5 minutos. En tiempo real el software registra y grafica los datos de PTL vs Temperatura. Las condiciones de operación se observan en la Tabla. 5. Al finalizar la prueba el sistema es llevado a la Temperatura Inicial, estabilizado y despresurizado hasta el siguiente valor de Presión a evaluar.

**Tabla. 5 Condiciones de Operación para cada valor de Presión**

Presión (Psi)	Temperatura Inicial (°F)	Temperatura Final (°F)
4185	230	70
3700	235.4	70
3300	231.8	70
2615	221	70
1615	230	70
615	235.4	70

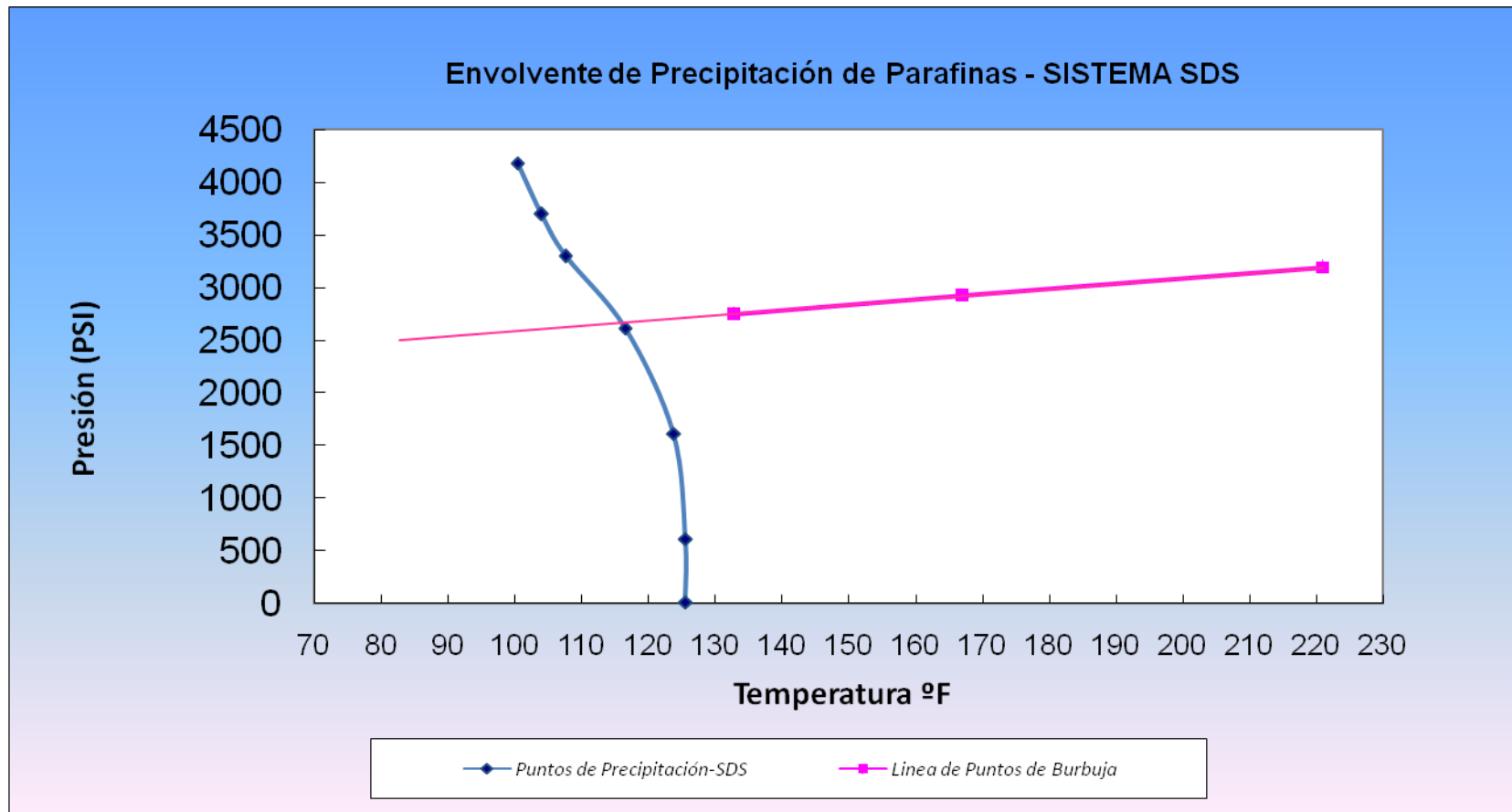
Los resultados Obtenidos se presentan en la Tabla.6

**Tabla. 6 Resultados Obtenidos en cada Prueba**

Presión (Psi)	Temperatura de Cristalización (°F)
4185	100.4
3700	104
3300	107.6
2615	116.6
1615	123.8
615	125.6

Con los resultados obtenidos se construye la Envoltente de Deposición de Parafinas, ver Fig. 28.

Figura 28 Envolverte de Deposición de Parafinas



### 4.3.3 Determinación del Onset de Cristalización de Parafinas- Equipo NIR

Una muestra de crudo tomada en fondo del pozo TM-I se utilizó para el estudio de precipitación de sólidos, utilizando el mismo cilindro se realizaron las pruebas con el sistema SDS y con el equipo Near Infra Red NIR.

Las condiciones evaluadas para determinar el Onset de cristalización de parafinas con el equipo NIR fueron: 4715 psi, 3300 psi, 2615 psi y 1715 psi, el intervalo de temperatura evaluado fue entre 248 y 80°F. Las lecturas de transmitancia de Luz del equipo fueron tomadas cada 36°F.

En esta sección se describen los análisis realizados en el Laboratorio de Daños a la Formación del Instituto Colombiano del Petróleo y se presentan los resultados experimentales obtenidos de tal estudio. La técnica aplicada corresponde a “Detección de Sólidos Mediante Infrarrojo Cercano”.

Se transfirieron 60 cc de muestra de crudo, a condiciones de presión y temperatura de yacimiento, a la celda de análisis, la cual se encuentra a las mismas condiciones de P y T de trabajo, la muestra es mantenida a estas condiciones y con agitación durante 12 horas antes de iniciar el experimento.

La celda contiene una ventana de cuarzo, a través de la cual se hace pasar un haz de luz correspondiente a la región infrarroja cercana del espectro electromagnético.

Cargada la celda y bajo condiciones iniciales se tomó un valor de lectura de referencia, correspondiente al 100% de luz transmitida.

Para la determinación del Onset de cristalización de parafinas se inició un enfriamiento isobárico cada 36 grados Fahrenheit hasta alcanzar la temperatura más baja permitida por el equipo.

Se monitoreó permanentemente la lectura de luz transmitida; los cambios en la lectura están asociados al umbral de cristalización de las parafinas.

Luego de realizar todo el barrido de temperatura, la muestra es colocada a nuevas condiciones de Presión y Temperatura.

Para cada condición de presión se realizó el barrido en temperatura, esperando determinar un Onset de cristalización.

#### 4.3.3.1 Condiciones de Operación

Se utilizaron diferentes presiones de operación: la presión de yacimiento (4185), presiones cercanas a la de burbuja (3300 y 2615) y otra recomendada por el cliente. Las presiones de operación se muestran en la tabla 7.

**Tabla 7. Presiones de operación**

Presiones (Psi)
4185
3300
2615
1715

A cada una de las anteriores presiones se evaluaron las siguientes temperaturas. Determinando en cada una de ellas el porcentaje de transmitancia. Las temperaturas de operación se muestran en la tabla 8.

**Tabla 8. Temperaturas de operación**

Temperaturas (°F)
248
212
176
140
80

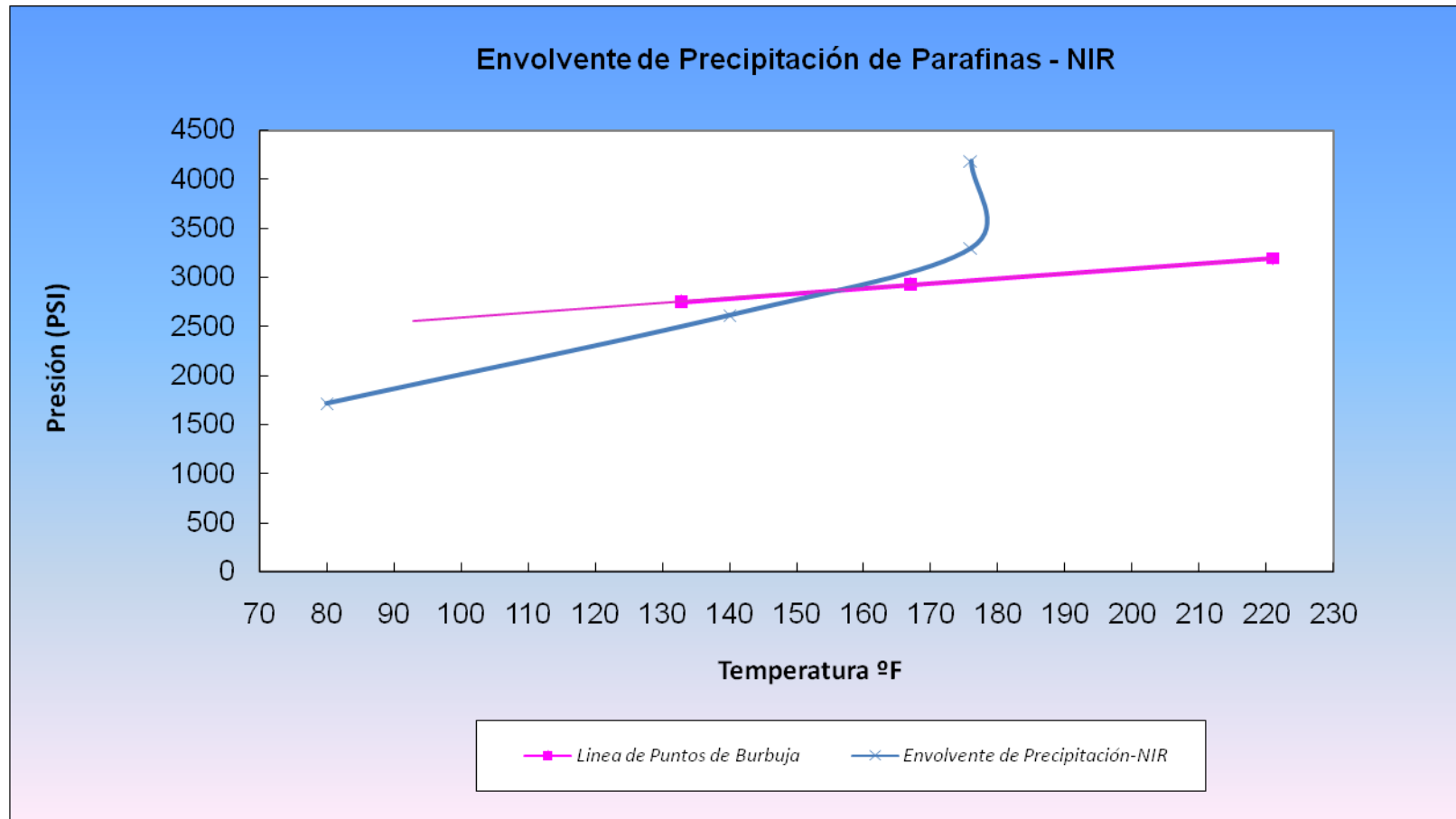
#### 4.3.3.2 Onset de Cristalización de Parafinas

A continuación se presentan los resultados correspondientes al Onset de cristalización de parafinas a determinadas condiciones de presión. (Tabla 9 y Figura 29).

**Tabla 9. Onset de Cristalización de Parafinas-NIR**

Presión (psi)	Temperatura (°F)
4185	176
3300	176
2615	140
1715	80

**Figura 29. Envoltente de depositación de Parafinas de una muestra de fondo del Pozo TM-I, Equipo NIR**



#### 4.4 Análisis de los resultados obtenidos

Los resultados experimentales obtenidos del estudio de precipitación de sólidos realizado a la muestra tomada en fondo del pozo TM-I de la formación CB muestran:

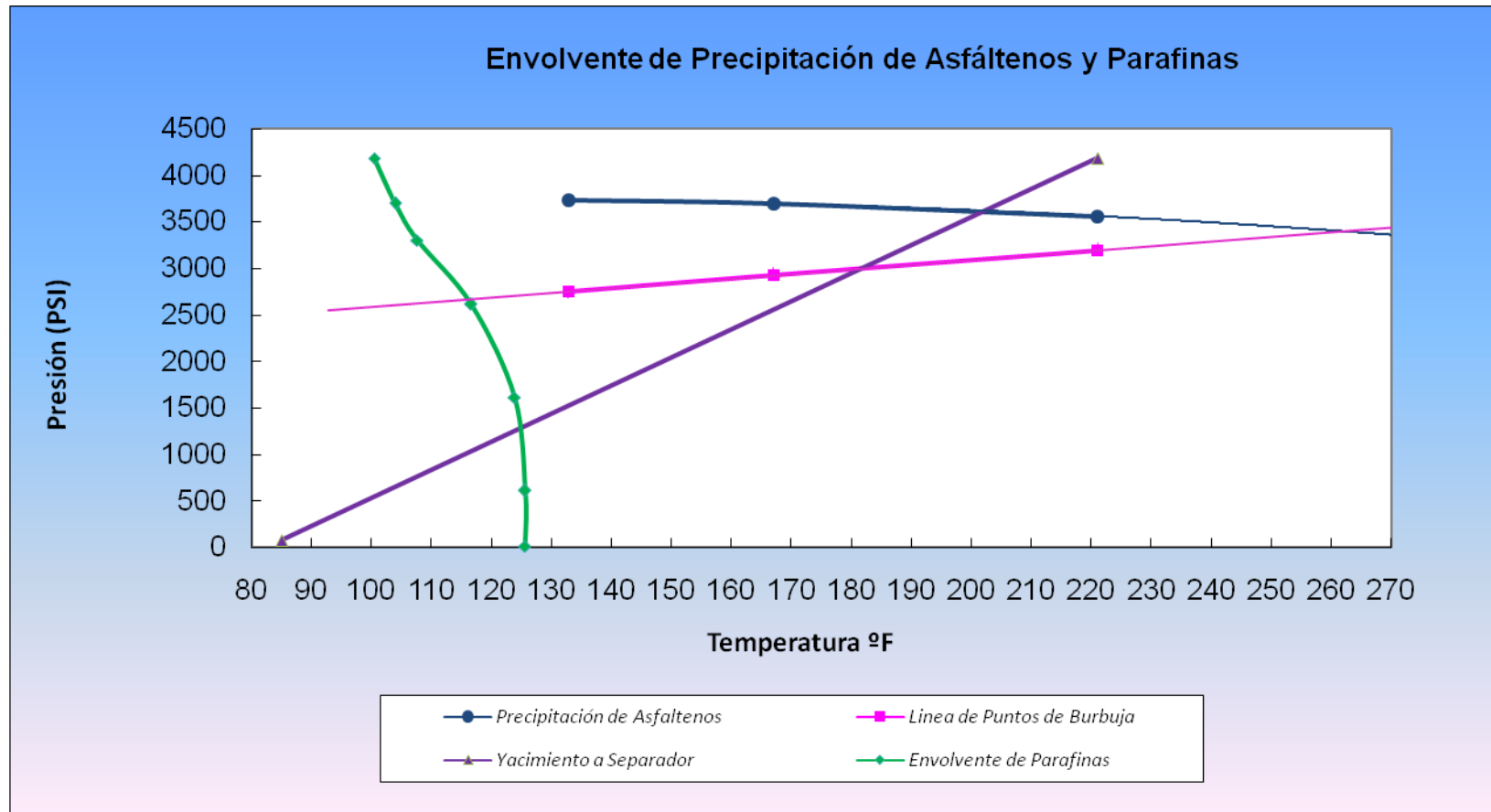
- a) En el caso de asfaltenos, estudiados con el SDS a Temperaturas de 221, 167 y 132.8 °F el Onset de precipitación se observó a presiones de 3560, 3696 y 3733 psi respectivamente y las presiones de burbuja en 3193, 2928 y 2750 psi respectivamente.

Se observa que a mayores temperaturas el Onset de precipitación disminuye, así como la presión en el punto de burbuja aumenta. A temperaturas altas el efecto peptizante que ejercen las resinas sobre la molécula de asfaltenos se ve afectado, lo que favorece la agrupación de moléculas de asfaltenos y su precipitación (fig. 27).

- b) En el caso de parafinas, estudiadas con el SDS a presiones de 4185, 3700, 3300, 2615, 1615, 615 y 15 Psi las temperaturas de Onset de precipitación son 100.4, 104, 107.6, 116.6, 123.8, 125.6 y 125.6 °F respectivamente a presiones mayores a presión de burbuja la tendencia es lineal con pendiente negativa, debido a que es un crudo con una gran cantidad de gas en solución y porque se acerca más al equilibrio termodinámico propio de el yacimiento (fig. 28).

- c) En el caso de las parafinas estudiadas con el equipo NIR a las presiones de 4185, 3300, 2615 y 1715 psi las temperaturas de Onset de precipitación son 176, 176, 140 y 80 °F respectivamente. A presiones inferiores a la presión de saturación (3145 psi), se observa que la temperatura de cristalización disminuye (fig. 29). Durante el agotamiento de la muestra la liberación de compuestos livianos no favorece la cristalización de parafinas.

Figura 30. Envoltentes de Precipitación de Asfáltenos y Parafinas Pozo TM-I – Sistema SDS



- d) En el caso del equipo Near infra red, los valores de transmitancia fueron tomados cada 36 °F, este rango de lecturas no permite una refinación detallada de los resultados obtenidos. A presiones inferiores a presión de saturación (3145 psi) el gas formado no es separado de la muestra, esta interacción puede influir en las lecturas tomadas si el volumen de muestra es muy pequeño.
- e) La EDA y EDP resume el comportamiento de fases solido-liquido-gas de asfaltenos y parafinas. Como resultado de ello, son convenientes herramientas de sondeo para probar y demostrar las similitudes y diferencias de comportamiento de los asfaltenos y las parafinas (fig. 30). Las experiencias demuestran que la floculación de asfaltenos se produce principalmente a alta temperatura, mientras que la cristalización de la cera se produce principalmente a baja temperatura. Esto significa que la energía cinética de las moléculas pesadas y micelas juega sólo un pequeño papel en la floculación de asfaltenos, pero es una de las principales causas en la cristalización de las parafinas.

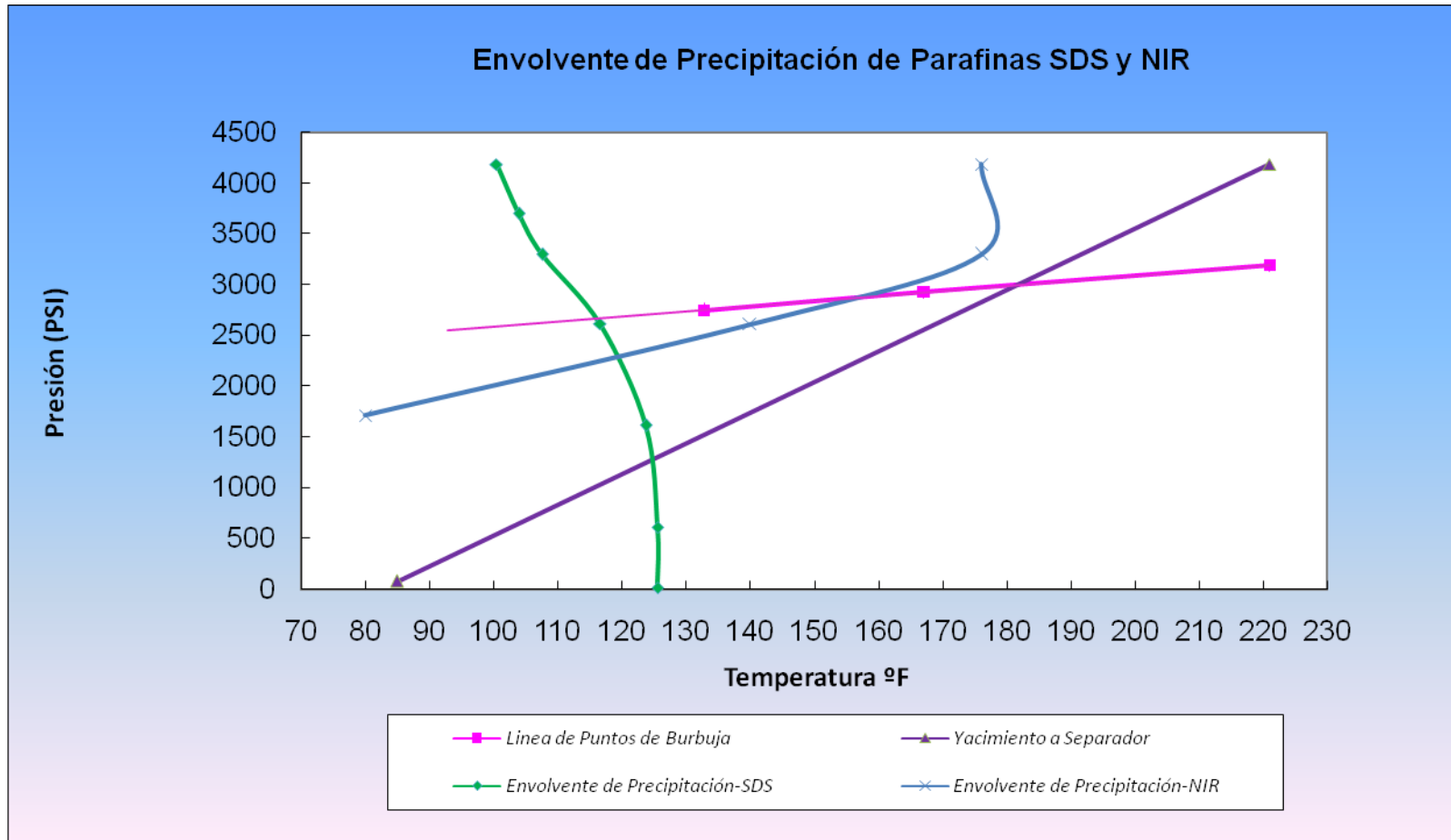
Los resultados de temperatura de cristalización obtenidos con los sistemas SDS y NIR para las mismas condiciones de presión difieren considerablemente ver tabla.10. Estas diferencias se evidencian cuantitativamente al representar el porcentaje de error entre los dos resultados. Para tal fin asumimos los datos obtenidos con el equipo NIR como valores teóricos y los valores obtenidos con el sistema SDS son asumidos como valores experimentales. La tabla # 10, muestra el porcentaje de error entre los dos resultados.

Estas diferencias porcentuales de los resultados, representan las diferencias metodológicas aplicadas, la sensibilidad de los equipos, la interpretación y análisis de los operadores, las limitaciones propias de fabricación, el manejo de las muestras, la respuesta de los equipos y la calidad de los resultados.

#### 4.4.1 Consideraciones técnicas y experimentales. SDS y NIR (fig. 31)

- A presiones mayores a la presión en el punto de burbuja el Onset de precipitación esta determinado principalmente por cambios de temperatura y su línea de tendencia generalmente es de pendiente negativa. A presiones menores a la presión en el punto de burbuja los cambios en el Onset están determinados por la solubilidad del gas, por los cambios de composición y la temperatura.
- Las tendencias de los resultados de la EDP obtenidos por las dos técnicas (SDS y NIR) difieren considerablemente, debido a esto sugerimos que para diferentes tipos de fluidos sean realizadas mas pruebas utilizando los dos equipos, adicionalmente se recomienda profundizar en la influencia de precipitación de asfaltenos en los resultados.
- A presiones mayores a la presión de burbuja no hay diferencia en la tendencia de EDP pero los resultados difieren. A estas condiciones las muestras se encontraban en una sola fase y no hay variación composicional.
- Leontaritis y otros autores investigadores de estos fenómenos enfatizan en la influencia que tiene el gas en solución sobre la capacidad del hidrocarburo para mantener solubilizadas las ceras parafínicas. Al disminuir el porcentaje de hidrocarburos livianos aumenta la posibilidad de formación de cristales de parafinas.
- La termodinámica de la precipitación de sólidos es un área de estudio que esta en constante construcción lo que no permite hacer una severa afirmación sobre los resultados, el estudio debe ser individualizado para cada fluido. Esto nos impulsa al constante crecimiento técnico y científico en los fenómenos observados.

Figura 31. Envoltente de Precipitación de Parafinas SDS y NIR



## CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- Los fenómenos de precipitación de asfaltenos y parafinas difieren considerablemente. Los Asfaltenos flocculan (forman flóculos), su estabilidad depende principalmente de la naturaleza del medio de suspensión, el líquido. Las parafinas cristalizan o solidifican (precipitan debido a la saturación), su estabilidad depende principalmente de la temperatura (energía cinética) y la concentración (efecto saturación). Estas diferencias dan lugar a variaciones significativas en el comportamiento de fases de los asfaltenos y las parafinas. La EDA y EDP complementan los diagramas termodinámicos existentes.
- Se observó que los fluidos de yacimiento que contienen gran cantidad de asfaltenos no presentan línea de puntos de rocío porque los compuestos no se vaporizan a ninguna temperatura o presión. Como resultado, los fluidos asfálticos no tienen puntos críticos.
- Para aumentar el rango de trabajo se debe utilizar una fuente de mayor poder de emisión con una longitud de onda cercano al infrarrojo entre 800 y 2200 nm, se recomienda un poder de emisión de 10 mW.
- El sistema SDS se puede utilizar en estudios de precipitación de sólidos para fluidos con °API mayor a 28. Debido a la potencia del rayo, el equipo trabaja óptimamente en este rango
- El SDS sirve para determinar el Onset de precipitación de sólidos y estudia cualitativamente este fenómeno, no es un estudio cuantitativo.

- Es necesario profundizar en los estudios de las tecnologías complementarias al SDS que permiten cuantificar el porcentaje o fracción de sólidos precipitados.
- Es evidente la necesidad de realizar estudios experimentales que permitan determinar la influencia de la precipitación de asfaltenos sobre el Onset de cristalización de las parafinas y viceversa. Estos estudios ayudaran a una mejor comprensión de los fenómenos estudiados.
- El sistema SDS y el equipo NIR pueden ser sistemas complementarios, tienen el mismo principio físico de funcionamiento. El SDS registra en tiempo real las variables durante la realización de las pruebas, opera correctamente para crudos con  $\geq 28^{\circ}\text{API}$ . El NIR toma los datos en intervalos de temperatura mas grandes, opera correctamente para crudos con  $\geq 15^{\circ}\text{API}$ .
- Durante la realización de las pruebas con el sistema SDS se implemento una metodología que permite determinar el Onset de precipitación de sólidos, para su validación utilizando los dos equipos se requiere realizar otras pruebas a la misma muestra y a las mismas condiciones termodinámicas.

En el desarrollo del presente trabajo se realizaron los procedimientos técnicos de operación de los equipos, los procedimientos técnicos de ensayo de las pruebas, los procedimientos de manejo, tratamiento y restauración de muestras. Adicionalmente en el laboratorio de análisis PVT están documentados los formatos de consignación de Data básicos, cumpliendo así con el sistema de calidad implementado por el laboratorio para el desarrollo de las pruebas.

## BIBLIOGRAFIA

1. LIRA-GALEANA C., and HAMMAMI A., “Wax Precipitation in Petroleum Fluids: A Review,” *Asphaltenes and Asphalts*, Vol. 2, T. F. Yen and G. Chilingar, eds., Elsevier Science, Amsterdam, Chap. 21 (2000).
2. KOSTA Leontaritis y MANSOORI GA. “Asphaltenes Flocculation During Oil Production and Processing: A Thermodynamic Colloidal Model,” artículo SPE 16258, presentado en el Simposio Internacional sobre Química de Campos Petroleros de la SPE, San Antonio, 4 al 6 de febrero de 1987.
3. KOSTA Leontaritis. Applied Hydrocarbon phase behavior thermodynamics and modelling. Professional course. Universidad SurColombiana. Neiva, Junio 2001. OSTALeontaritis. Practical asphaltene solutions & management. Curso de formación avanzada. Universidad SurColombiana. Neiva, Noviembre 1996.
4. HAMMAMI A y RAINES MA. “Paraffin Deposition from Crude Oils: Comparison of Laboratory Results with Field Data,” *SPE Journal* 4, no. 1 (Marzo de 1999): 9–18.
5. ERICKSON D, NIESEN D, V. G. and Brown, T. S. “Thermodynamic Measurement and Prediction of Paraffin Precipitation in Crude Oil”, SPE 26604 Presented at the 68th Annual Technical Conference and Exhibition of the Society of Petroleum Engineers in Houston TX, October 3-6 (1993).
6. ARIZA L, Emiliano, tesis de maestría. DETERMINACION DEL UMBRAL DE CRISTALIZACION DE LAS PARAFINAS EN EL CRUDO DEL CAMPO COLORADO.

7. MERAY V. R., VOLLE J., SCHRANZ C. J. P., LE MARECHAL P. and BEHAR E. "Influence of Light Ends on the Onset Crystallization Temperature of Waxy Crudes Within the Frame of Multiphase Transport", SPE 26540 Presented at the 68th Annual Technical Conference and Exhibition of the Society of Petroleum Engineers in Houston TX, October 3-6 (1993).
8. KOSTA Leontaritis, K. J., "The Asphaltene and Wax Deposition Envelopes," *Fuel Sci. Technol. Int.*, **14**, 13 (1996).
9. FERWORN K., HAMMAMI A. and NIGHSWANDER J. A. "Review of Experimental Techniques for the Measurement of Petroleum Solid Deposition," paper presented at ISCOP, Rio de Janeiro, Brazil (November, 1995).
10. HSU J.J.C., BRUBAKER J.P. "Wax Deposition of Waxy Live Crudes Under Turbulent Flow Conditions". SPE28480. Presented at the SPE 69th Annual Technical Conference and Exhibition in New Orleans LA, September 25-28 (1994).
11. Hsu, J.J.C., Brubaker, J.P. "Wax Deposition Measurement and Scale-Up Modeling for Waxy Live Crudes under Turbulent Flow Conditions". SPE 29976. Presented at the International Meeting on Petroleum Engineering in Beijing, PR China. November 14-17 (1995).
12. KARAN K, HAMMAMI A, FLANNERY M y STANKIEWICZ A: "Systematic Evaluation of Asphaltene Instability and Control During Production of Live Oils: A Flow Assurance Study. "Presentado en la Reunión Nacional de Primavera del Instituto Americano de Ingenieros Químicos, Nueva Orleáns, 10 al 14 de marzo de 2002.

13. LÉTOFFÉ J. M., CLAUDY P., GARCIN M., VOLLE J. L. "Crude Oils: Characterization of waxes precipitated on cooling by DSC and thermomicroscopy," *Fuel*, (1995) **74**, 810.
14. KRUKA V., CADENA R., E. R. and Long, R. E., "Cloud-Point Determination for Crude Oils," *JPT* (August, 1995) 681.
15. ESCOBAR REMOLINA J.C Department of R&D, MaresOil Ltd. Colombia (Floridablanca). Prediction of characteristics of wax precipitation in synthetic mixtures and fluids of petroleum: A new model. ELSEVIER. FLUID PHASE EQUILIBRIA 240, 2006.
16. HAMMAMI A., PHELPS C. H., MONGER-MCCLURE T., and LITTLE T. M., "Asphaltene Precipitation from Live Oils; An Experimental Investigation of Onset Conditions and Reversibility," *Energy Fuels*, **14**, 14 (2000).