

**EVALUACIÓN DE LA ESTABILIDAD DE ASFALTENOS EN MEZCLAS DE
CRUDO EXTRAPESADO CON DILUYENTE A ALTAS PRESIONES,
APLICACIÓN EN UN CAMPO COLOMBIANO**

PATRICIA HELENA VARGAS HERRERA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2013

**EVALUACIÓN DE LA ESTABILIDAD DE ASFALTENOS EN MEZCLAS DE
CRUDO EXTRAPESADO CON DILUYENTE A ALTAS PRESIONES,
APLICACIÓN EN UN CAMPO COLOMBIANO**

PATRICIA HELENA VARGAS HERRERA

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar el título de:
Ingeniera Química**

DIRECTOR

Profesor César Augusto Pineda Gómez

CODIRECTOR

Ing. Javier Durán Serrano

(ICP-Ecopetrol S.A)

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2013

AGRADECIMIENTOS

A los ingenieros Javier Durán y Carlos Díaz por el acompañamiento, el apoyo y la orientación en el desarrollo de este proyecto. Igualmente, por el trato cordial, el conocimiento compartido y los espacios prestados durante todo el proceso.

Al laboratorio de daños a la formación del Instituto Colombiano del Petróleo por facilitarme el ingreso a sus instalaciones y por la orientación en la realización de este trabajo.

Al ingeniero César Pineda por dirigir este proyecto brindándome su apoyo y confianza.

A la Universidad Industrial de Santander por estos años de aprendizaje y su formación integral.

Dedicado,

A mi hermosa familia conformada por mis padres, quienes con dedicación y amor incondicional me formaron, y mi hermano, quien adoro y admiro desde niña. Los amo profundamente y es gracias a ellos que ha sido posible lograrlo, les pertenece cada uno de mis triunfos.

A Michael, por vivir esta etapa conmigo y hacerla especial. Gracias por los sueños, los momentos vividos y el inmenso amor que compartimos.

A mis grandes amigos, quienes me apoyaron en todo momento e hicieron de este tiempo una experiencia única.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	14
1. OBJETIVO GENERAL	17
1.1 Objetivos específicos	17
1.2 Alcance general del proyecto.....	17
2. MARCO TEÓRICO	18
2.1 Análisis SARA.....	18
2.1.1 Compuestos volátiles	19
2.1.2 Repetibilidad	19
2.2 Modelos de estabilidad	19
2.2.1 Criterio de De Boer	19
2.2.2 Relación Asfalteno/Resina (ATR)	20
2.2.3 Índice de estabilidad coloidal (CII)	21
2.2.4 Gráfica de Stanckiewicz.....	21
3. METODOLOGÍA	22
4. CARACTERIZACIÓN DEL CRUDO	23
4.1 Sólidos precipitados.....	23
4.2 Análisis SARA.....	23
5. PRECIPITACIÓN EXPERIMENTAL DE ASFALTENOS	26
6. EVALUACIÓN DE LA ESTABILIDAD DE LOS ASFALTENOS EN EL CRUDO CON MODELOS ANALÍTICOS	28

6.1 Gráfica de De Boer	28
6.2 Modelos de estabilidad a partir del análisis SARA.....	29
6.2.1 Relación Asfalteno/Resina (ATR)	30
6.2.2 Índice de estabilidad coloidal CII.....	30
6.2.3 Gráfica de Stankiewicz.....	30
7. CONDICIONES ÓPTIMAS DE MEZCLA.....	34
7.1 Disolución de la mezcla de crudo con solventes aromáticos	34
8. CONCLUSIONES	37
RECOMENDACIONES.....	38
BIBLIOGRAFÍA.....	39
ANEXOS.....	42

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Fraccionamiento análisis SARA.....	18
Figura 2. Etapas comprendidas en el desarrollo del proyecto.....	22
Figura 3. Asfaltenos precipitados con n-heptano.....	23
Figura 4. Prueba de precipitación de asfaltenos a condiciones de presión y temperatura de yacimiento para el crudo sin nafta.....	27
Figura 5. Gráfica de De Boer para la evaluación de un crudo proveniente de un campo Colombiano.....	29
Figura 6. Relación Asfalteno/Resina para los diferentes crudos en estudio.....	30
Figura 7. Índice de estabilidad coloidal para los diferentes crudos en estudio....	31
Figura 8. Gráfica de Stankiewicz para los diferentes crudos en estudio.....	31
Figura 9. Gráfica de Stankiewicz para las mezclas optimizadas de los diferentes crudos en estudio.....	35

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Análisis SARA del crudo de 4 pozos de un campo colombiano	24
Tabla 2. Análisis SARA del crudo base más diluyente aguas arriba y aguas abajo del filtro.....	24
Tabla 3. Valores normalizados del análisis SARA del crudo más diluyente aguas arriba y aguas abajo del filtro.....	25
Tabla 4. Propiedades del yacimiento y el crudo del campo colombiano... ..	28
Tabla 5. Estabilidad de los crudos evaluados.....	32
Tabla 6. Porcentaje adicional de aromáticos necesarios para estabilizar los crudos evaluados.....	36

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Precipitación y depositación de asfaltenos.....	42
Anexo B. Norma ASTM D2007 – 11.....	43
Anexo C. Gráfica de Stankiewicz.....	45
Anexo D. Loop de Asfaltenos.....	46
Anexo E. Resultados de la evaluación de los modelos de estabilidad.....	48
Anexo F. Método de Newton-Raphson para optimización.....	49
Anexo G. Resultados de la evaluación de las mezclas de crudo con solventes aromáticos.....	51

RESUMEN

TÍTULO: EVALUACIÓN DE LA ESTABILIDAD DE ASFALTENOS EN MEZCLAS DE CRUDO EXTRAPESADO CON DILUYENTE A ALTAS PRESIONES, APLICACIÓN EN UN CAMPO COLOMBIANO*

AUTOR: PATRICIA HELENA VARGAS HERRERA**

PALABRAS CLAVES: Asfaltenos, Precipitación, Estabilidad, Análisis SARA, Crudo extrapesado, Caída de presión, Solventes aromáticos.

DESCRIPCIÓN: La precipitación de asfaltenos es uno de los problemas más comunes en la producción del petróleo y procesos de refinería puesto que su depositación taponan y obstruye las líneas de flujos y otras facilidades de producción. Este trabajo busca evaluar la estabilidad de los asfaltenos presentes en mezclas de crudo extrapesado provenientes de un campo colombiano a partir de análisis SARA y modelos de estabilidad analíticos. Para este propósito se utiliza un equipo diseñado y construido por el Instituto Colombiano del Petróleo denominado “Loop de Asfaltenos” el cual simula las condiciones de presión y temperatura del yacimiento considerando para el proceso la caída de presión y la adición de diluyentes como variables causantes de la precipitación de asfaltenos. Con base en los modelos, se encontró que los asfaltenos de este crudo son de naturaleza inestable y que el diluyente nafta comúnmente utilizado para la producción de crudo extrapesado, desestabiliza de manera significativa crudos con componentes ligeramente estables. Finalmente, para minimizar este problema se plantean condiciones de mezcla con solventes aromáticos, como tolueno, xileno y benceno, que favorezcan la estabilidad inhibiendo la precipitación de los asfaltenos en los crudos estudiados. En estas muestras de crudo se necesitan entre el 10% y 18% adicional de aromáticos y el 67% adicional para las mezclas con nafta para lograr la estabilidad.

*Trabajo de grado

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química.
Director: Ing. César Augusto Pineda Gómez. Codirector: Ing. Javier Durán Serrano

ABSTRACT

TITLE: EVALUATION OF THE ASPHALTENE STABILITY IN MIXTURES OF EXTRAHEAVY CRUDE OILS WITH DILUENT AT HIGH PRESSURES, APPLICATION IN A COLOMBIAN FIELD *

AUTHOR: PATRICIA HELENA VARGAS HERRERA**

KEYWORDS: Asphaltenes, Precipitation, Stability, SARA Analysis, Extraheavy crude oils, Pressure drop, Aromatic solvents.

DESCRIPTION: Asphaltene precipitation is one of the most common problems in the petroleum production and refining processes as their deposition blocks and clogs the flow lines and other production facilities. This study seeks to assess the stability of asphaltenes in mixtures of extraheavy crude from Colombian field from SARA analysis and analytical stability models. For this purpose we use equipment designed and built by the Colombian Petroleum Institute called "Asphaltenes Loop" which simulates the pressure and temperature conditions of the reservoir considering for the process the pressure drop and the addition of diluents as variables causing asphaltene precipitation. Based on the models, it was found that this oil asphaltenes are by nature unstable and naphtha diluent commonly used for the production of heavy crude oils, significantly disrupts crudes with slightly stable components. Finally, to minimize this problem we present mixing conditions with aromatic solvents as toluene, xylene and benzene that promote stability inhibiting the precipitation of asphaltenes in crudes studied. In these oil samples are required between 10% and 18% more aromatics and 67% more for the blends with naphtha for stability.

*Thesis project.

**Physical Chemistry Faculty. School of Chemical Engineering.

Director: Ing. César Augusto Pineda Gómez. Codirector: Ing. Javier Durán Serrano

INTRODUCCIÓN

El petróleo es una mezcla principalmente de hidrocarburos más compuestos orgánicos de azufre, nitrógeno, y oxígeno, así como compuestos que contienen elementos metálicos, incluyendo vanadio, níquel y hierro. En general, los componentes de petróleo se clasifican en cuatro grupos orgánicos bien definidos: parafinas y naftenos que conforman la fracción saturada (S), compuestos aromáticos (A), resinas (R), y asfaltenos (A) (HAMMAMI & RATULOWSKI, 2007) Este conjunto es conocido como SARA.

Gran parte de los recursos de petróleo del mundo corresponde a hidrocarburos viscosos y pesados, que son difíciles y costosos de producir y refinar. Por lo general, mientras más pesado o denso es el petróleo crudo, menor es su valor económico. Sin embargo, con la gran demanda, los altos precios del petróleo, y la disminución en la producción de la mayoría de los yacimientos de petróleo convencionales, la atención de la industria en muchos lugares del mundo se está enfocando hacia la explotación de petróleo pesado. El petróleo pesado se conoce como petróleo con 22.3°API o menor densidad, mientras que los petróleos con 10°API o menor densidad se conocen como extrapesados, ultrapesados o superpesados porque son más densos que el agua (ALBOUDWAREJ et al., 2006).

En la producción de crudos pesados se inyectan diluyentes, como la nafta, para reducir la viscosidad del fluido. Sin embargo, este es uno de los factores que promueve la precipitación de asfaltenos a causa de la alteración que ocurre en la composición del crudo. Debido a que los asfaltenos son componentes significativos de los petróleos pesados que ingresan en las corrientes de procesamiento, la precipitación de los compuestos orgánicos constituye una preocupación para el sector industrial ya que estos se separan de la solución en forma de una fase más pesada bajo un conjunto dado de condiciones de funcionamiento durante la producción, transporte y almacenamiento de petróleo.

Los asfaltenos causan un conjunto de fenómenos conocidos como daño de formación por depositación de asfaltenos, los cuales se acumulan entre los poros obstruyendo el paso de los fluidos y alteran propiedades como la porosidad y la permeabilidad de la roca, cambios en la mojabilidad y un incremento de la viscosidad del crudo por formación de emulsiones entre el agua y petróleo. Además de los problemas en el medio poroso, los asfaltenos pueden acumularse en muchos lugares a lo largo del sistema de producción, desde el interior de la formación hasta las bombas, la tubería de producción, los cabezales de los pozos, las válvulas de seguridad, las líneas de flujo y las instalaciones de superficie causando deterioro en el yacimiento y taponamiento de pozos. (cf. Anexo A)

Las partículas de asfaltenos se cree que existen en el petróleo en parte disueltas y en parte en estérico-coloide y/o en formas de micelas dependiendo de la polaridad de su medio y de la presencia de otros compuestos en el crudo (MOUSAVI-DEGHANI et al., 2004). Las características estructurales y la composición de los asfaltenos influyen fuertemente en los problemas de deposición. Sin embargo, la estructura elemental de los asfaltenos es muy variada y depende del crudo del cual provienen (DELGADO, 2006), su naturaleza es uno de los factores más importantes que intervienen en la estabilidad de los petróleos crudos.

Actualmente, los asfaltenos se definen como la fracción de petróleo que es insoluble en n-alcanos, tales como n-heptano o n-pentano pero soluble en solventes aromáticos como el tolueno, benceno y xileno. A partir de esta definición, algunos solventes aromáticos han sido usados para inhibir la precipitación de asfaltenos en el crudo. Debido a los enormes problemas asociados a la precipitación de asfaltenos, en la industria petrolera se han desarrollado productos que inhiben la floculación y precipitación de asfaltenos, ó en caso que ya estén precipitados, promueven su redisolución, a través de mecanismos fisicoquímicos propios de agentes dispersantes (ALAYON, 2004).

El término deposición a menudo se ha usado para describir el proceso de precipitación de asfaltenos, sin embargo, son dos fenómenos diferentes, la precipitación se define como la formación de una fase sólida a partir de una solución líquida; mientras que, la deposición puede ser descrita como la formación y el crecimiento de una capa del sólido precipitado sobre una superficie. Cabe resaltar que aunque la precipitación es un precursor de la deposición, no necesariamente asegura la deposición (HAMMAMI & RATULOWSKI, 2007). A pesar que es un problema muy conocido y estudiado dentro de la industria petrolera, sus principales causas, y en particular, su mecanismo no han podido ser totalmente comprendidos hasta el momento. Los problemas por depositación de asfaltenos son principalmente debido a la naturaleza difusa de estos y el gran número de parámetros que afectan la precipitación (CHAMKALANI, 2012).

Los petróleos pesados tienen una cantidad significativa de asfaltenos ya que son la fracción pesada del crudo. Sin embargo, independientemente de la cantidad de asfaltenos en el petróleo, lo importante es la estabilidad de estos en el crudo ya que no sólo depende de las propiedades de la fracción de asfaltenos. La estabilidad de los sistemas coloidales que mantienen suspendidos a los asfaltenos, depende de un gran número de variables como la temperatura, la presión, cambios en la composición del crudo, factores eléctricos y mecánicos, entre otros (GAFANHAO et al., 2008).

En este estudio se evalúa la estabilidad de asfaltenos considerando dos variables: el efecto de la presión, cuya disminución ocasiona una reducción de la densidad del crudo lo que posibilita la floculación y posterior precipitación de asfaltenos, y la alteración del equilibrio coloidal a causa de la adición de sustancias utilizadas comúnmente en el proceso de producción como diluyentes, en este caso nafta, que pueden ocasionar igualmente la precipitación de los asfaltenos presentes en el crudo. Adicionalmente se proponen condiciones de mezcla con solventes aromáticos que son reconocidos como inhibidores de la precipitación de asfaltenos en la producción del petróleo.

1. OBJETIVO GENERAL

Evaluar la estabilidad de los asfaltenos presentes en mezclas de crudo extrapesado proveniente de un campo Colombiano a condiciones de alta presión y temperatura mediante análisis SARA.

1.1 Objetivos específicos

- Analizar la estabilidad de la mezcla de hidrocarburos a condiciones de alta presión y temperatura considerando cambios composicionales.
- Comparar los resultados experimentales con modelos analíticos existentes.
- Analizar la influencia de factores termodinámicos en la determinación de la estabilidad de asfaltenos para las condiciones de la prueba.
- Definir mejores condiciones de mezcla entre crudo y diluyente para reducir el impacto de la precipitación de asfaltenos en mezcla resultante.

1.2 Alcance general del proyecto

Este trabajo de grado busca evaluar la estabilidad de los asfaltenos en un crudo extrapesado de un campo colombiano, además de establecer unas condiciones de mezcla con solventes aromáticos que favorezcan la estabilidad inhibiendo la precipitación de los asfaltenos, basándose en modelos analíticos comúnmente utilizados para este propósito.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 Análisis SARA

El análisis SARA separa el petróleo muerto, o petróleo que ha perdido sus componentes gaseosos, en sus cuatro grupos orgánicos principales (Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos) expresados como porcentaje en peso, según su solubilidad y polaridad.

En la Figura se describe cómo ocurre el fraccionamiento SARA. Los asfaltenos se separan de los otros componentes mediante la adición de un n-alcano. Los componentes remanentes denominados maltenos, son separados posteriormente haciendo pasar la mezcla a través de una columna. Cada componente es removido de la columna mediante lavado con diversos solventes (AKBARZADEH et al., 2007).

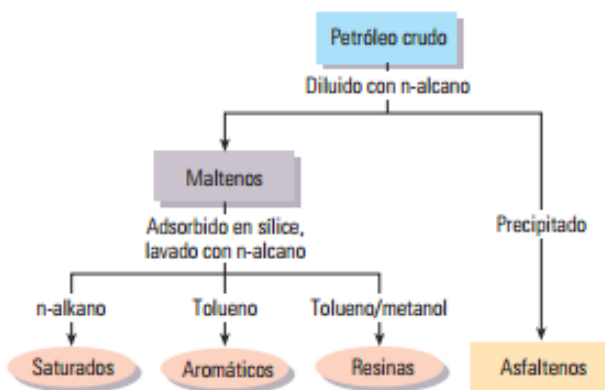


Figura 1. Fraccionamiento análisis SARA (AKBARZADEH et al., 2007)

Este método utilizado en el laboratorio de espectroscopia del Instituto Colombiano del Petróleo (ICP) extrae los componentes de acuerdo con la norma (ASTM International D2007-11), cuyo procedimiento se describe en el Anexo B. Esta técnica es específica para petróleos crudos y sus derivados con puntos de ebullición inicial superiores a 260°C.

2.1.1 Compuestos volátiles

Los componentes volátiles en crudos pesados son la principal fuente de error en la estimación de las fracciones SARA, la cual es causada por dejar de lado la composición de estos compuestos en el análisis del crudo. Se ha demostrado que mediante el seguimiento de los cambios de peso en cada etapa del fraccionamiento SARA, estos errores se pueden reducir considerablemente (WENHUI et al., 2012).

2.1.2 Repetibilidad

La medición de la fracciones SARA se ve afectada por condiciones como el cambio en los solventes, el empaque de las columnas, errores humanos u otras situaciones como el cambio en la humedad y temperatura del cuarto. Los experimentos analíticos realizados en un laboratorio difieren significativamente cuando se llevan a cabo en diferentes laboratorios o cuando se efectúan diferentes análisis de la misma muestra en el mismo laboratorio (WENHUI et al., 2012).

2.2 Modelos de estabilidad

La estabilidad de los asfaltenos en el crudo es influenciada por diversos factores que incluyen la composición de los fluidos en el yacimiento, la presión y la temperatura. Los siguientes modelos de estabilidad exhiben técnicas analíticas útiles para facilitar el diagnóstico de un crudo.

2.2.1 Criterio de De Boer

El criterio de Boer es el método de evaluación o “screening” del crudo más simple y más ampliamente usado para valorar el riesgo de la precipitación de asfaltenos durante la despresurización. Se representa gráficamente por medio de lo que se conoce como “Gráfica de De Boer” y consiste en una estimación simple basada en

la diferencia de presiones del yacimiento (P_{res}) y el punto de burbuja (P_b), la densidad del fluido y la saturación de los asfaltenos en las condiciones de yacimiento. (DE BOER et al., 1995 & WANG et al., 2006)

Las regiones estables (sin problemas) e inestables (problemas graves) en la gráfica, fueron delimitadas por De Boer basándose en cálculos de sobresaturación de asfaltenos usando el modelo de Hirschberg (HIRSCHBERG et al., 1984). Para presiones bajo el punto de burbuja, la despresurización del crudo causará un incremento rápido en la solubilidad del asfalto debido a los cambios en la composición del líquido. La solubilidad incrementa fuertemente con el aumento de la densidad in-situ del crudo y el decrecimiento del parámetro de solubilidad de asfaltenos (DE BOER et al., 1995). Por lo tanto, la precipitación de asfaltenos comienza a presiones entre la presión del yacimiento y la presión del punto de burbuja del crudo. Típicamente, la cantidad de asfaltenos precipitados aumenta a medida que disminuye la presión y alcanza un máximo en la presión del punto de burbuja. Debajo de la presión del punto de burbuja el crudo se vuelve más denso a medida que se retira el gas de solución del crudo; esto conduce a volver a solubilizar los asfaltenos precipitados previamente (JAMALUDDIN et al., 2002).

2.2.2 Relación Asfalto/Resina (ATR)

Las resinas son conocidas por tener una fuerte influencia en la estabilización de los asfaltenos dentro de un crudo. Su acción, usualmente descrita como peptizante, puede ser representada por su absorción en la periferia de las micelas de asfaltenos y actúan como dispersantes estabilizando la interface entre los asfaltenos y el resto del crudo (ARGILLIER et al., 2001)

Este criterio de evaluación se basa en resultados experimentales que demuestran que la adición de resinas mejora la estabilidad de los asfaltenos en el crudo (CARNAHAN et al., 2007). Crudos con una ATR mayor que 0,35 se consideran inestables y menor que 0,35 son estables (JAMALUDDIN et al., 2003).

2.2.3 Índice de estabilidad coloidal (CII)

Fue propuesto por Baker-Petrolite y se define como la relación entre las fracciones desfavorables para la estabilidad (asfaltenos + saturados) y las fracciones favorables (Resinas + aromáticos) del crudo (HAMMAMI & RATULOWSKI, 2007).

$$CII = \frac{\%Saturados + \%Asfaltenos}{\%Resinas + \%Aromatico}$$

Crudos con valores menores a 0,7 son estables, valores entre 0,7 y 0,9 son moderadamente estables, mientras que crudos con valores mayores a 0,9 son considerados como muy inestables (YEN et al., 2001).

2.2.4 Gráfica de Stanckiewicz

Stanckiewicz encontró que las resinas y los aromáticos desempeñan un rol muy importante manteniendo los asfaltenos en una condición estable (AL-QATTAN, 2012).

La gráfica relaciona dos razones de componentes: Saturados/ Aromáticos Vs. Asfaltenos/Resinas (cf. Anexo C), donde la curva que separa los crudos estables e inestables fue trazada con base a las observaciones de los autores y su experiencia operacional. A lo largo de la curva asintótica horizontal la estabilidad de los asfaltenos es de predominio aromático mientras que la curva asintótica vertical es principalmente controlada por las resinas.

La relación Saturados/Aromáticos es una medida indirecta del poder de solvatación de una muestra de asfaltenos, un valor alto indica poca tendencia a la solvatación. Por otro lado, la relación Asfaltenos/Resinas es una medida de la estabilidad coloidal de los asfaltenos, un valor bajo implica una buena estabilización coloidal (HAMMAMI et al., 2007).

3. METODOLOGÍA

Para el desarrollo de este trabajo se contó con información proporcionada por el Instituto Colombiano del Petróleo (ICP). Los datos suministrados incluyen los resultados de análisis SARA realizado a diferentes mezclas de crudo a condiciones de alta presión y temperatura. Estas condiciones de yacimiento son representadas mediante el “Loop de Asfaltenos” (cf. Anexo D), un montaje experimental de propiedad intelectual del ICP el cual consiste básicamente de un circuito compuesto de dos cilindros ubicados dentro de un horno. La prueba en el equipo se desarrolla de la siguiente manera: Se introduce continuamente la mezcla de hidrocarburos a valorar en uno de los cilindros, luego de alcanzar la presión de operación se hace fluir a través de un filtro el cual retiene los sólidos precipitados. Durante el proceso se registra en el filtro el diferencial de presión y se toman alícuotas de la mezcla aguas arriba y aguas abajo del filtro para su posterior análisis SARA. En la figura 2 se presentan las etapas comprendidas en el desarrollo de este proyecto.



Figura 2. Etapas comprendidas en el desarrollo del proyecto

4. CARACTERIZACIÓN DEL CRUDO

El crudo estudiado se clasifica como extrapesado con una gravedad API de 8 a 9° y es tratado con nafta de 73,6° API.

4.1 Sólidos precipitados

En la figura 3 se observan los asfaltenos obtenidos en el proceso de precipitación con un disolvente parafínico de bajo peso molecular como n-heptano.



Figura 3. Asfaltenos del crudo colombiano precipitados con n-heptano

Se aprecia que los asfaltenos son materiales sólidos de apariencia fina como polvo y su color va desde el negro al café oscuro (CENTENO et al., 2004). Es por esto que la cantidad de asfaltenos y resinas presentes en el crudo determinan en gran parte el color del petróleo, aunque el color verdoso de algunos crudos es debido probablemente a la presencia de moléculas que contienen 6 anillos o más (McCAIN, 1990).

4.2 Análisis SARA

La tabla 1 muestra los resultados del análisis SARA realizado al crudo proveniente de 4 pozos diferentes (A, B, C y D) del campo colombiano en estudio.

Igualmente, en la tabla 2 se muestran datos del crudo base (E) y del crudo base con diluyente nafta aguas arriba del filtro (E + 30% Nafta) y aguas abajo del filtro (E + 30% Nafta fondo).

Tabla 1. Análisis SARA del crudo de 4 pozos (A, B, C y D) de un campo colombiano.

	C-A	C-B	C-C	C-D
SATURADOS	15,77	14,74	15,21	14,32
AROMATICOS	23,30	24,48	25,92	27,27
RESINAS	37,63	37,00	36,63	36,31
ASFALTENOS	23,30	23,78	22,24	22,11
% Recuperación SARA	100,00	100,00	100,00	100,00

Tabla 2. Análisis SARA del crudo base (E) más diluyente aguas arriba (E + 30% Nafta) y aguas abajo del filtro (E + 30% Nafta fondo).

	E	E + 30% Nafta	E + 30% Nafta Fondo
SATURADOS	15,08	18,58	6,51
AROMATICOS	25,31	24,05	18,13
RESINAS	45,76	12,08	9,23
ASFALTENOS	13,85	11,68	9,64
LIVIANOS	-	33,61	56,49
% Recuperación SARA	100,00	66,39	43,51

Existen dos métodos comúnmente utilizados para normalizar las fracciones de los crudos con diluyente nafta cuyo porcentaje de recuperación SARA es menor al 100%.

El primer método de normalización consiste en ajustar sólo los valores de la fracción de saturados mientras que el segundo método corrige mediante el ajuste de los valores de las fracciones tanto de saturados como de aromáticos.

Las diferencias entre los valores de las fracciones según el método de normalización aplicado pueden causar resultados equívocos al momento de evaluar los modelos de estabilidad. Como se observa en la tabla 3, para este trabajo se utiliza el segundo método de normalización con base en estudios realizados por Radke (RADKE et al., 1980), quien atribuye las pérdidas principalmente a las fracciones de saturados y aromáticos debido a la evaporación de los solventes durante el desarrollo de la prueba (LAMUS, 2010).

Tabla 3. Valores normalizados del análisis SARA del crudo más diluyente aguas arriba y aguas abajo del filtro.

	E	E + 30% Nafta	E + 30% Nafta Fondo
SATURADOS	15,08	33,23	21,43
AROMATICOS	25,31	43,01	59,70
RESINAS	45,76	12,08	9,23
ASFALTENOS	13,85	11,68	9,64
% Recuperación SARA	100,00	100,00	100,00

Cabe resaltar que la caracterización química de los crudos, como la obtenida por el análisis SARA no explica con detalle el comportamiento del crudo en lo que respecta a la estabilidad de la emulsión. Lo importante en este sentido son las relaciones entre los componentes químicos contenidos, como las interacciones entre el extremo de las moléculas más pesadas: las de asfaltenos y resinas (LAMUS, 2010).

5. PRECIPITACIÓN EXPERIMENTAL DE ASFALTENOS

En este capítulo se analiza, con base en el montaje experimental descrito en el anexo D, la presión como factor termodinámico importante en la precipitación y depositación de asfaltenos en el filtro del equipo.

Para este propósito se introduce el concepto de permeabilidad o capacidad que tiene el medio poroso para permitir el flujo de fluidos. En un flujo lineal, la ley de Darcy expresa que el flujo de un fluido homogéneo en un medio poroso es directamente proporcional a la fuerza de empuje (gradiente de presión) e inversamente proporcional a la viscosidad (ESCOBAR, 2004). La expresión de la ley de Darcy en forma del diferencial de presión es la siguiente (PARIS DE FERRER, 2009):

$$q = \frac{KA dP}{\mu dz}$$

Siendo K la permeabilidad, A el área, q el caudal y μ la viscosidad del fluido.

De acuerdo a la ley de Darcy, para esta prueba tratándose del mismo fluido y estructura, el área y la viscosidad son constantes. Si se mantiene la misma tasa o caudal y el diferencial de presión permanece invariable, no se presentaría precipitación de asfaltenos. Sin embargo, un aumento en el diferencial de presión refleja una reducción en la permeabilidad del filtro, lo que evidencia que ha ocurrido precipitación y depositación de asfaltenos ocasionando un posible taponamiento del filtro.

La figura 4 muestra el comportamiento del crudo del campo colombiano durante la prueba en el equipo. Las corridas de crudo a una tasa de 0,5 cm³/min inician a las 14:04 y 14:48 horas y entre las 14:40 y 14:48 horas se detiene la prueba por un ajuste en las bombas. Como se aprecia en la gráfica, al principio ocurre un incremento rápido del diferencial de presión hasta que el filtro, se satura con el fluido y después de las 15:30 horas, según la ley de Darcy, un incremento

moderado del diferencial de presión indica que hubo precipitación de asfaltenos pero no taponamiento, lo que demuestra que la precipitación es un precursor de la deposición más no necesariamente asegura la deposición (HAMMAMI & RATULOWSKI, 2007).

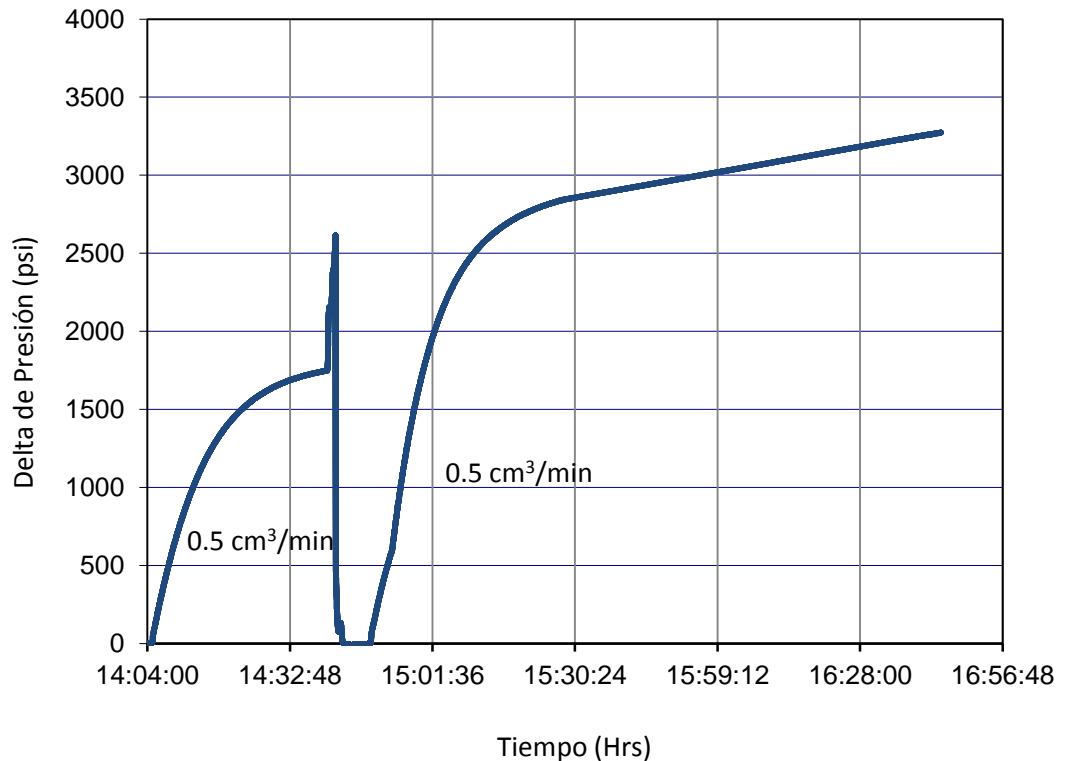


Figura 4. Prueba de precipitación de asfaltenos a condiciones de presión y temperatura de yacimiento para el crudo sin nafta

En esta prueba se evidencia que la despresurización del crudo bajo condiciones isotérmicas disminuye la densidad del fluido y por tanto la solubilidad, es decir, al disminuir la presión algunas micelas de resina-asfalteno se agregan formando grandes cúmulos que se pueden llegar a precipitar (ALAYON, 2004). Este resultado es similar a los obtenidos por otros autores quienes encontraron que la cantidad de asfaltenos que permanecen disueltos en el crudo disminuye a medida que la presión cae desde la presión del pozo a la presión del punto de burbuja (CENTENO et al., 2004).

6. EVALUACIÓN DE LA ESTABILIDAD DE LOS ASFALTENOS EN EL CRUDO CON MODELOS ANALÍTICOS

Después de la caracterización composicional del crudo, una serie de criterios de “screening” son utilizados para evaluar el potencial del crudo de exhibir problemas por la formación de sólidos.

6.1 Gráfica de De Boer

El primer criterio que se analiza se denomina gráfico de De Boer (DE BOER et al., 1995). En este método, el cambio en la solubilidad se determina principalmente por la caída de presión, ya que los efectos de temperatura son pequeños.

Las propiedades del yacimiento y el fluido, como presión de saturación (P_b), Temperatura de yacimiento (T_{res}) y densidad (ρ) del crudo in situ se muestran en la tabla 4. La presión de yacimiento (P_{res}) varía entre un rango de valores debido a que depende de la zona en que se encuentre el crudo.

Tabla 4. Propiedades del yacimiento y el crudo del campo colombiano

Pres (MPa)	Pb (MPa)	P res - Pb (MPa)	T res (°C)	API °	ρ (g/cm ³)
15,07 a 21,96	3,916	11,15 a 18,04	85	8 a 9	0,9672

En la figura 5 se evalúa la estabilidad del crudo a partir de los datos de la tabla 4 (punto azul). Según este criterio, los asfaltenos del crudo del campo Colombiano en estudio se mantienen estables, es decir, en este caso no se presentan problemas de precipitación de asfaltenos a nivel de yacimiento lo cual indica que no sería necesario trabajo de estimulación ya que no habría riesgo de daño a la formación por esta causa.

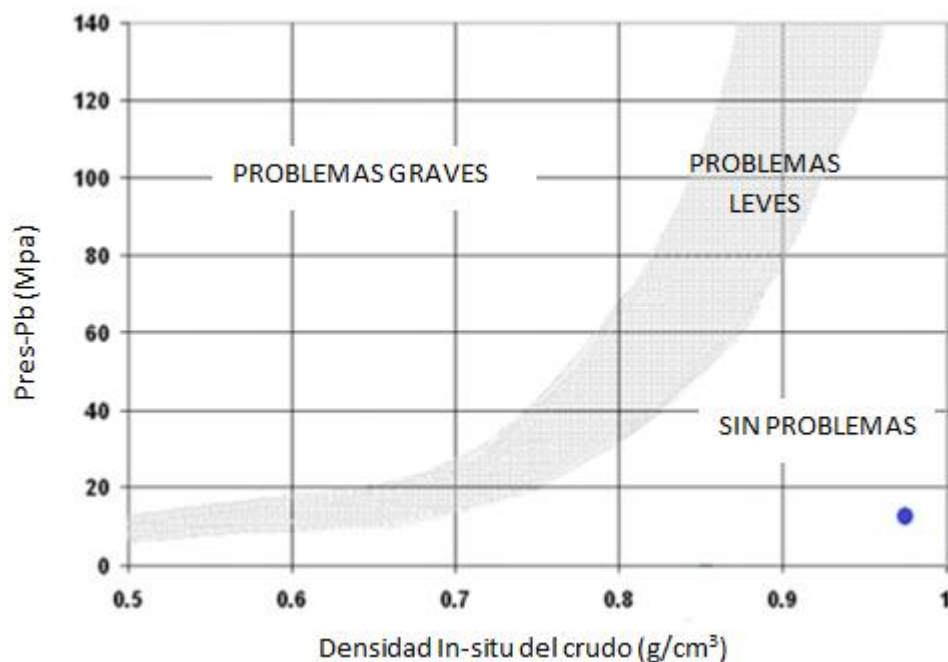


Figura 5. Gráfica de De Boer para la evaluación de un crudo proveniente de un campo Colombiano. Adaptada a partir de (WANG et al., 2006)

Un resultado similar obtuvo De Boer (DE BOER & LEERLOOYER, 1995) en su investigación, puesto que observó asfaltenos más estables en crudos pesados que en crudos ligeros encontrando experimentalmente problemas de precipitación en crudos ligeros con altos contenidos de C1-C3 y bajos de C7+ y con altas presiones de ebullición y compresibilidad; mientras que en crudos pesados no se presentó precipitación a pesar de su mayor contenido de asfaltenos.

6.2 Modelos de estabilidad a partir del análisis SARA

A continuación se consideran modelos de estabilidad que relacionan los principales componentes del petróleo, hallados por medio de análisis SARA en la caracterización del crudo (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos). La estabilidad de los asfaltenos en el petróleo es un fenómeno que depende de una relación entre estos parámetros y no puede ser asociado a uno de ellos exclusivamente (SEPULVEDA et al., 2010).

6.2.1 Relación Asfalteno/Resina (ATR)

El primer modelo corresponde a la relación Asfalteno/Resina. En la figura 6 se observa que de acuerdo a este criterio tanto los asfaltenos del crudo de los diferentes pozos del campo como de la mezcla de crudo con diluyente nafta son inestables. Es evidente que la estabilidad que muestran los asfaltenos del crudo base (E) se altera de manera significativa con la adición de diluyente nafta.

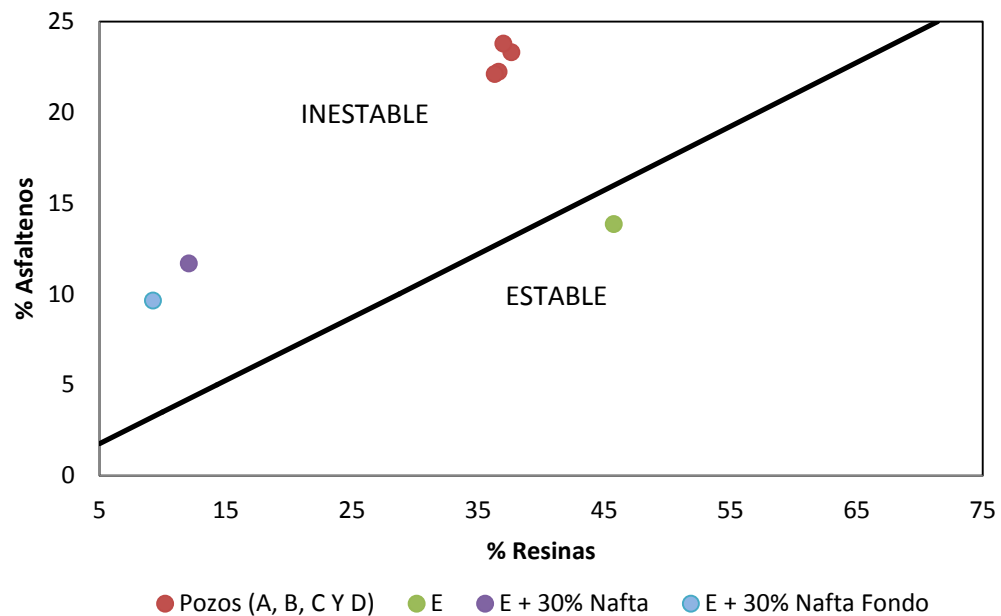


Figura 6. Relación Asfalteno/Resina para los diferentes crudos en estudio.

6.2.2 Índice de estabilidad coloidal CII

A diferencia del modelo anterior, en la figura 7 se observa que los asfaltenos de todas las muestras analizadas son estables a excepción del crudo con nafta el cual se encuentra dentro del rango de incertidumbre de este criterio.

6.2.3 Gráfica de Stankiewicz

En la figura 8 se observa que los asfaltenos de todas las muestras de crudo evaluadas, según este criterio, son inestables.

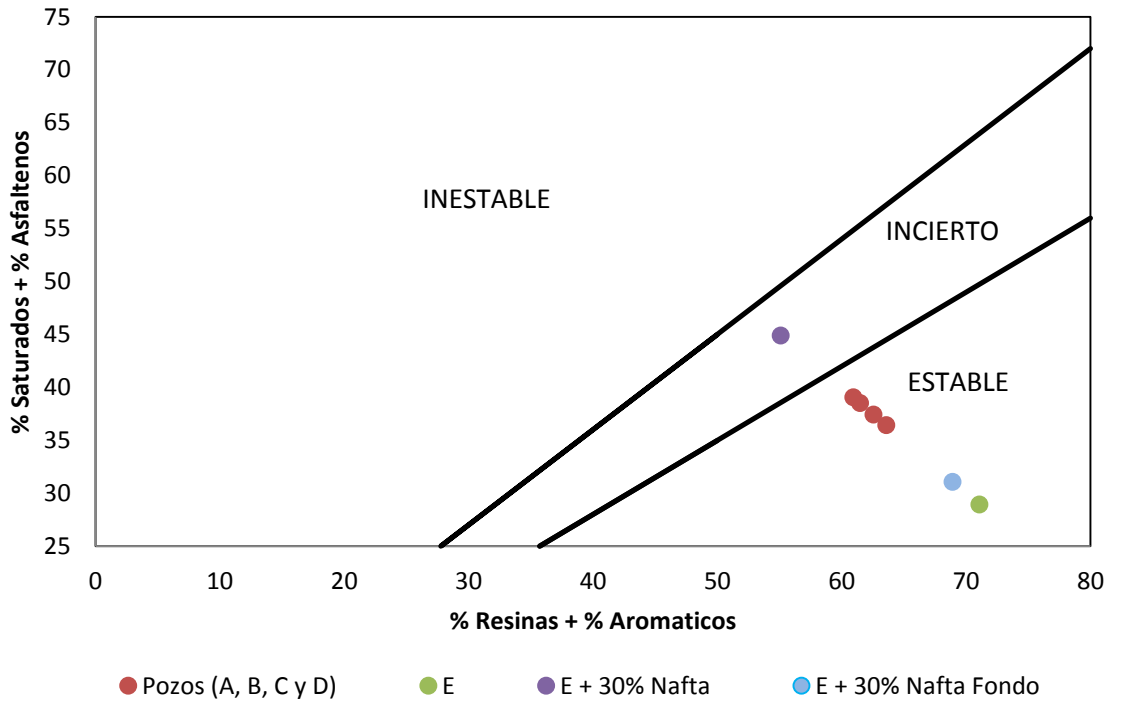


Figura 7. Índice de estabilidad coloidal para los diferentes crudos en estudio.

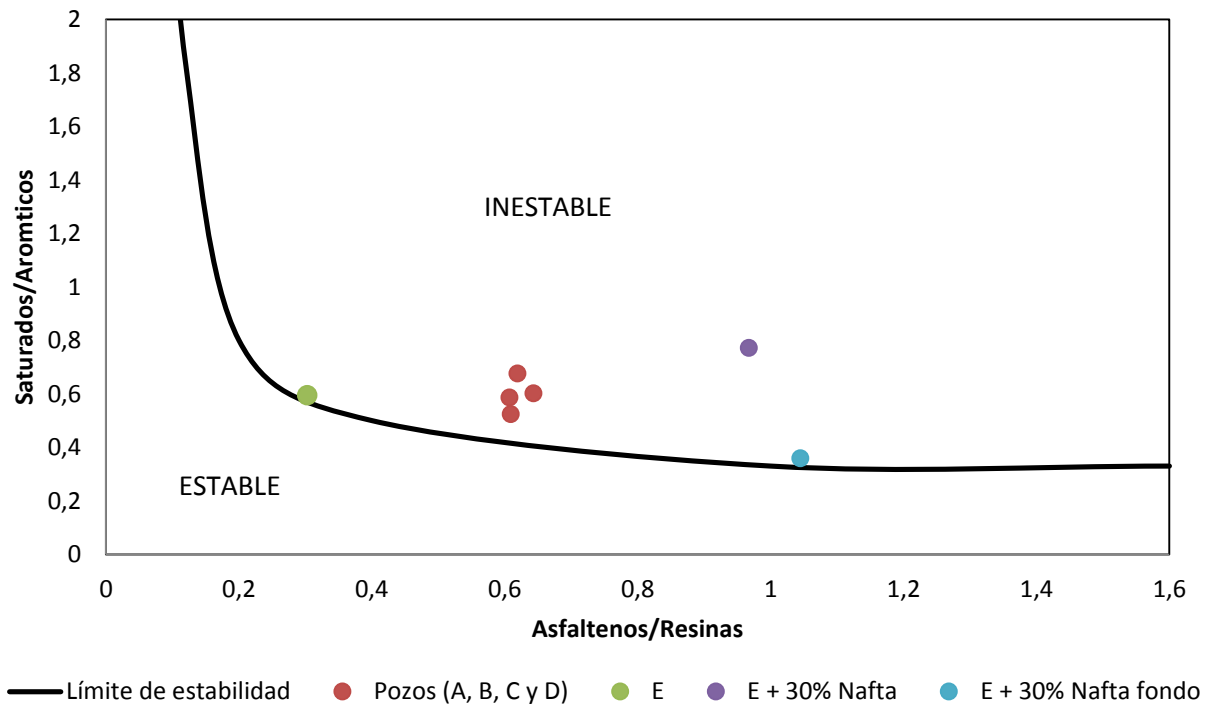


Figura 8. Gráfica de Stankiewicz para los diferentes crudos en estudio.

Los resultados de la evaluación de cada uno de los modelos de estabilidad indicados anteriormente se muestran con detalle en el Anexo E. Cabe destacar que estos criterios corresponden a aproximaciones y no es posible determinar con certeza la estabilidad del crudo basándose en estos individualmente ya que difieren en la evaluación. Por lo tanto, se comparan las valoraciones de cada método y se determina una predicción promedio de la estabilidad para cada muestra.

En promedio, los modelos muestran que el crudo de los diferentes pozos del campo colombiano evaluado es de naturaleza inestable, es decir, presenta una gran tendencia a la precipitación de asfaltenos. Sin embargo, el crudo base, escogido para las pruebas con diluyente, tiene inicialmente sus componentes en estado estable, con la adición de la nafta, este equilibrio se rompe y los asfaltenos presentan inestabilidad, luego existe mayor riesgo de precipitación para la mezcla de crudo al momento de tratarlo con nafta como se evidencia en la tabla 5.

Tabla 5. Estabilidad de los crudos evaluados

	E	E+ 30% Nafta	E + 30% Nafta fondo
ATR	Estable	Inestable	Inestable
CII	Estable	Incierto	Estable
Stankiewicz	Inestable	Inestable	Inestable
PROMEDIO	Estable	Inestable	Inestable

De acuerdo al análisis de las relaciones de los grupos orgánicos mediante los modelos de estabilidad y el comportamiento de las fracciones observando las tablas 3 y 5 se pueden establecer tendencias en cuanto a la estabilidad de los asfaltenos en las mezclas de hidrocarburos.

A mayor cantidad de saturados y mayor cantidad de asfaltenos la muestra tiende a ser inestable (SEPULVEDA et al., 2010) y a mayor cantidad de aromáticos, aunque se mantenga inestable, la muestra (E+ 30% Nafta fondo) se acerca al

límite de estabilidad. Se observa también que la inestabilidad y por tanto precipitación de asfaltenos en la mezcla de crudo con nafta se produce junto con una reducción en la concentración de resina. Esto evidencia que las resinas pueden adsorberse en asfaltenos, pero no pueden impedir que en los asfaltenos ocurra floculación y precipitación (MARQUES et al., 2012).

Estos métodos de evaluación están sujetos a errores de diagnóstico debido a que se basan en una o dos relaciones de los parámetros SARA y presentan incertidumbre en las escalas de las ordenadas (SEPULVEDA et al., 2010), esto conlleva a que se obtengan resultados distintos dependiendo de los componentes relacionados en cada modelo.

7. CONDICIONES ÓPTIMAS DE MEZCLA

La estabilidad de los asfaltenos en un sistema de crudo en particular puede considerarse que tiene dos aspectos. El primero es propio de la fracción de asfaltenos, la cual tiene una cierta estabilidad inherente que depende de la composición química y la distribución de las propiedades moleculares del material en la fracción de asfaltenos mientras que, el segundo aspecto es la influencia de la fracción sin asfaltenos en la estabilidad de los asfaltenos (BUCKLEY et al., 2007). Con base en este, la estabilización de los asfaltenos puede ser afectada positivamente por la adición de disolventes aromáticos tales como tolueno, benceno y xileno, que pueden ayudar en la estabilización de las micelas de asfalteno e inhibir el proceso de precipitación (AL-SAHHAF et al., 2001).

7.1 Disolución de la mezcla de crudo con solventes aromáticos

Los disolventes aromáticos son reconocidos como inhibidores de la precipitación de asfaltenos en la producción y transporte de petróleo gracias a que el parámetro de solubilidad de un disolvente aromático es cercano al de los asfaltenos, y, por lo tanto, puede disolver completamente las especies de asfaltenos (PAN & FIROOZABADI, 2000).

A partir del análisis previo de las diferentes muestras de crudo, se plantea una optimización de la mezcla de hidrocarburos adicionando solventes aromáticos para lograr la estabilidad de los asfaltenos según los criterios evaluados. Este proceso se realiza mediante el método de Newton Raphson (cf. Anexo F).

El propósito de la optimización es calcular la mínima cantidad adicional de fracción de aromáticos requerida para que los asfaltenos, relacionados con el resto de componentes del crudo de acuerdo a la gráfica de Stankiewicz, permanezcan estables. Los valores de cada fracción resultado de la optimización se muestran en el anexo G.

La optimización se realiza con el modelo de Stankiewicz ya que es el que mejor representa el promedio de estabilidad encontrada para cada muestra y relaciona las interacciones entre todas las fracciones del crudo. Los otros dos modelos que relacionan las fracciones SARA fueron descartados debido a que para las muestras analizadas en la sección anterior, el índice de estabilidad coloidal CII no representa el comportamiento promedio de las mezclas de hidrocarburos evaluadas y también porque con la adición de aromáticos las fracciones restantes del crudo se modifican conservando la misma proporción, entonces la relación ATR no se altera con el ajuste.

La figura 9, compara la estabilidad de las mezclas de crudo evaluadas en el capítulo anterior con las mezclas de crudo más solventes aromáticos.

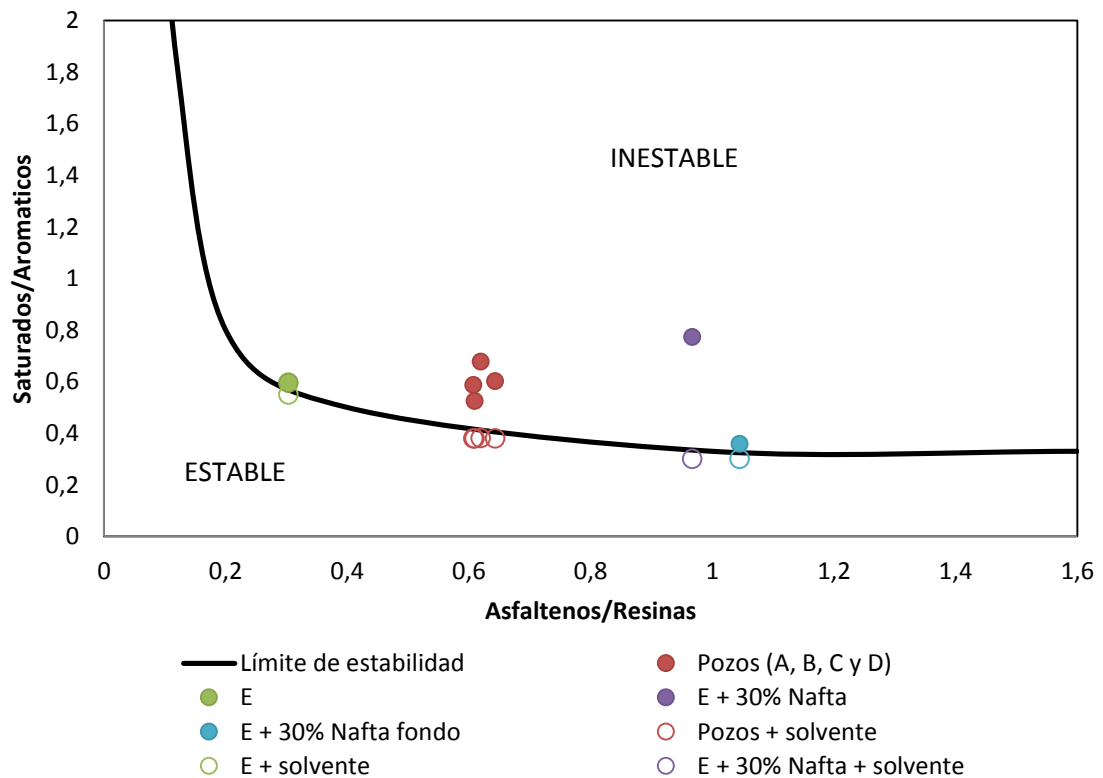


Figura 9. Gráfica de Stankiewicz para las mezclas optimizadas de los diferentes crudos en estudio.

El porcentaje adicional de aromáticos necesario para estabilizar cada una de las muestras de crudo evaluadas se observa en la tabla 6.

Tabla 6. Porcentaje adicional de aromáticos necesario para estabilizar los crudos evaluados

MUESTRA	% ADICIONAL AROMÁTICOS
C-A + solvente	18,12
C-B + solvente	14,29
C-C + solvente	14,07
C-D + solvente	10,36
C + solvente	2,11
C + 30% Nafta + Solvente	67,41
C + 30% Nafta fondo + solvente	11,55

Se aprecia que todas las muestras de crudo necesitan entre el 10% y 18% adicional de aromáticos para lograr la estabilidad, a excepción de la mezcla de crudo y nafta, la cual aguas arriba del filtro necesita un 67% mientras que aguas abajo del filtro, debido a la menor fracción de asfaltenos presentes en el crudo gracias a la precipitación y retención de estos en el filtro, la mezcla se acerca a la estabilidad y necesita tan solo un porcentaje adicional de 11%.

La nafta virgen obtenida del petróleo crudo contiene parafinas, nafténicos y aromáticos, para explicar la capacidad que tiene este disolvente de precipitar asfaltenos a diferencia con los solventes aromáticos, es necesario considerar el poder de solvatación del disolvente, que para el caso de los disolventes parafínicos disminuye porque tienden a autoasociarse (CENTENO et al., 2004) Contrario a lo que sucede con los solventes aromáticos que no se asocian lo que los hace una excelente opción para mantener estables los componentes del crudo y reducir el impacto de la precipitación de asfaltenos a lo largo del sistema de producción.

8. CONCLUSIONES

Los asfaltenos del crudo proveniente del campo colombiano estudiado son de naturaleza inestable según el promedio de los modelos analíticos considerados y se observó que el diluyente nafta comúnmente utilizado en la producción de crudo extrapesado tiene una influencia significativa en la inestabilidad de estos componentes. Sin embargo, con la adición (entre el 10% y el 18%) de un solvente aromático se logra estabilizar la muestra, pero si el crudo ha sido tratado con nafta, se requiere un mayor porcentaje (67%) adicional de aromáticos.

Las proporciones de cada fracción SARA están relacionadas con la estabilidad de asfaltenos en el crudo, de manera que a mayor cantidad de saturados y asfaltenos la muestra tiende a ser inestable mientras que a mayor cantidad de aromáticos y resinas la muestra tiende a la estabilidad. Sin embargo, aunque las resinas pueden adsorberse en los asfaltenos no pueden impedir que ocurra floculación y precipitación.

La despresurización del crudo bajo condiciones isotérmicas disminuye la densidad del fluido y por tanto la solubilidad, lo que da lugar a la formación de material insoluble en el crudo ocasionando agregación y precipitación de asfaltenos, lo cual con el tiempo conlleva a una posible deposición orgánica.

RECOMENDACIONES

Es necesario completar el estudio de estabilidad de este crudo, comprobar experimentalmente los resultados arrojados en la optimización. Por lo tanto, se recomienda realizar la prueba en el montaje Loop de Asfaltenos, utilizando ahora las mezclas de crudo con el porcentaje adicional de solvente aromático calculado teóricamente para cada muestra.

BIBLIOGRAFÍA

- AKBARZADEH K et al, (2007). Los asfaltenos: Problemáticos pero ricos en potencial. *Oilfield Review*, 24-47.
- AKBARZADEH, K., AYATOLLAHI, S., MOSHFEGHIAN, M., ALBOUDWAREJ, H., & YARRANTON, H. (2004). Estimation of SARA Fraction Properties With the SRK EOS. *Journal of Canadian Petroleum Technology*.
- ALAYON, M. (2004). *Asfaltenos: Ocurrencia y floculación*. Mérida-Venezuela.
- ALBOUDWAREJ H et al, (2006). La importancia del petróleo pesado. *Oilfield Review*, 38-59.
- AL-QATTAN et al, (2012). Evaluation of the Effect of Asphaltene Deposition in the Reservoir for the Development of the Magwa Marrat Reservoir. *Society of Petroleum Engineers*.
- AL-SAHHAF, T., FAHIM, M., & ELKILANI, A. (2001). Retardation of Asphaltene Precipitation by Addition of Toluene, Resins, Deasphalted Oil and Surfactants. *Fluid Phase Equilibria*, 1045-1057.
- ARGILLIER et al, (2001). Influence of Asphaltene Content and Dilution on Heavy Oil Rheology. *Society of Petroleum Engineers*.
- ASTM International D2007-11. (2007). Standard Test Method for Characteristic Groups in Rubber Extender and Processing Oils and Other Petroleum-Derived Oils by the Clay-Gel Absorption Chromatographic Method. *ASTM International*.
- BUCKLEY, J., WANG, J., & CREEK, J. (2007). Solubility of the Least-Soluble Asphaltenes. En O. MULLINS, E. SHEU, A. HAMMAMI, & A. MARSHALL, *Asphaltenes, Heavy Oils and Petroleomics* (págs. 401-437). Nueva York: Springer.
- CARNAHAN, N., SALAGER, J., & ANTON, R. (2007). Effect of Resins on Stability of Asphaltenes. *Offshore Technology Conference*.
- CENTENO, G., TREJO, F., & ANCHEYTA, J. (2004). Precipitación de asfaltenos del crudo Maya en un sistema de presión. *Rev. Soc. Quím. Méx*, 179-188.

- CHAMKALANI, A. (2012). Correlations between SARA Fractions, Density, and RI to Investigate the Stability of Asphaltene. *ISRN Analytical Chemistry*.
- DE BOER, R., & LEERLOOYER, K. (1995). Screening of Crude Oils for Asphalt Precipitation: Theory, Practice, and the Selection of Inhibitors. *SPE Production & Facilities*, 55-61.
- DELGADO, J. G. (2006). *Asfaltenos: Composición, agregación, precipitación*. Mérida-Venezuela.
- ESCOBAR, F. (2004). *Fundamentos de ingeniería de yacimientos*. Neiva-Huila: Universidad Surcolombiana.
- FAN, T., WANG, J., & BUCKLEY, J. (2002). Evaluating Crude Oils by SARA Analysis. *Society of Petroleum Engineers*.
- GAFANHAO, M., IGLESIAS, E., & DELGADO, J. (2008). Determinación del punto de precipitación de los asfaltenos en crudos venezolanos. *Revista ciencia e ingeniería*, 225-232.
- HAMMAMI, A., & RATULOWSKI, J. (2007). Precipitation and Deposition of Asphaltenes in Production Systems: A Flow Assurance Overview. En O. MULLINS, E. SHEU, A. HAMMAMI, & A. MARSHAL, *Asphaltenes, Heavy Oils, and petroleomics* (págs. 617-660). Springer.
- HERRERA, J. (2009). *Revisión y adecuación del equipo loop de asfaltenos para la validación del fenómeno electrocinético causante de la precipitación de asfaltenos en sistemas dinámicos*. Bucaramanga: Tesis pregrado. Ingeniería Química.
- HIRSCHBERG, A., DE JONG, L., SCHIPPER, B., & MEJIER, J. (1984). Influence of Temperature and Pressure on Asphaltene Flocculation. *Society of petroleum engineers*, 283-293.
- JAMALUDDIN, A., NIGHSWANDER, J., & JOSHI, N. (2003). A Systematic Approach for Characterizing Hydrocarbon Solids. *Society of Petroleum Engineers*, 304-312.
- JAMALUDDIN et al, (2002). Laboratory Techniques to Measure Thermodynamic Asphaltene Instability. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 44-52.
- LAMUS, C. (2010). Uso de análisis multivariado en la determinación SARA de crudos mediante la espectroscopia NIR [Tesis de maestría]. Bucaramanga:

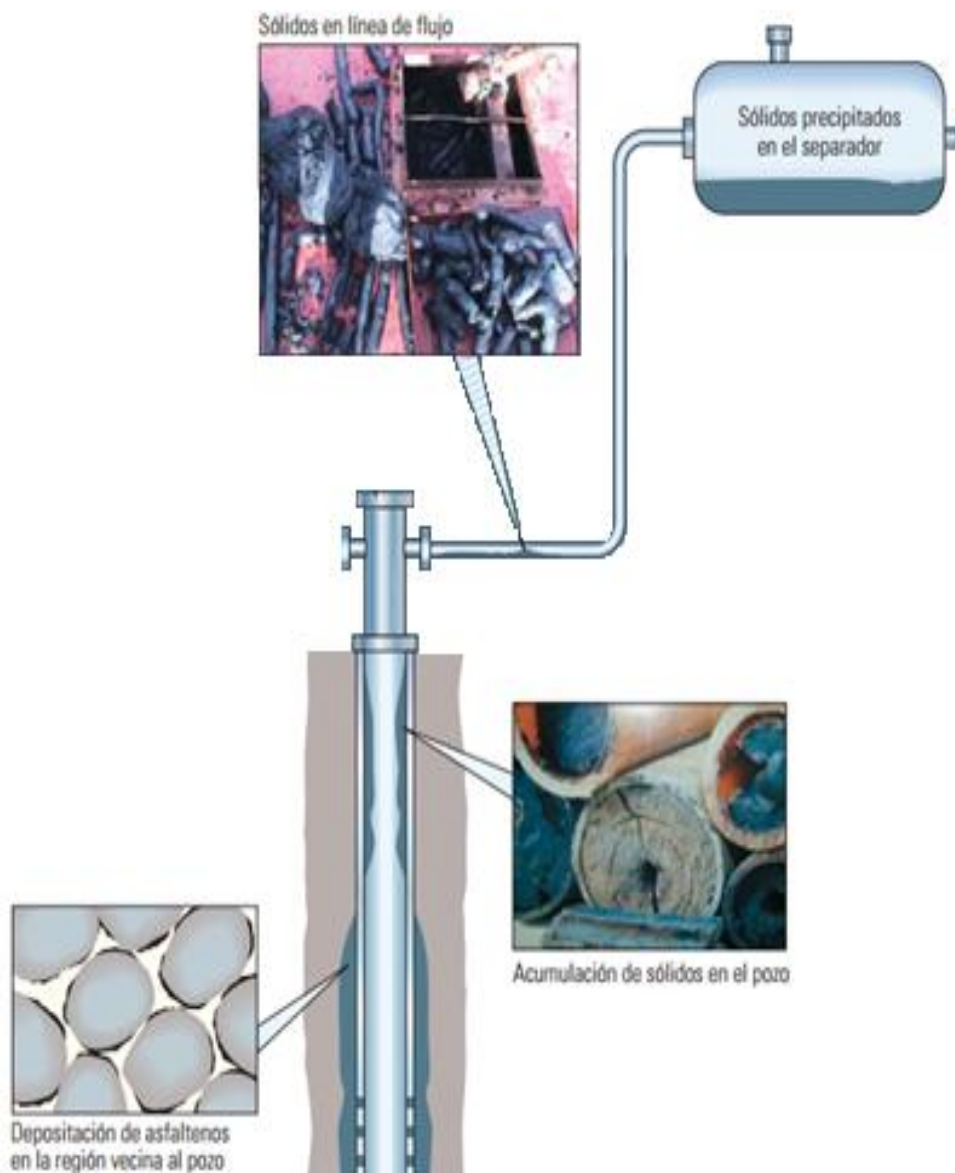
Universidad Industrial de Santander. Facultad de ciencias básicas. Escuela de química. p. 58.

- MARQUES et al, (2012). A Study of Asphaltene-Resin Interactions. *J. Braz. Chem. Soc.*, 1880-1888.
- McCAIN, W. (1990). *The properties of petroleum fluids*. Tulsa, Oklahoma: PennWell Books.
- MOUSAVI-DEGHANI, S., RIAZI, M. R., VAFAIE-SEFTI, M., & MANSOORI, G. A. (2004). An analysis of methods for determination of onsets of asphaltene phase separations. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 145-156.
- OVIEDO, J. (s.f.). *Métodos Numéricos en Optimización y Resolución de Ecuaciones*.
- PAN, H., & FIROOZABADI, A. (2000). Thermodynamic Micellization Model for Asphaltene Precipitation Inhibition. *AIChE Journal*, 416-426.
- PARIS DE FERRER, M. (2009). *Fundamentos de ingeniería de yacimientos*. Maracaibo-Venezuela: Astro data S.A.
- RADKE, M., WILLSCH, H., & WELTE, D. (1980). Preparative Hydrocarbon Group Type Determination by Automated Medium Pressure Liquid Chromatography. *Analytical Chemistry*, 406-411.
- SEPULVEDA, J., BONILLA, J. P., & MEDINA, Y. (2010). Predicción de la Estabilidad de los Asfaltenos Mediante la Utilización del Análisis SARA para Petróleos Puros. *Ingeniería y Región*, 103-110.
- WANG, J., CREEK, J., & BUCKLEY, J. (2006). Screening for Potential Asphaltene Problems. *Society of Petroleum Engineers*.
- WENHUI, W., MILAD, S., STUTI, G., & MANIKA, P. (2012). Errors and repeatability in VSARA Analysis of heavy oils. *Society of Petroleum Engineers Inc*.
- YEN, A., YIN, R., & ASOMANING, S. (2001). Evaluating Asphaltene Inhibitors: Laboratory Tests and Field Studies. *Society of Petroleum Engineers*.

ANEXOS

ANEXO A:

PRECIPITACIÓN Y DEPOSITACIÓN DE ASFALTENOS



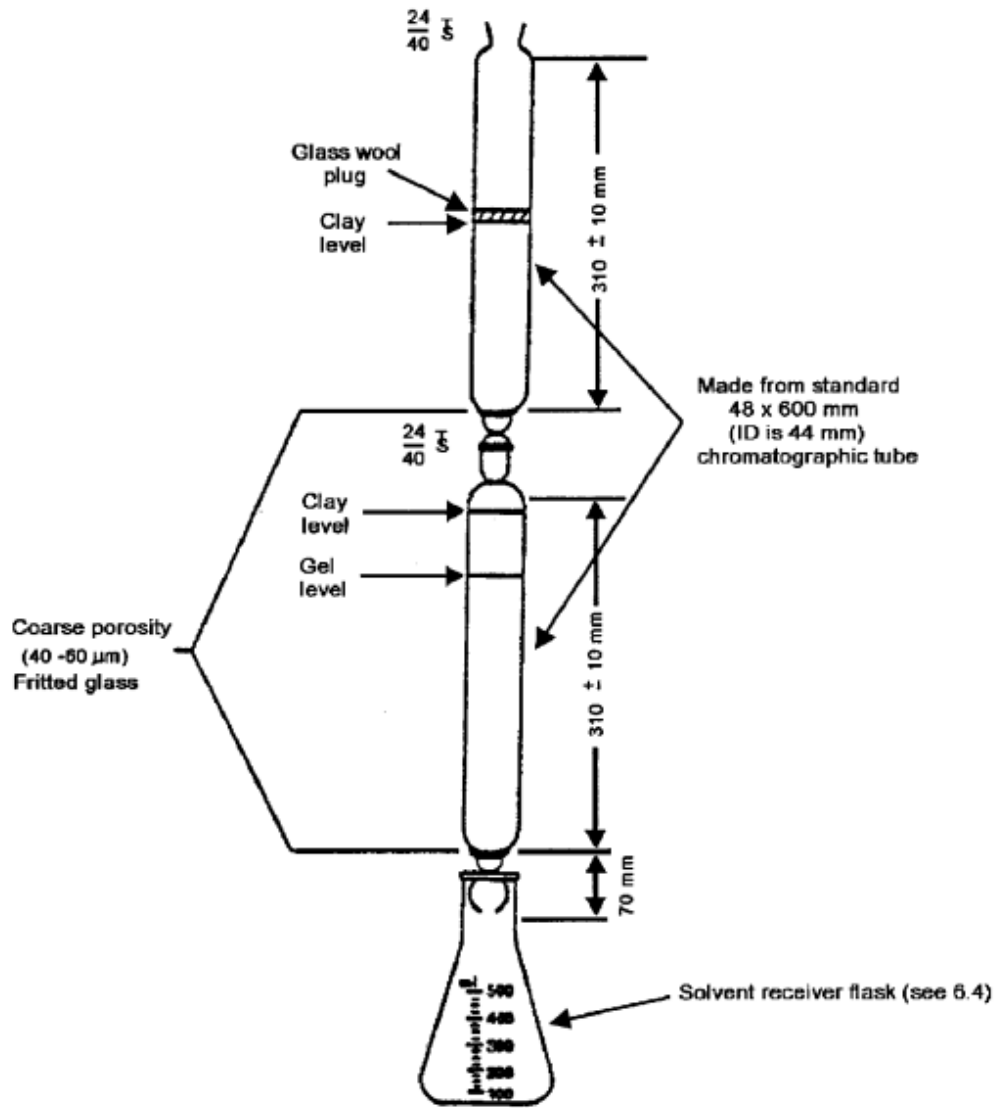
**Precipitación y deposición de asfaltenos en el sistema de producción
(AKBARZADEH et al, 2007)**

ANEXO B:

NORMA ASTM D2007 – 11

Método estándar para la clasificación de grupos característicos en el petróleo por medio de adsorción cromatográfica arcilla-gel

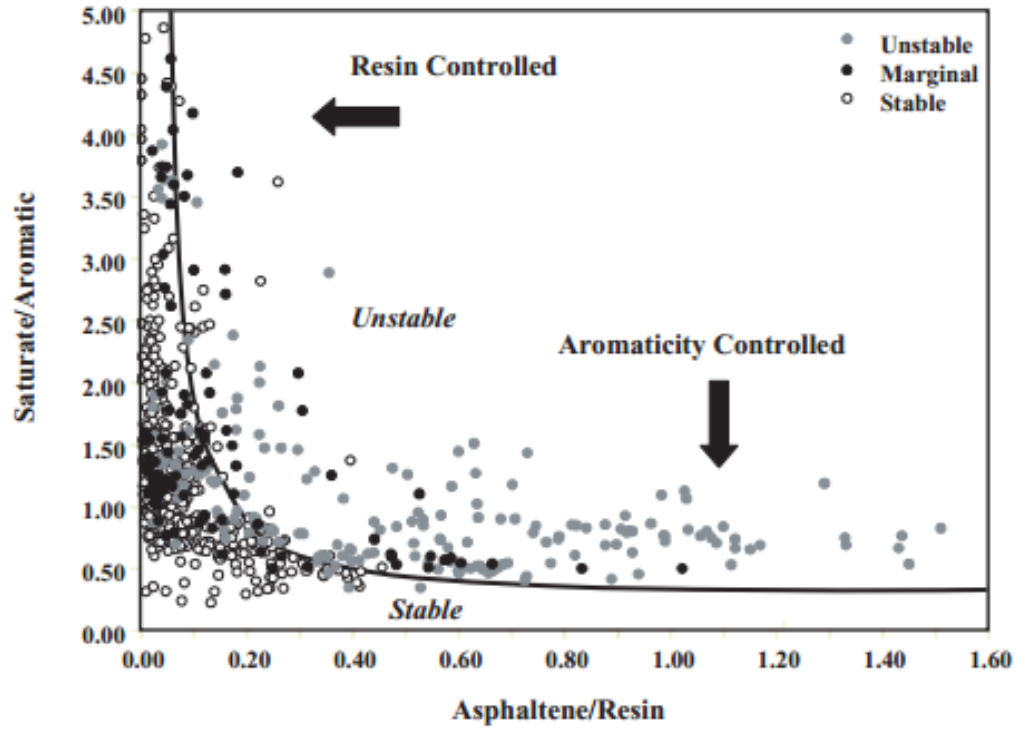
Inicialmente, la muestra de crudo se diluye con un disolvente (n-pentano) para retirar los asfaltenos. Luego, los maltenos (Saturados, aromáticos y resinas) se introducen en una columna de percolación que contiene arcilla en la sección superior y gel de sílice en la sección inferior (ASTM International D2007-11). La polaridad de las fracciones del crudo incrementa en el orden: saturados, aromáticos y resinas. Los componentes con fuerte polaridad, (aromáticos y resinas) son retenidos por el empaque y los componentes con baja polaridad (saturados) pasan a través de la columna (WENHUI et al., 2012). De acuerdo con esto, las resinas se adsorben sobre la arcilla y los aromáticos son adsorbidos en el gel de sílice. Por último las secciones en la columna se separan, las resinas se desorben del empaque con una mezcla 50:50 de tolueno y acetona mientras que los compuestos aromáticos se desorben con una mezcla de n-pentano y tolueno. Los compuestos volátiles perdidos durante el proceso son calculados por diferencia de peso (FAN et al, 2002 Y AKBARZADEH et al., 2004).



Columna de percolación arcilla-gel (ASTM International D2007-11)

ANEXO C:

GRÁFICA DE STANKIEWICZ

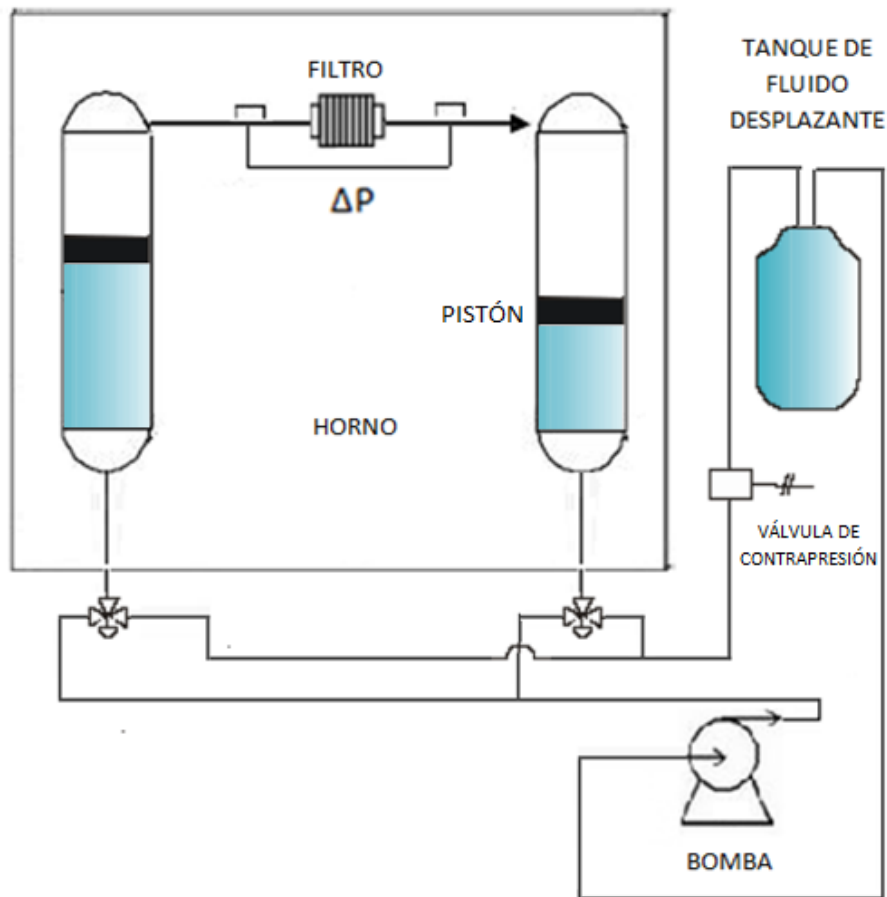


Gráfica de Stankiewicz (HAMMAMI et al., 2007)

ANEXO D:

LOOP DE ASFALTENOS

El equipo consiste en un circuito fabricado con tubería de acero inoxidable, está ubicado sobre un panel construido en lámina de aluminio perforada y se encuentra dentro de un horno que mantiene la temperatura a condiciones de yacimiento.



Esquema general del montaje experimental para las pruebas:

Loop de asfaltenos.

Modificado a partir de (HERRERA, 2009)

El circuito está originalmente formado por 5 secciones principales: Sección de caída de presión, sección electrocinética, sección de detección, sistema de bombeo, llenado y circulación y sección de monitoreo y control (HERRERA, 2009).

Sin embargo, para este estudio sólo se tomó en cuenta el efecto de la presión y no el fenómeno electrocinético en la precipitación de asfaltenos por lo que no se habilitó esta sección en el equipo.

Secciones del equipo (HERRERA, 2009):

- Sección de caída de presión: Está formada por válvulas que originan la caída de presión de manera similar a lo que ocurre con el crudo desde el yacimiento a la superficie y es monitoreada por medio de dos transductores de presión diferencial.
- Sección de detección: Consiste en la retención de sólidos precipitados en el proceso por medio de un filtro con una membrana de 0,45 micras hecha de Mixed Cellulose Esters. El máximo caudal a circular es de 5 cm³/min para evitar el rompimiento de la membrana.
- Sistema de bombeo, llenado y circulación: Permite la circulación continua en el sistema gracias a una bomba de desplazamiento positivo de doble pistón que usa agua como fluido desplazante y además el equipo cuenta con un sistema de regulación de contrapresión que cumple con la función de mantener constante la presión de trabajo. La presión de yacimiento dentro de los cilindros de acero inoxidable se logra a través de pistones libres; para efectos de desplazamiento, estos se encuentran dotados de sensores, los cuales permiten monitorear la posición del pistón dentro del cilindro. Así, cuando éste llega al final, se invierte el desplazamiento con el fin de evitar la sobre presurización del circuito. Los pistones libres evitan que se pongan en contacto el crudo a analizar y el fluido que circula a través de la bomba, de manera que, mientras un cilindro se está desplazando, el otro está recibiendo el crudo que circula por el sistema y al finalizar el desplazamiento, se invierte el sentido de trabajo de los cilindros.
- Sección de monitoreo y control: Registra las variables que intervienen en el proceso.

ANEXO E:

RESULTADOS DE LA EVALUACIÓN DE LA ESTABILIDAD DE LOS ASFALTENOS EN EL CRUDO CON MODELOS ANALÍTICOS

	POZOS CAMPO COLOMBIANO			
	C-A	C-B	C-C	C-D
Saturados + Asfaltenos	39,07	38,53	37,45	36,43
Resinas + Aromáticos	60,93	61,47	62,55	63,57
Saturados/Aromáticos	0,68	0,60	0,59	0,53
Asfaltenos/Resinas (ATR)	0,62	0,64	0,61	0,61
CII	0,64	0,63	0,60	0,57
Stankiewicz	1,09	0,94	0,97	0,86

	E	E + Nafta	E + 30% Nafta fondo
Saturados + Asfaltenos	28,93	44,91	31,07
Resinas + Aromáticos	71,08	55,09	68,93
Saturados/Aromáticos	0,60	0,77	0,36
Asfaltenos/Resinas (ATR)	0,30	0,97	1,04
CII	0,41	0,82	0,45
Stankiewicz	1,97	0,80	0,34

ANEXO F:
MÉTODO DE NEWTON RAPHSON PARA OPTIMIZACIÓN
(OVIADO)

El método de Newton-Raphson es un método de optimización iterativo que se basa en aproximar la función a optimizar por medio de la serie de Taylor hasta orden 2. El algoritmo consiste en buscar los valores de la variable independiente que hacen mínima la función a través de sucesivas iteraciones.

La idea subyacente que sigue al método es la de partir de un punto arbitrario x_0 , que se toma como una primera aproximación, y mejorarlo llevando esta estimación al valor que hace mínima la parábola que mejor se ajuste a la función en el punto x_0 . Luego, se toma como segunda aproximación este último valor así hallado, x_1 , y se lo sustituye por el punto que hace mínima la nueva parábola que mejor se ajuste a la función en el punto x_1 , y así sucesivamente. La parábola que mejor se ajusta a una función en un punto dado es la que se obtiene por medio de un desarrollo en serie de segundo orden de dicha función, es decir por medio de un polinomio de Taylor de grado dos, ya que por definición el polinomio de Taylor de una función es aquel polinomio con la propiedad de que en el punto donde se desarrolla los valores de sus derivadas sucesivas hasta el orden n (dos en este caso) coinciden con los de la función original.

Sea x_0 un valor inicial y $T_2(f, x, x_0) + f(x)$ expandido en x_0 :

$$f(x) \cong f(x_0) + f'(x_0)(x - x_0) + \frac{f''(x_0)}{2}(x - x_0)^2 = T_2(f, x, x_0)$$

Luego x_1 , el valor de x en donde $T_2(f, x, x_0)$ se minimiza será:

$$\frac{\partial T_2 T_2(f, x, x_0)}{\partial x} = f'(x_0) + f''(x_0)(x - x_0) = 0 \rightarrow x_1 = x_0 - \frac{f'(x_0)}{f''(x_0)}$$

Que se puede expresar como:

$$x_1 = x_0 + h_0 \text{ Donde } h_0 = -\frac{f'(x_0)}{f''(x_0)}$$

Que es la fórmula del algoritmo de Newton- Raphson siempre que se cumpla además la condición de segundo orden:

$$\frac{\partial^2 T(f, x, x_0)}{\partial x} = f''(x_0) > 0$$

En general, en el i-ésimo paso se tendrá:

$$x_i = x_{i-1} + h_{i-1} \text{ Donde } h_{i-1} = -\frac{f'(x_{i-1})}{f''(x_{i-1})}$$

Siendo esta la expresión del proceso iterativo que como puede observarse consta de infinitos pasos a menos que se impongan ciertas condiciones para su detención.

En comparación a otros métodos este es uno de los más veloces, pero al igual que otros no está exento de fallas. Entre las que cabe mencionar:

- En caso que en el valor de partida o en un valor arribado la derivada segunda en ese punto sea igual a cero. En dicho punto la función experimentará un punto de inflexión.
- Está condicionado por el valor inicial de arranque pudiéndose presentar situaciones en donde se arriben a diferentes resultados según de donde se parta. Además en estos casos no se puede distinguir un óptimo global de uno local. En consecuencia es aconsejable usar varios puntos de partida y luego evaluar el menor de todos los óptimos encontrados.

ANEXO G:

**RESULTADOS DE LA EVALUACIÓN DE LAS MEZCLAS DE CRUDO CON
SOLVENTES AROMÁTICOS**

	C-A + solvente	C-B + solvente	C-C + solvente	C-D + solvente
SATURADOS	13,35	12,90	13,33	12,97
AROMATICOS	35,06	33,92	35,05	34,10
RESINAS	31,86	32,37	32,12	32,90
ASFALTENOS	19,73	20,81	19,50	20,03
% Recuperación SARA	100,00	100,00	100,00	100,00
Saturados + Asfaltenos	33,08	33,71	32,83	33,01
Resinas + Aromáticos	66,92	66,29	67,17	66,99
Saturados/Aromáticos	0,38	0,38	0,38	0,38
Asfaltenos/Resinas (ATR)	0,62	0,64	0,61	0,61
CII	0,49	0,51	0,49	0,49
Stankiewicz	0,61	0,59	0,63	0,62

	E + solvente	E + 30% Nafta + solvente	E + 30% Nafta Fondo + solvente
SATURADOS	14,77	19,85	19,21
AROMATICOS	26,85	65,96	63,87
RESINAS	44,82	7,22	8,27
ASFALTENOS	13,56	6,98	8,64
% Recuperación SARA	100,00	100,00	100,00
Saturados + Asfaltenos	28,33	26,82	27,86
Resinas + Aromáticos	71,67	73,18	72,14
Saturados/Aromáticos	0,55	0,30	0,30
Asfaltenos/Resinas (ATR)	0,30	0,97	1,04
CII	0,40	0,37	0,39
Stankiewicz	1,82	0,31	0,29