

# Los asfaltenos: Problemáticos pero ricos en potencial

**Kamran Akbarzadeh**  
**Ahmed Hammami**  
**Abdel Kharrat**  
**Dan Zhang**  
*Edmonton, Alberta, Canadá*

**Stephan Allenson**  
*Nalco Energy Services L.P.*  
*Sugar Land, Texas, EUA*

**Jefferson Creek**  
**Shah Kabir**  
*Chevron Energy Technology Company*  
*Houston, Texas*

**A. (Jamal) Jamaluddin**  
*Kuala Lumpur, Malasia*

**Alan G. Marshall**  
**Ryan P. Rodgers**  
*Laboratorio Nacional*  
*para Altos Campos Magnéticos*  
*Universidad Estatal de Florida*  
*Tallahassee, Florida, EUA*

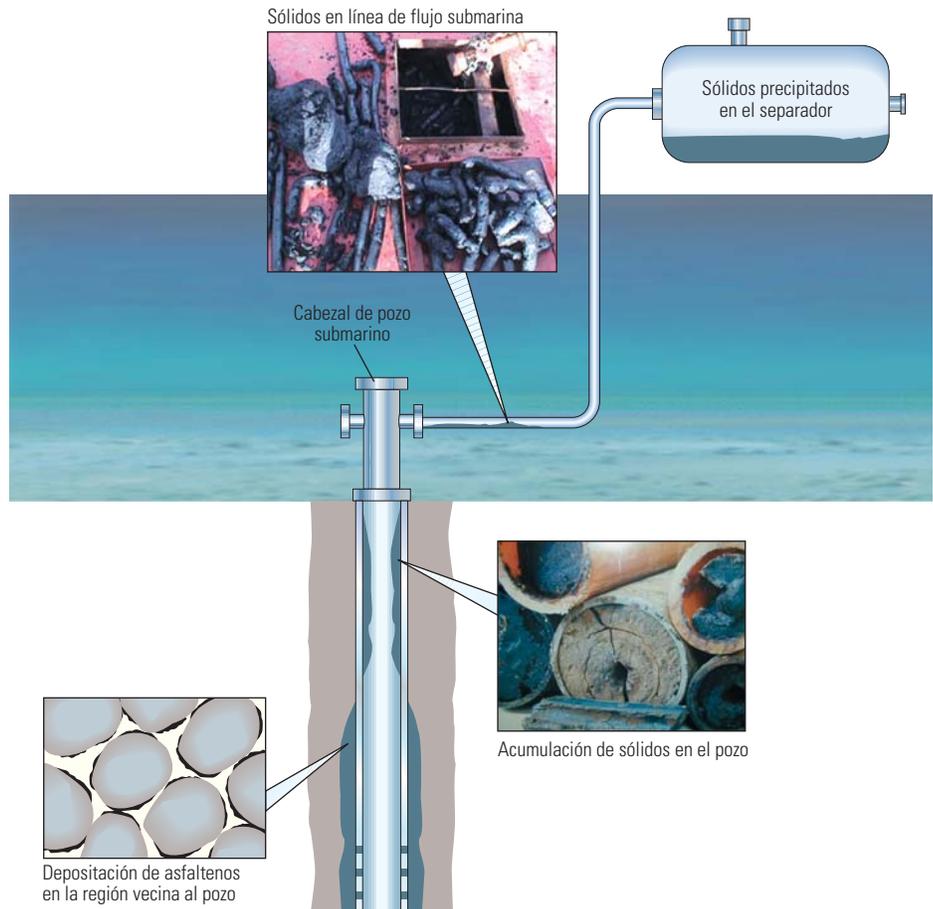
**Oliver C. Mullins**  
*Houston, Texas*

**Trond Solbakken**  
*Hydro Gulf of Mexico, LLC*  
*Houston, Texas*

Por su colaboración en la preparación de este artículo, se agradece a Ballard Andrews, Soraya Betancourt, Denise Freed y Martin Hürlimann, Cambridge, Massachusetts, EUA; Myrt E. Cribbs, Chevron Energy Technology Company, Houston; Tara Davies, James Du y Ray Kennedy, Edmonton, Alberta, Canadá; Peter Eichelberger, Adomite Chemicals, Nalco Energy Services L.P., Sugar Land, Texas; Doris González, Houston; Gregory Kubala, Sugar Land; Jeremiah M. Purcell, Laboratorio Nacional para Altos Campos Magnéticos de la Universidad Estatal de Florida, Universidad Estatal de Florida, Tallahassee, Florida; y Carlos Alberto Torres Nava, Maturín, Venezuela.

Por su colaboración en la preparación de la portada, se agradece a Edo Boek, Cambridge, Inglaterra. CHDT (Probador de la Dinámica de la Formación de Pozo Entubado), MDT (Probador Modular de la Dinámica de la Formación), Oilphase-DBR y Petrel son marcas de Schlumberger.

En el campo petrolero, los asfaltenos son conocidos por obstruir los pozos, las líneas de flujo, las instalaciones de superficie y las formaciones del subsuelo. Los análisis de laboratorio y las operaciones de intervención en campos petroleros ayudan a los productores a evitar o remediar la deposición de asfaltenos. La nueva ciencia está descubriendo formas de utilizar estos compuestos de hidrocarburos enigmáticos para comprender mejor la arquitectura de los yacimientos.



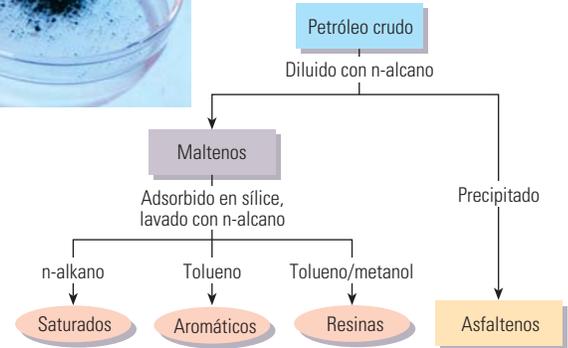
▲ Precipitación y deposición de asfaltenos. Los cambios producidos en la presión, la temperatura, la composición y la tasa de corte pueden provocar la precipitación y deposición de asfaltenos. Estos cambios pueden ser inducidos por una diversidad de procesos, incluyendo el agotamiento primario, la inyección de gas natural o dióxido de carbono, los tratamientos de acidificación y la producción mezclada de fluidos incompatibles entre sí. 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.

Las variaciones de las propiedades de los fluidos que tienen lugar comúnmente durante la producción de petróleo, tales como los cambios producidos en la presión, la temperatura y la composición, pueden precipitar los asfaltenos. Pequeñas cantidades de asfaltenos pueden adherirse a los granos de las formaciones, las bombas, los tubulares, las válvulas de seguridad y las líneas de flujo sin perturbar el flujo; sin embargo, los depósitos de gran espesor pueden producir la interrupción de la producción.<sup>1</sup> La optimización de la producción requiere, en este caso, el conocimiento de la composición del petróleo y de las condiciones bajo las cuales sus asfaltenos se mantendrán en solución.

La mera presencia de asfaltenos en un petróleo crudo no es indicativa de la existencia de problemas de producción asociados con la presencia de asfaltenos. Los petróleos pesados, aquellos que poseen las mayores concentraciones de asfaltenos, suelen mantenerse estables durante la producción, y no contribuyen a taponar el pozo. Los problemas de precipitación de asfaltenos son más comunes en los petróleos más livianos que contienen cantidades menores de asfaltenos y se encuentran en yacimientos cuyas presiones son muy superiores a la del punto de burbujeo.

Si bien los asfaltenos poseen utilidad práctica, tal como la de material para la construcción de caminos, impermeabilización y recubrimiento de techados, y como agentes de curado e inhibidores de corrosión, suelen ser considerados una amenaza en el campo petrolero. Las posibilidades de que los asfaltenos obturen los sistemas continúan en el sector de industrialización del petróleo, y constituyen una preocupación para los refinadores porque los asfaltenos son componentes significativos de los petróleos pesados que ingresan cada vez más en las corrientes de procesamiento de las refinerías. Los asfaltenos también intervienen en la estabilidad de las emulsiones agua-petróleo y en la mojabilidad de las formaciones.

Este artículo define primero a los asfaltenos y luego se centra en su comportamiento, a través de estudios de casos en los ambientes del sector petrolero de exploración y producción. Se describen técnicas de laboratorio y modelado para predecir las condiciones bajo las cuales precipitarán los asfaltenos durante la producción. Luego se examinan técnicas de remediación que se aplican cuando no se puede evitar la deposición. Además, se analiza cómo se están utilizando los asfaltenos para comprender la arquitectura de los yacimientos.



^ Separación del petróleo crudo en saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos (SARA). En el fraccionamiento SARA (*derecha*), los asfaltenos se separan de los otros componentes de los hidrocarburos mediante el agregado de un n-alkano, tal como n-heptano o propano. Los componentes remanentes, denominados maltenos, son fraccionados en forma ulterior haciendo pasar la mezcla a través de una columna. Cada componente es removido de la columna mediante lavado con diversos solventes. Los hidrocarburos saturados, o saturados, son removidos mediante lavado con n-alkano. Saturado significa que la molécula contiene el número máximo de átomos de hidrógeno posibles, con enlaces dobles o triples entre los átomos de carbono e hidrógeno. Los saturados también se denominan alcanos. La más simple de esas moléculas es el metano [CH<sub>4</sub>]. Los aromáticos incorporan uno o más anillos de seis átomos de carbono y seis átomos de hidrógeno. El aromático más simple es el benceno [C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>]. Las resinas son una clase de solubilidad, y se asemejan un tanto a los asfaltenos. Constituyen el componente polar no volátil del petróleo crudo que es soluble en n-alcenos e insoluble en propano líquido.

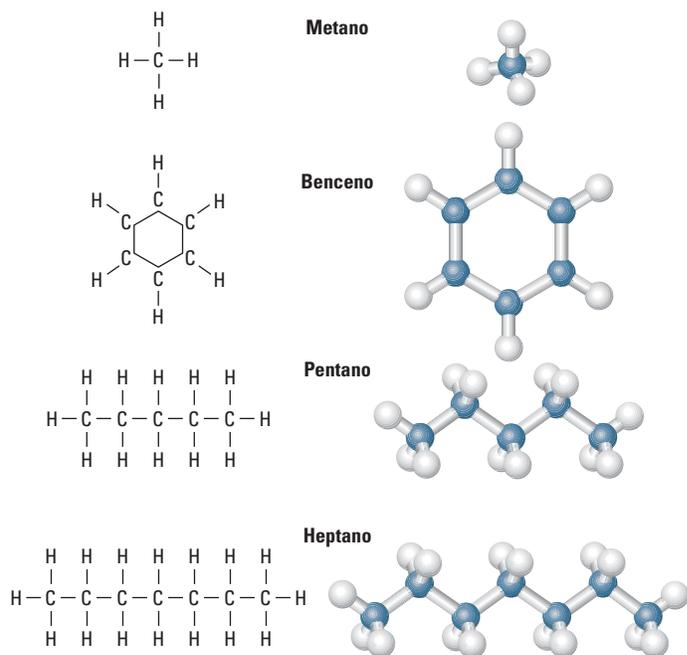
### ¿Qué son los asfaltenos?

Los asfaltenos son una clase de componentes de los hidrocarburos.<sup>2</sup> Los fluidos de hidrocarburos naturales son compuestos que abarcan un rango de composiciones que abarca 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.<sup>3</sup> La definición que se utiliza actualmente es similar: insoluble en n-alcenos, tales como el n-pentano o el 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 (*arriba*).

1. Amin A, Riding M, Shepler R, Smedstad E y Ratulowski J: "Desarrollo submarino desde el espacio poroso hasta el proceso," *Oilfield Review* 17, no. 1 (Verano de 2005): 4-19.
2. Mullins OC, Sheu EY, Hammami A y Marshall AG (eds): *Asphaltenes, Heavy Oils and Petroelomics*. Ciudad de Nueva York: Springer, 2007.  
Mullins OC y Sheu EY (eds): *Structures and Dynamics of Asphaltenes*. Ciudad de Nueva York: Plenum, 1998.  
Chilingarian GV y Yen TF: *Bitumens, Asphalts, and Tar Sands*. Ciudad de Nueva York: Elsevier Scientific Publishing Co., 1978.
3. Boussingault JB: "Memoire sur la composition des bitumens," *Annales de Chimie et de Physique* 64 (1837): 141. Citado en Auflem IH: "Influence of Asphaltene Aggregation and Pressure on Crude Oil Emulsion Stability," Doktor Ingeniør Thesis, Universidad Noruega de Ciencia y Tecnología, Trondheim, junio de 2002.



^ Estructura molecular de algunos saturados y aromáticos. Los saturados incluyen el metano, el pentano y el heptano. El benceno es el aromático más simple.

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 y, por ende, 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 asfaltenos varía con el tipo de n-alcano utilizado para precipitarlos. Esto significa que un mismo petróleo podría tener dos o más resultados SARA, dependiendo del precipitante utilizado. Dada su simplicidad, el análisis SARA se ha convertido en un medio generalizado para comparar los petróleos, pero a menudo, como no se informan las variaciones de las técnicas de laboratorio, las comparaciones entre laboratorios probablemente carecen de validez. Aunque el método SARA constituye un primer paso razonable para categorizar los crudos muertos, provee una caracterización insuficiente tanto para las necesidades de refinación del petróleo como para los problemas del sector de exploración y producción, donde se necesitan las propiedades de los petróleos vivos.

La definición de los asfaltenos como una clase de solubilidad, más que como una clase química, los ha vuelto más difíciles de estudiar que los com-

ponentes más livianos. Los componentes más livianos de los hidrocarburos—saturados y algunos aromáticos—poseen estructuras químicas bien concisas (arriba). No obstante, los componentes más pesados, los asfaltenos 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 asfaltenos 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 asfaltenos contienen habitualmente un escaso porcentaje de otros átomos, denominados heteroátomos, tales como el azufre, el nitrógeno, el oxígeno, el vanadio y el níquel. En lo que respecta a la estructura de los asfaltenos, 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 heteroátomos. 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 asfaltenos exhiben un rango de peso y composición molecular. Esta caracterización composicional es aceptada por casi todos los especialistas en

asfaltenos, pero deja un amplio margen para el debate sobre la estructura o el tamaño de las moléculas de asfaltenos individuales.

El grado en que estos constituyentes de los hidrocarburos pesados no están tan bien definidos y comprendidos como los livianos es, en parte, un reflejo del mayor valor económico que poseen los cortes más livianos y, en parte, 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 asfaltenos, 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 asfaltenos 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 espectroscopía ultrasónica, la dispersión dinámica de luz, la espectroscopía 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 asfaltenos bajo diferentes condiciones, no es sorprendente que hayan producido modelos dispares de las moléculas de asfaltenos.

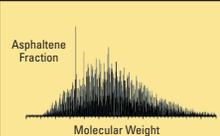
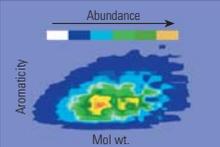
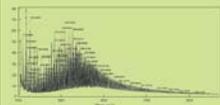
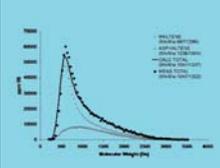
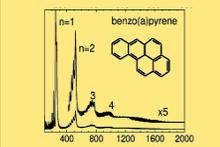
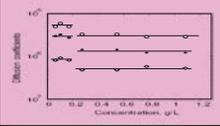
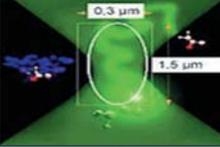
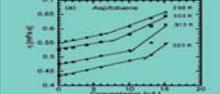
4. Boduszynski MW: "Asphaltenes in Petroleum Asphalts: Composition and Formation," en Bunger JW y Li NC (eds): *Chemistry of Asphaltenes*. Washington, DC: Sociedad Química Americana (1981): 119-135.

Rodgers RP y Marshall AG: "Petroleomics: Advanced Characterization of Petroleum-Derived Materials by Fourier-Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry (FT-ICR MS)," en Mullins et al, referencia 2: 63-94.

Merdrignac I, Desmazières B, Terrier P, Delobel A y Laprèvote O: "Analysis of Raw and Hydrotreated Asphaltenes Using Off-Line and On-Line SEC/MS Coupling," presentado en la Conferencia Internacional sobre Deposición de Orgánicos Pesados, Los Cabos, Baja California, México, 14 al 19 de noviembre de 2004.

Qian K, Edwards KE, Siskin M, Olmstead WN, Mennito AS, Dechert GJ y Hoosain NE: "Desorption and Ionization of Heavy Petroleum Molecules and Measurement of Molecular Weight Distributions," *Energy & Fuels* 21, no. 2 (Marzo de 2007): 1042-1047.

Hortal AR, Martínez-Haya B, Lobato MD, Pedrosa JM y Lago S: "On the Determination of Molecular Weight Distributions of Asphaltenes and Their Aggregates in Laser Desorption Ionization Experiments," *Journal of Mass Spectrometry* 41, no. 7 (Julio de 2006): 960-968.

Ícono gráfico	Nombre del método	Descripción breve	Peso molecular o tamaño molecular	Referencia
	Espectrometría de masa por ionización de campo (FI-MS)	Se ionizan asfaltenos vaporizados en una probeta, atravesando un campo eléctrico de alta energía. Su relación de masa a carga se utiliza para generar un espectro de masa	800 g/mol	Boduszynski, referencia 4
	Espectrometría de masa con ionización por electrodispersión y resonancia de ciclotrones iónicos por transformada de Fourier (ESI FT-ICR MS)	Este método de ionización, que recibió el Premio Nobel, evapora el solvente a partir del soluto, permitiendo que las moléculas muy grandes pasen a la fase vapor	Mayormente entre 400 y 800 g/mol, con un rango que oscila entre 300 y 1,400 g/mol	Rodgers y Marshall, referencia 4
	Espectrometría de masa con fotoionización a presión atmosférica (APPI MS)	Las muestras nebulizadas en gas son ionizadas con luz para medir la relación de masa a carga de los asfaltenos	750 g/mol, con un rango que oscila entre 400 y 1,200 g/mol	Merdrignac et al, referencia 4
	Espectrometría de masa por desorción de campo/ionización de campo (FD-FI MS)	Una muestra de asfalto depositada sobre una superficie tipo aguja es desorbida e ionizada cuando se aplica calor y un alto campo eléctrico. Se utiliza la relación entre carga iónica y masa para generar el espectro de masas	~ 1,000 g/mol con una distribución general	Qian et al, referencia 4
	Ionización por desorción láser (LDI)	Un pulso de láser sobre una muestra de asfalto sólida crea una pluma convectiva de gas. Se requieren pulsos de láser de bajo poder y densidades de gas bajas para lograr precisión	800 a 1,000 g/mol	Hortal et al, referencia 4
	Despolarización de fluorescencia con resolución temporal (TRFD)	Las constantes de difusión rotacional de las moléculas de asfaltenos en solución se miden mediante la detección de la tasa de decaimiento de la polarización inducida	~ 2 nm de diámetro, correspondiente a 750 g/mol con un rango que oscila entre 500 y 1,000 g/mol	Groenzin y Mullins, referencia 5
	Difusión magnética nuclear	Las moléculas de asfaltenos se difunden en un campo de NMR. El tiempo de difusión está relacionado con el tamaño molecular	~ 2.6 nm de diámetro. Algunos dímeros, o pares de moléculas, arrojan el tamaño más grande	Freed et al, referencia 5
	Espectroscopía de correlación de fluorescencia (FCS)	Los coeficientes de difusión de traslación de las moléculas fluorescentes conducen a una escala de longitud, correspondiente a un radio hidrodinámico equivalente a una esfera	~ 2.4 nm de diámetro, correspondiente a 750 g/mol. Más pequeño para los asfaltenos contenidos en el carbón	Andrews et al, referencia 5
	Difusión por dispersión de Taylor	El coeficiente de difusión de traslación de las moléculas en el flujo laminar se relaciona con el tamaño molecular	~ 1.4 nm de diámetro, para los asfaltenos contenidos en el carbón (igual que Groenzin y Mullins, referencia 5)	Wargadalam et al, referencia 5

^ Algunas de las técnicas que arrojan resultados consistentes para el peso y el tamaño molecular de los asfaltenos. Las descripciones de cada técnica son resúmenes simplificados que se proveen exclusivamente con fines ilustrativos. Las mediciones obtenidas con la técnica de espectrometría de masa (sombreado azul) expresan sus resultados en términos de peso molecular. Las mediciones de la difusión molecular (sombreado amarillo) expresan sus resultados en términos de tamaño o diámetro molecular. Algunas otras técnicas, tales como la osmometría de presión de vapor y la cromatografía de impregnación de gel, que caracterizan con éxito los compuestos de hidrocarburos más livianos, arrojan valores inconsistentes para el peso molecular de los asfaltenos.

Hoy en día, dos tipos de mediciones principales—espectrometría de masa y difusión molecular—generan la evidencia más consistente en cuanto a peso y tamaño molecular de los asfaltenos (arriba). La espectrometría de masa induce una carga sobre la molécula, acelera el ión resul-

tante en un campo electromagnético y mide la relación entre carga y masa. Los diversos tipos de métodos de espectrometría de masa poseen diferentes formas de ionizar las moléculas y acelerar los iones.<sup>4</sup> Un recurso clave para los estudios de asfaltenos que utilizan la espectrometría de masa

es el Laboratorio Nacional para Altos Campos Magnéticos de la Universidad Estatal de Florida, en Tallahassee (véase “Espectrometría de masa aplicada a los asfaltenos,” página 28).

(continúa en la página 30)

## Espectrometría de masa aplicada a los asfaltenos

Notablemente, la masa correspondiente a cualquier composición elemental molecular, por ejemplo,  $C_cH_hN_nO_oS_s$ , es única. Esta singularidad se mantiene para las moléculas que poseen una masa de hasta 1,000 dalton (Da), y siempre que la masa molecular pueda medirse con una precisión de aproximadamente 100 partes por billón (ppb), o 0.001 de la masa de un átomo de hidrógeno.<sup>1</sup> Por ejemplo, dos moléculas que difieren en cuanto a composición en  $C_3$  versus  $SH_4$ , ambas con un peso de 36 Da, difieren en masa en 0.0034 Da; ¡menos de siete veces la masa de un electrón! No obstante, esta diferencia puede ser resuelta mediante espectrometría de masa.

La espectrometría de masa puede resolver e identificar las moléculas en base a la masa,

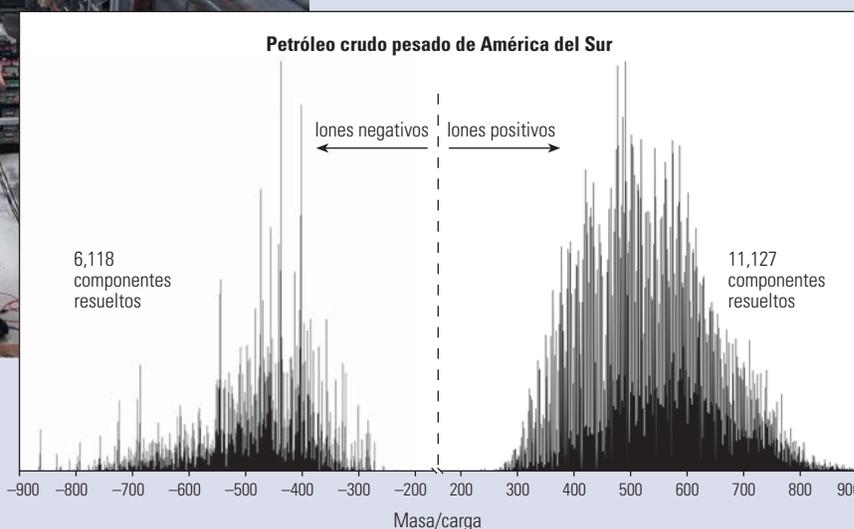
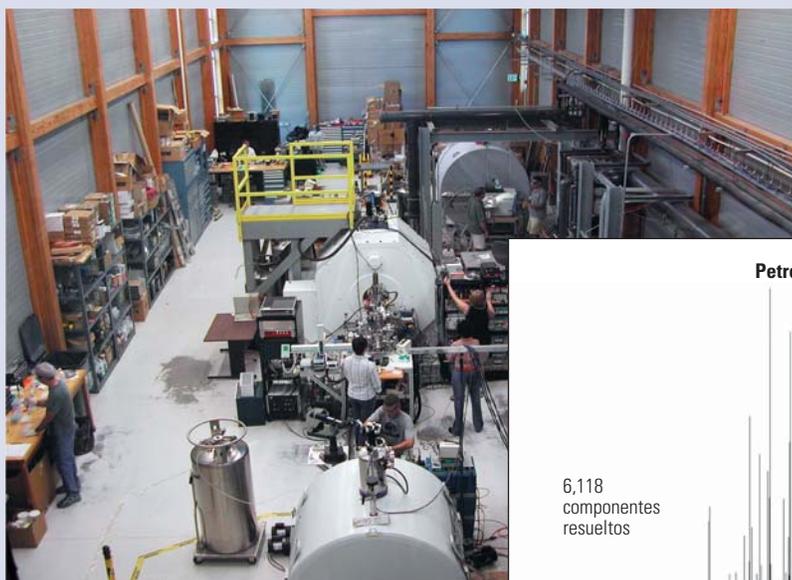
siempre que la molécula pueda ser ionizada; es decir, cargada y vaporizada. La técnica de ionización por electrodispersión, por la que John Fenn recibió el Premio Nobel en 2002, puede remover un protón de una molécula ácida neutral, M, para formar un ion  $(M-H)^-$  o bien agregar un protón a una molécula básica neutral para que arroje un ión  $(M+H)^+$ . La ionización por electrodispersión puede utilizarse por lo tanto para acceder a las moléculas polares del petróleo, tales como los asfaltenos.

La masa de los iones puede resolverse con un grado de precisión ultra elevado mediante la colocación de los iones en un campo magnético. En un campo magnético, la frecuencia de rotación de los ciclotrones iónicos es inver-

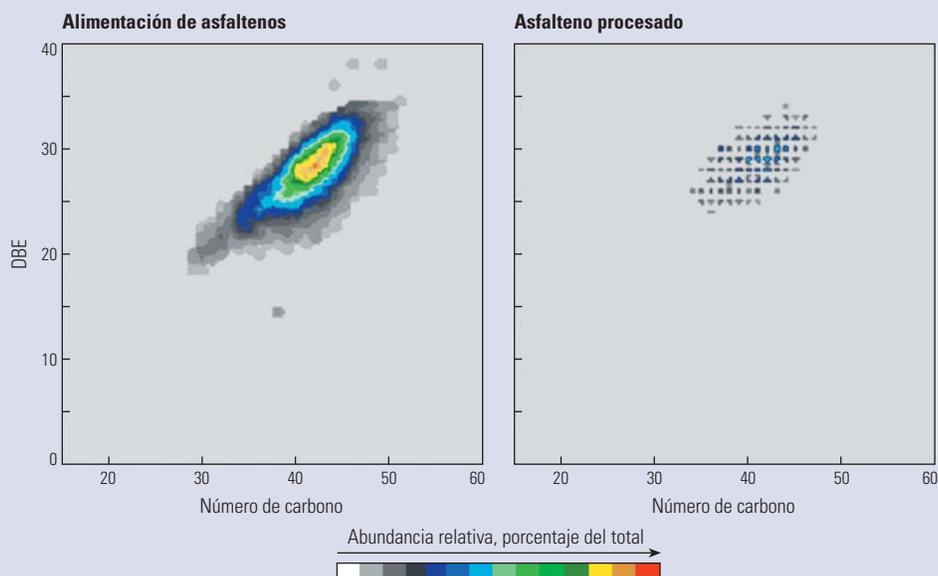
samente proporcional a la masa de los iones, y puede medirse con la precisión requerida de 100 ppb, mediante espectrometría de masa (MS) de resonancia de ciclotrones iónicos (ICR) por transformada de Fourier (FT). Introducido en 1974, el método FT-ICR MS ofrece una resolución y una precisión de masa entre 10 y 100 veces más altas que otros analizadores de masa y es el único método de análisis de masa capaz de resolver los constituyentes químicos del petróleo.<sup>2</sup>

Los espectrómetros de masa FT-ICR del Laboratorio Nacional para Altos Campos Magnéticos (NHMFL), situado en Tallahassee, Florida, pueden resolver hasta 20,000 composiciones elementales diferentes en un espectro de masa unitario. Un ejemplo de Venezuela muestra los resultados de las mediciones obtenidas en un petróleo pesado que contenía más de 17,000 especies componentes (abajo).

Una vez identificadas las especies, el paso siguiente consiste en clasificarlas por clase de heteroátomo, o números de átomos N, O y S. Además, cada anillo o enlace doble adicional



^ Instalaciones y mediciones en el Laboratorio Nacional para Altos Campos Magnéticos (NHMFL), situado en Tallahassee, Florida. El instrumental del laboratorio (*izquierda*) consta de tres imanes grandes, que están contenidos en carcasas cilíndricas orientadas en sentido horizontal y operan con intensidades de campo magnético de 9.4 teslas, 9.4 teslas y 14.5 teslas. Un ejemplo de la salida del método de espectrometría de masa (*derecha*) muestra el número de componentes cargados negativamente y positivamente, que pueden resolverse a partir de una muestra de petróleo pesado de América del Sur.



^ Caracterización multidimensional de un petróleo crudo. Una vez que las composiciones elementales de los componentes de un petróleo crudo han sido identificadas por el método de espectrometría de masa, los componentes se clasifican por clase de heteroátomo. Este ejemplo muestra la caracterización de aquellas especies que contienen un átomo de azufre. En el eje vertical se grafica el equivalente de doble enlace (DBE), que está relacionado con el número de carbono y los átomos de hidrógeno presentes en una molécula. La gráfica de la izquierda muestra la caracterización de estas moléculas de petróleo crudo que contienen azufre, y la gráfica de la derecha exhibe la caracterización después de que el petróleo ha experimentado un proceso de hidrodesulfurización.

requiere la pérdida de dos átomos de hidrógeno. Por ende, el conocimiento de los números de los átomos C y H en una molécula determina su número de anillos, además de los enlaces dobles; esta suma se conoce como “equivalente de doble enlace,” o DBE, y define el “tipo” molecular. Una vez conocido el DBE, los carbonos remanentes deben ser alifáticos, por ejemplo, ligados como  $\text{CH}_2$  o  $\text{CH}_3$ .<sup>3</sup>

De este modo, es posible caracterizar un petróleo crudo mediante el mapeo de sus características en múltiples dimensiones, tales como la abundancia relativa de heteroátomos, el equivalente DBE y el número de

carbono. Como ejemplo de esta técnica aplicada al procesamiento de petróleo crudo, se puede representar gráficamente la abundancia relativa de las especies que contienen un átomo de azufre, antes y después de la hidrodesulfurización (arriba). Estas gráficas pueden utilizarse para evaluar la efectividad de los métodos de procesamiento.

Estas mediciones de alta resolución facilitan el nuevo conocimiento de los constituyentes del petróleo. El nuevo campo de la “petroleómica” se basa en la premisa de que el conocimiento suficientemente completo de la composición química del petróleo debería

permitir la correlación, y finalmente la predicción, de sus propiedades y comportamiento. El grupo NHMFL está estableciendo las bases para esas correlaciones destinadas a caracterizar depósitos, cortes pesados y asfaltenos, cambios introducidos por los procesos de destilación e hidrotratamiento, corrosión y emulsiones agua-petróleo.<sup>4</sup> Por ejemplo, el grupo ha confirmado y extendido las mediciones ópticas independientes previas de los investigadores de Schlumberger para demostrar que hasta la fracción de petróleo correspondiente a los cortes pesados está compuesta básicamente de moléculas de menos de 1,000 Da de peso molecular.<sup>5</sup> El método permite además determinar los componentes interfacialmente activos para poder comprender la mojabilidad y sus efectos. Las aplicaciones presentes y futuras apuntan al análisis de los fluidos de fondo de pozo para detectar la compartimentalización e identificar problemas de producción potenciales.

1. Un dalton es igual a una unidad de masa atómica, y se define como una doceava parte de la masa de un átomo de carbono-12 sin ligar.

2. Comisarow MB y Marshall AG: “Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Spectroscopy,” *Chemical Physics Letters* 25 (1974): 282–283.

Marshall AG, Hendrickson CL y Jackson GS: “Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry: A Primer,” *Mass Spectrometry Reviews* 17 (1998): 1–35.

3. Los compuestos alifáticos son compuestos orgánicos en los que los átomos de carbono se unen formando cadenas o anillos, sin dobles enlaces, como por ejemplo n-pentano, n-hexano y benceno.

4. Marshall AG y Rodgers RP: “Petroleomics: The Next Grand Challenge for Chemical Analysis,” *Accounts of Chemical Research* 37, no. 1 (2004): 53–59.

Rodgers RP, Schaub TM y Marshall AG: “Petroleomics: Mass Spectrometry Returns to Its Roots,” *Analytical Chemistry* 77 (2005): 20A–27A.

5. Mullins et al, referencia 2, texto principal.

En las mediciones de difusión molecular, diversas prácticas, especialmente las técnicas de fluorescencia, rastrean la difusión de las moléculas individuales.<sup>5</sup> Las moléculas grandes se difunden lentamente, y las más pequeñas se difunden con mayor rapidez. Se interpretan las estimaciones del diámetro molecular para inferir el peso molecular por comparación con los compuestos del modelo.

En los 10 años transcurridos desde la aparición de estas técnicas, el concepto de molécula de asfalto ha sufrido un proceso de transformación. Dado que la clasificación de la solubilidad de los asfaltenos abarca un amplio rango de estructuras moleculares, es imposible definir una sola estructura y un solo tamaño molecular. No obstante, está surgiendo un escenario que refleja los resultados de diversos tipos de mediciones. Esta concepción más moderna estima el peso molecular promedio en aproximadamente 750 g/mol, dentro de un rango que oscila entre 300 y 1,400 g/mol, que es compatible con una molécula que contiene siete u ocho anillos aromáticos fusionados, y el rango aloja moléculas con cuatro a diez anillos (abajo). Además, existen evidencias de que algunos asfaltenos constan de múltiples grupos de anillos vinculados por cadenas de alcanos.<sup>6</sup>

Los heteroátomos, contenidos en gran medida en los sistemas de anillos, pueden dar la polaridad de las moléculas: la polarizabilidad de los sistemas de anillos aromáticos fusionados y la separación de las cargas, inducida por los heteroátomos, hacen que los centros de las moléculas de asfaltenos vecinas se aglutinen,

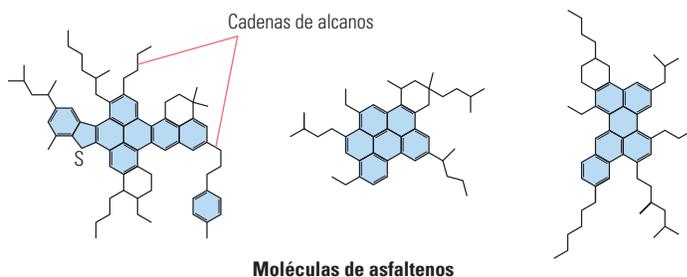
mientras que las cadenas externas son repelidas por las cadenas de otras moléculas. Este tipo de estructura es consistente con el modelo de Yen, planteado hace más de 40 años, que además proponía el apilamiento de los sistemas de anillos fusionados de asfaltenos.<sup>7</sup> No obstante, el peso molecular de una sola molécula es significativamente menor—por un factor de diez—que el peso molecular promedio de los asfaltenos, propuesto en la década de 1980 y 1990. Recién ahora se comprende el modelo de Yen en el marco de la estructura y la aglomeración molecular de los asfaltenos.

Utilizando el tamaño y la estructura de una molécula individual como punto inicial, los químicos ahora pueden explicar cómo se comportan las moléculas de asfaltenos antes de precipitar (próxima página). Este comportamiento de aglomeración depende del tipo de solvente. La mayoría de los estudios de laboratorio se llevan a cabo con los asfaltenos disueltos en un solvente, tal como tolueno, pero algunos se efectúan con los asfaltenos en su petróleo crudo nativo.

En concentraciones extremadamente bajas, inferiores a una fracción másica de  $10^{-4}$ , las moléculas de asfaltenos en tolueno son dispersadas como una solución verdadera.<sup>8</sup> En concentraciones altas en tolueno, del orden de una fracción másica de  $10^{-4}$ , las moléculas de asfaltenos se aglutinan para formar nanoagregados, o partículas de tamaño nanométrico. Estos nanoagregados se dispersan en el fluido como un nanocoloide, lo que significa que los sólidos asfálticos de tamaño nanométrico quedan suspendidos en forma estable en la fase líquida

continua. La concentración en la cual se forman los nanoagregados fue revelada primero por métodos ultrasónicos, pero ha sido confirmada más recientemente mediante mediciones de difusión de resonancia magnética nuclear y con los resultados de la conductividad.<sup>9</sup> Conforme la concentración alcanza aproximadamente 5 g/L, o una fracción másica de  $5 \cdot 10^{-3}$ , los nanoagregados parecen formar grupos.<sup>10</sup> Los grupos permanecen en suspensión coloidal estable hasta que la concentración de asfaltenos alcanza una fracción másica de aproximadamente  $10^{-2}$ . En concentraciones más altas en tolueno, los grupos de asfaltenos floculan, formando bloques, que dejan de ser estables en tolueno y precipitan.

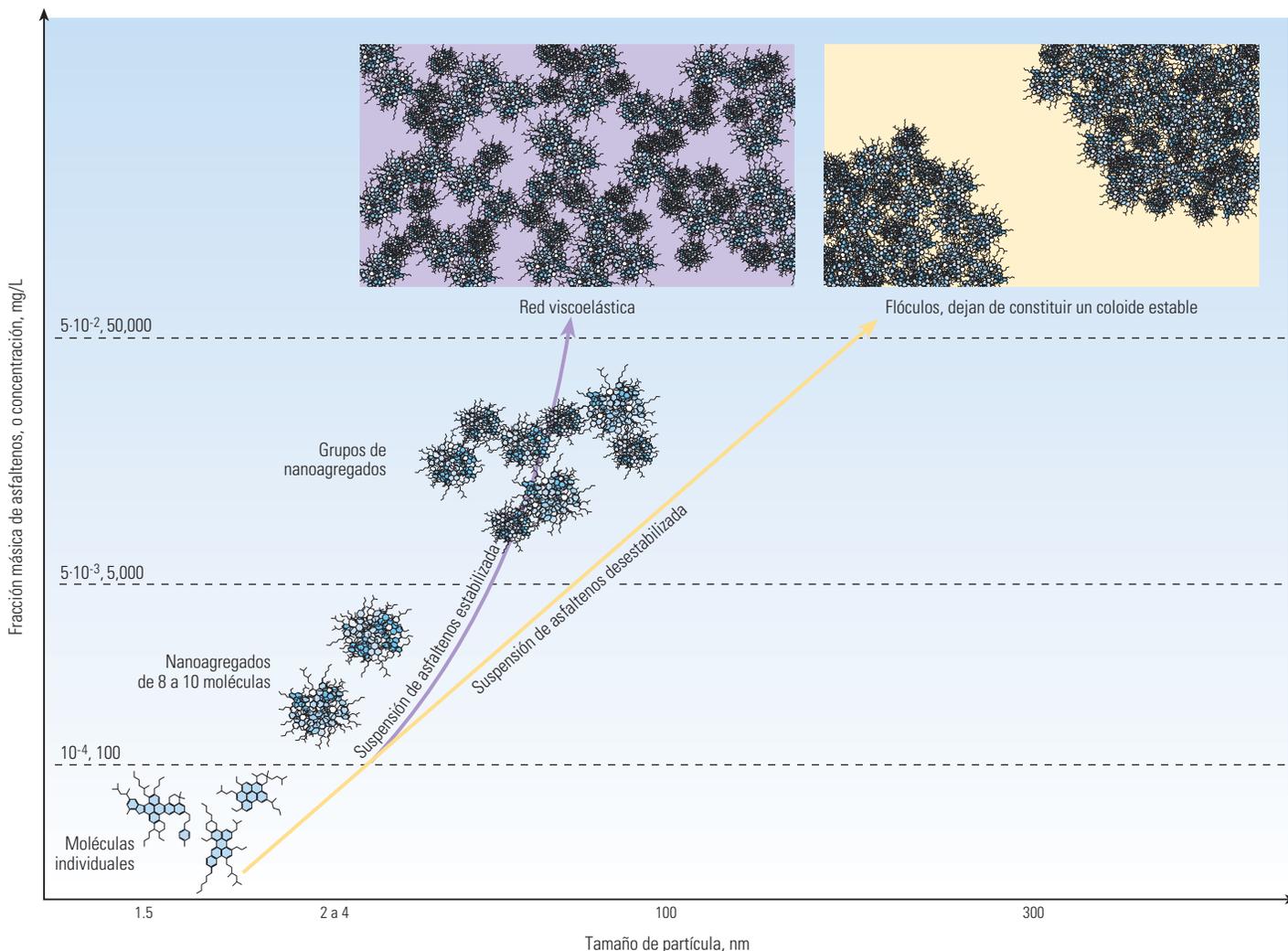
En el petróleo crudo, el panorama es aún menos claro, por varias razones. La mayoría de los métodos experimentales se vuelven difíciles de interpretar en los petróleos crudos. Además, la presencia de otros compuestos en el petróleo crudo afecta la solubilidad de los asfaltenos. Un estudio reciente señala la presencia de asfaltenos como nanoagregados en muestras de crudo analizadas en el fondo del pozo.<sup>11</sup> Los experimentos de laboratorio, que se analizan en la sección siguiente, muestran cómo los cambios de presión, temperatura o composición pueden hacer que los asfaltenos del petróleo crudo floculen y formen depósitos espesos. No obstante, en ciertos petróleos crudos, los asfaltenos pueden permanecer en una “solución” estable y en una concentración extremadamente alta sin precipitar. Por ejemplo, el bitumen de Athabasca puede contener más de 18% de asfaltenos en una red viscoelástica estable.<sup>12</sup> Los especialistas coinciden en que se requiere más trabajo para caracterizar el comportamiento de los asfaltenos en los petróleos crudos.



^ Estructuras moleculares de los asfaltenos. Aquí se muestran tres de las numerosas estructuras de asfaltenos posibles, que constituyen una clase de moléculas compuestas de anillos aromáticos agrupados (azul) con cadenas de alcanos. Algunos anillos pueden ser no aromáticos. Muchos de los anillos se fusionan, lo que implica que comparten al menos un lado. Los heteroátomos, tales como azufre, nitrógeno, oxígeno, vanadio y níquel, pueden residir en los anillos aromáticos. La molécula de la izquierda contiene un heteroátomo en forma de azufre [S]. Algunos asfaltenos constan de grupos múltiples de anillos ligados por cadenas de alcanos. La molécula de la izquierda contiene dos de esos grupos; uno con diez anillos y el otro con un solo anillo.

### Métodos de precipitación de laboratorio: asfaltenos en petróleo crudo

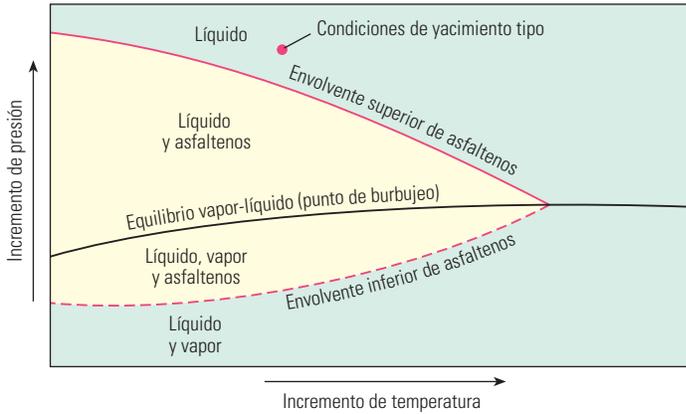
Los petróleos crudos que exhiben procesos de precipitación y deposición de asfaltenos durante el proceso de agotamiento primario son habitualmente subsaturados, lo que significa que existen en el yacimiento a presiones superiores a la presión de burbujeo. Estos petróleos crudos tienden a tener bajo contenido de asfaltenos y alto contenido de gas. Durante la producción del yacimiento, a una temperatura constante, una vez que la presión se reduce para intersectar la envolvente de precipitación de asfaltenos (APE), también conocida como presión de inicio de la precipitación de asfaltenos, los asfaltenos disueltos comienzan a precipitar y se depositan potencialmente en el yacimiento y en las líneas



Una forma de considerar el comportamiento de la aglomeración de los asfaltenos con el incremento de la concentración. Los asfaltenos exhiben diferentes propiedades de aglomeración, dependiendo de si son disueltos en petróleo crudo (púrpura) o en tolueno (amarillo). Las moléculas individuales se observan solamente en concentraciones bajas, de menos de 100 mg/L, o una fracción másica de  $10^{-4}$ . A medida que se incrementa la concentración, las moléculas se aglutinan, primero en pares, y luego en números mayores. Una vez que la concentración se eleva a aproximadamente 100 mg/L, o una fracción másica de  $10^{-4}$ , las moléculas forman nanoagregados casi esféricos de ocho a diez moléculas apiladas. Con niveles de concentración más altos, de más de 5,000 mg/L o una fracción másica de  $5 \cdot 10^{-3}$ , los nanoagregados forman grupos, en los que los cuerpos de los nanoagregados no se superponen pero pueden interactuar las cadenas de alcanos de los grupos vecinos. Estos grupos pueden permanecer en suspensión coloidal estable hasta que la concentración alcanza una fracción másica de  $10^{-2}$ . La estabilidad puede continuar hasta alcanzar concentraciones aún más altas en el petróleo crudo, donde los grupos pueden formar una red viscoelástica. No obstante, en tolueno, las concentraciones altas hacen que los grupos de asfaltenos floquen.

5. Groenzin H y Mullins OC: "Molecular Size and Structure of Asphaltenes from Various Sources," *Energy & Fuels* 14, no. 3 (Mayo de 2000): 677-684.  
Freed DM, Lisitza NV, Sen PN y Song Y-Q: "Molecular Composition and Dynamics of Oils from Diffusion Measurements," en Mullins et al, referencia 2: 279-300.  
Andrews AB, Guerra RE, Mullins OC y Sen PN: "Diffusivity of Asphaltene Molecules by Fluorescence Correlation Spectroscopy," *Journal of Physical Chemistry A* 110, no. 26 (6 de julio de 2006): 8093-8097.  
Wargadalam VJ, Norinaga K y Iino M: "Size and Shape of a Coal Asphaltene Studied by Viscosity and Diffusion Coefficient Measurements," *Fuel* 81, no. 11-12 (Julio de 2002): 1403-1407.
6. Gray MR: "Consistency of Asphaltene Chemical Structures with Pyrolysis and Coking Behavior," *Energy & Fuels* 17, no. 6 (Noviembre de 2003): 1566-1569.
7. Peng P, Fu J, Sheng G, Morales-Izquierdo A, Lown EM y Strausz OP: "Ruthenium-Ions-Catalyzed Oxidation of an Immature Asphaltene: Structural Features and Biomarker Distribution," *Energy & Fuels* 13, no. 2 (Marzo de 1999): 266-277.
8. Yen TF, Erdman JG, y Pollack SS: "Investigation of the Structure of Petroleum Asphaltenes by X-Ray Diffraction," *Analytical Chemistry* 33, no. 11 (1961): 1587-1594.
9. Dickie JP y Yen TF: "Macrostructures of the Asphaltic Fractions by Various Instrumental Methods," *Analytical Chemistry* 39, no. 14 (1967): 1847-1852.
10. Schneider MH, Andrews BA, Mitra-Kirtley S y Mullins OC: "Asphaltene Molecular Size by Fluorescence Correlation Spectroscopy," aceptado para su publicación en *Energy & Fuels*, 2007.
11. Andreatta G, Bostrom N y Mullins OC: "Ultrasonic Spectroscopy of Asphaltene Aggregation," en Mullins et al, referencia 2: 231-258.
12. Sheu E, Long Y y Hamza H: "Asphaltene Self-Association and Precipitation in Solvents—AC Conductivity Measurements," en Mullins et al, referencia 2: 259-278.  
Freed et al, referencia 5.
13. Oh K y Deo MD: "Near Infrared Spectroscopy to Study Asphaltene Aggregation in Solvents," en Mullins et al, referencia 2: 469-488.  
Yudin IK y Anisimov MA: "Dynamic Light Scattering Monitoring of Asphaltene Aggregation in Crude Oils and Hydrocarbon Solutions," en Mullins et al, referencia 2: 439-468.
14. Mullins OC, Betancourt SS, Cribbs ME, Creek JL, Dubost FX, Andrews AB y Venkatarmanan L: "The Colloidal Structure of Crude Oil and the Structure of Oil Reservoirs," aceptado para su publicación en *Energy & Fuels*, 2007.
15. Yang X y Czarnecki J: "Tracing Sodium Naphthenate in Asphaltenes Precipitated from Athabasca Bitumen," *Energy & Fuels* 19, no. 6 (Noviembre de 2005): 2455-2459.

### Envolvente de precipitación de asfaltenos



^ Envolvente de precipitación de asfaltenos (APE) en el espacio presión-temperatura. La envolvente de precipitación de asfaltenos (curva roja) delimita las zonas de estabilidad para los asfaltenos en solución. Para las condiciones de yacimiento tipo dadas (punto rojo), el agotamiento primario hace que la presión se reduzca. Cuando la presión alcanza la envolvente superior de precipitación de asfaltenos, también conocida como presión de inicio de la precipitación de asfaltenos, los asfaltenos menos solubles precipitarán. Conforme la presión continúe decreciendo, más asfaltenos precipitarán hasta que se alcance la presión de burbujeo, y se libere el gas de la solución. Con la reducción continua de la presión se ha removido suficiente gas del sistema, y el petróleo crudo podrá comenzar a redisolver los asfaltenos en la envolvente inferior de precipitación de asfaltenos. (Adaptado de Jamaluddin et al, referencia 16.)

de flujo (arriba). Habitualmente, la cantidad de asfalto precipitado se incrementa a medida que se reduce la presión, y alcanza un punto máximo con la presión de burbujeo. La línea de presión-temperatura (P-T), que delinea las condiciones de precipitación por encima del punto de burbujeo, se conoce como el límite superior de la envolvente de precipitación de asfaltenos.

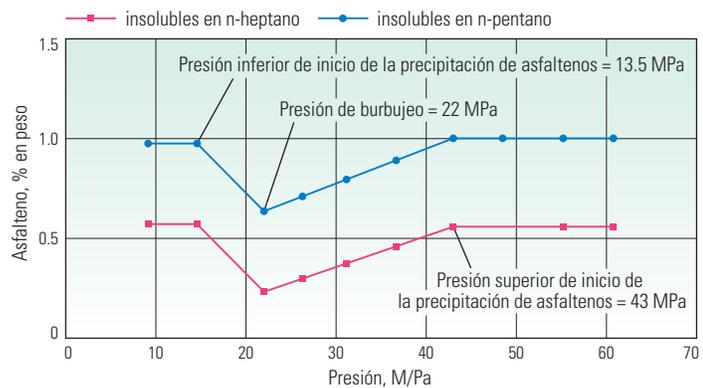
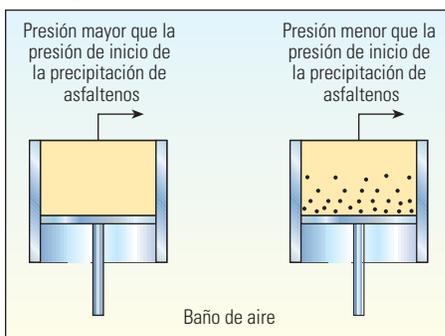
Conforme la presión continúa reduciéndose por debajo de la presión de burbujeo, el gas de solución es removido del petróleo, lo que lo vuelve más denso y más refractivo desde el punto de vista óptico. La despresurización por debajo del punto de burbujeo puede conducir a la redisolución de los asfaltenos precipitados previamente si el sistema se mezcla en forma

vigorosa y si la cinética de la redisolución es relativamente rápida.<sup>13</sup> En este caso, el diagrama P-T muestra un límite inferior de la envolvente de precipitación de asfaltenos, por debajo del cual los asfaltenos se redissuelven para formar una solución. No obstante, como la cinética de la redisolución de los asfaltenos inducida por la presión puede ser lenta, el límite inferior de la envolvente de precipitación de asfaltenos puede ser difícil de identificar en forma experimental.<sup>14</sup>

La identificación de las condiciones en las que precipitan los asfaltenos es el primer paso en la búsqueda de una solución para un problema potencial asociado con la presencia de asfaltenos. Para identificar estas condiciones, se llevan a cabo dos tipos de programas experimentales de laboratorio con antelación a cualquier plan de desarrollo de campos. Inicialmente, se obtienen mediciones de la precipitación para determinar las presiones de inicio de la precipitación de asfaltenos a temperatura constante, o las temperaturas de inicio a presión constante.<sup>15</sup> Dado que la precipitación de asfaltenos no necesariamente conduce a su adhesión o su depositación, es importante efectuar además mediciones de depositación en condiciones de producción realistas de temperatura, presión, composición y esfuerzo de corte. Las pruebas de depositación ayudan a evaluar la tendencia de depositación de los asfaltenos inducidos por la presión y a estimar la tasa de depositación.

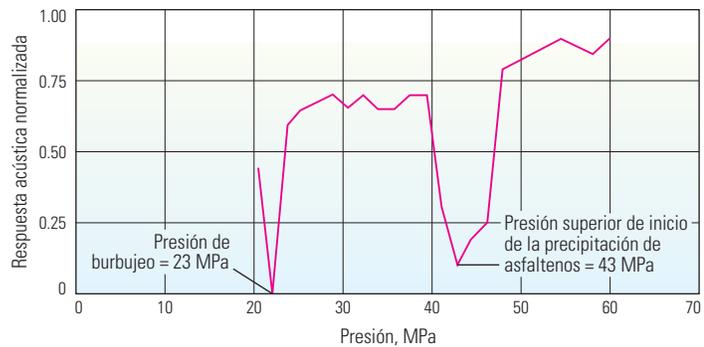
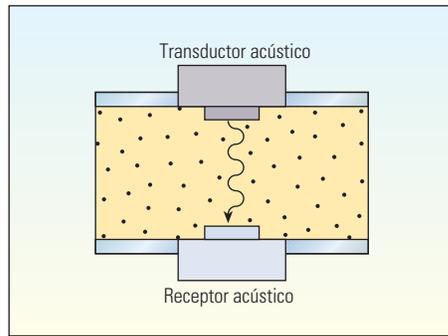
Diversas técnicas de laboratorio han sido desarrolladas para estudiar la precipitación de los asfaltenos a partir del petróleo crudo vivo.<sup>16</sup>

### Método gravimétrico



^ Detección gravimétrica de la precipitación de asfaltenos en un petróleo de Medio Oriente. La técnica de fraccionamiento SARA determinó el contenido de asfaltenos del fluido dejado después de la precipitación de los asfaltenos, utilizando n-pentano (círculos azules) y n-heptano (cuadrados rojos). Ambos tipos de asfaltenos mostraron las mismas tendencias de precipitación. La presión de inicio de la precipitación determinada gravimétricamente fue de 42.75 MPa [6,200 lpc] para los dos tipos. El contenido de asfaltenos del líquido remanente siguió reduciéndose hasta que la presión alcanzó un valor de 22.24 MPa [3,225 lpc], correspondiente a la presión de burbujeo. La reducción adicional de la presión hizo que la concentración de asfaltenos disueltos se elevara hasta que la presión alcanzó el límite inferior de la envolvente de precipitación de asfaltenos; es decir 13.5 MPa [1,960 lpc], después de lo cual el contenido de asfaltenos se estabilizó en su nivel original. (Adaptado de Jamaluddin et al, referencia 16.)

### Técnica de resonancia acústica



^ Detección de la precipitación de asfaltenos utilizando la técnica de resonancia acústica en un petróleo de Medio Oriente, muestran un cambio brusco en la respuesta acústica a una presión de 42.92 MPa [6,225 lpc], que corresponde al límite superior de la envolvente de precipitación de asfaltenos. El cambio producido a 22.68 MPa [3,290 lpc] es la presión de burbujeo. Estos resultados coinciden con los obtenidos utilizando el método gravimétrico en el mismo petróleo. (Adaptado de Jamaluddin et al, referencia 16.)

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

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

respecta a la estimación de la iniciación de la precipitación de asfaltenos porque el punto de inicio puede perderse si los incrementos de presión son demasiado largos.

En un ejemplo, el método gravimétrico detectó la precipitación de asfaltenos en un petróleo de Medio Oriente.<sup>17</sup> Los asfaltenos insolubles en n-pentano y los asfaltenos insolubles en n-heptano, remanentes después de utilizar el método gravimétrico, fueron precipitados mediante la técnica de fraccionamiento SARA (página anterior, abajo). Las mediciones se obtuvieron a la temperatura del yacimiento; 116°C [240°F].

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

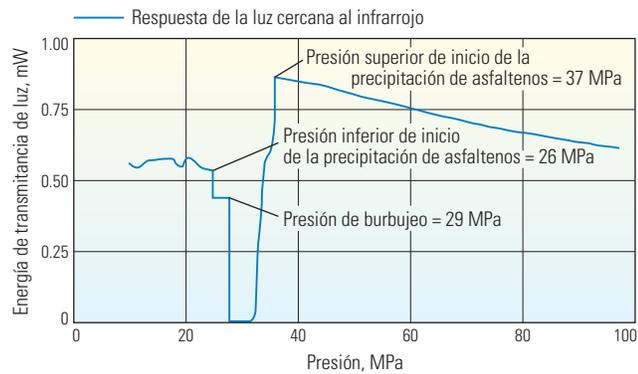
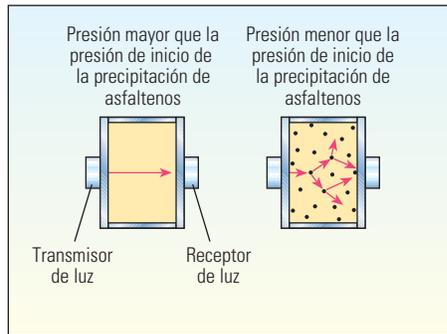
Además, el método no detecta el límite inferior de la envolvente de precipitación de asfaltenos. Esto puede deberse al hecho de que la disolución del asfalto es una transición de fase gradual.

La técnica de resonancia acústica fue utilizada para examinar la precipitación de asfaltenos en el mismo petróleo de Medio Oriente (arriba). Al igual que con el método gravimétrico, se obtuvieron mediciones a la temperatura de yacimiento de 116°C. La presión de inicio de la precipitación de asfaltenos, obtenida con la técnica ART, coincide con los resultados derivados del método gravimétrico.

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

13. Hammami A, Phelps CH, Monger-McClure T y Little TM: "Asphaltene Precipitation from Live Oils: An Experimental Investigation of Onset Conditions and Reversibility," *Energy & Fuels* 14, no. 1 (Enero de 2000): 14-18.
14. Hammami A y Ratulowski J: "Precipitation and Deposition of Asphaltenes in Production Systems: A Flow Assurance Overview," en Mullins et al, referencia 2: 617-655.
15. Hammami y Ratulowski, referencia 14.
16. Hammami et al, referencia 13.  
Karan K, Hammami A, Flannery M y Stankiewicz A: "Evaluation of Asphaltene Instability and a Chemical Control During Production of Live Oils," *Petroleum Science and Technology* 21, no. 3 and 4 (Enero de 2003): 629-645.
- Jamaluddin AKM, Creek J, Kabir CS, McFadden JD, D'Cruz D, Manakalathil J, Joshi N y Ross B: "Laboratory Techniques to Measure Thermodynamic Asphaltene Instability," *Journal of Canadian Petroleum Technology* 41, no. 7 (Julio de 2002): 44-52.
17. Jamaluddin et al, referencia 16.

### Dispersión de la luz cercana al infrarrojo



^ Mediciones de la precipitación de asfaltenos en un petróleo del Golfo de México, utilizando la técnica de dispersión de la luz cercana al infrarrojo. A medida que la presión se reduce desde un máximo de más de 90 MPa [13,055 lpc], la energía de transmisión de la luz se incrementa porque el fluido menos denso permite una mayor transmisión de la luz. A una presión de 36.54 MPa, la señal de transmitancia de luz (azul) se hunde, lo que indica el inicio de la precipitación de asfaltenos y el límite superior de la envolvente APE. Cuando la presión cae hasta alcanzar 33.09 MPa [4,800 lpc], la transmitancia cae aún más, ya que los grupos grandes y los flóculos de los asfaltenos dispersan toda la luz. A una presión de 29.37 MPa [4,260 lpc], la transmitancia de la luz se incrementa al formarse burbujas de gas en el punto de burbujeo. Esta respuesta se opone a la de ciertos petróleos que exhiben una reducción de la transmitancia con la aparición de burbujas. A medida que continúa la despresurización, la transmitancia de la luz varía bruscamente a una presión de 26 MPa, valor en el que los asfaltenos comienzan a redisolverse. Éste es el límite inferior de la envolvente APE. (Adaptado de Jamaluddin et al, referencia 16.)

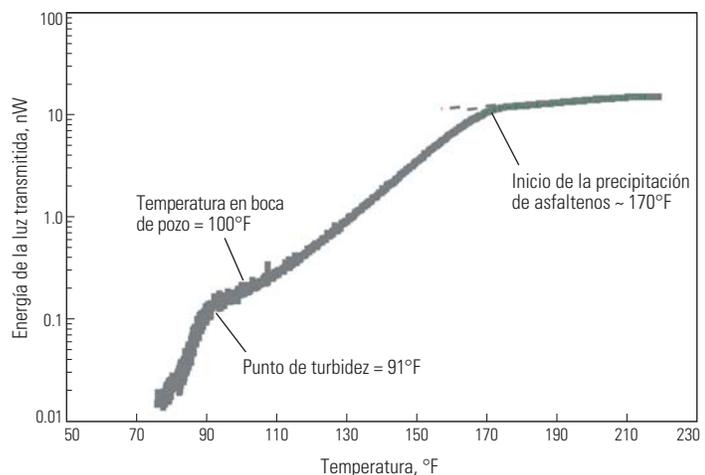
reducción de la temperatura. En la configuración de laboratorio para el servicio de muestreo y análisis de fluidos Oilphase-DBR, la celda PVT utilizada para esta técnica es un tubo de vidrio transparente que contiene un mezclador accionado en forma magnética.<sup>18</sup> Una fuente de luz cercana al infrarrojo, colocada sobre uno de los lados de la celda, genera luz con longitudes de onda que oscilan entre 800 y 2,200 nm y una energía de transmitancia específica. Cuando los asfaltenos precipitan, dispersan la luz, reduciendo la energía de transmitancia de la luz detectada por los sensores de fibra óptica situados al otro lado de la celda. Al igual que con la técnica de resonancia acústica, las ventajas del método de dispersión de la luz son la velocidad de las pruebas y el bajo volumen de fluido de yacimiento monofásico requerido.

Los resultados de la técnica de dispersión de la luz, aplicados a la despresurización isotérmica de un petróleo del Golfo de México, muestran una respuesta típica (arriba). La caída de la energía de la luz transmitida a 36.54 MPa [5,300 lpc] marca la envolvente APE superior, y el incremento a 26 MPa [3,770 lpc] señala la envolvente APE inferior. En otro caso, el método se utilizó con una reducción de la temperatura isobárica para detectar la precipitación de asfaltenos en un crudo de América del Sur (derecha).

Con fines comparativos, el petróleo del Golfo de México fue estudiado mediante experimentos de filtración en un laboratorio Oilphase-DBR. En las mediciones de la filtración, la misma celda PVT utilizada en la prueba de dispersión de la

luz, se carga con 60 mL de fluido de yacimiento monofásico. Un mezclador magnético agita el contenido de la celda a medida que se despresuriza a temperatura de yacimiento. A las presiones seleccionadas, una pequeña cantidad de fluido se extrae de la celda y se hace pasar a través de un filtro de 0.45  $\mu\text{m}$ , a la vez que se mantiene la presión y la temperatura. El análisis SARA de los compuestos atrapados por el filtro rastrea el cambio producido en el contenido de asfaltenos a medida que se reduce la presión.

Una de las ventajas de la técnica de filtración es que cuantifica la cantidad de asfalteno precipitado. Puede ser utilizada para definir los límites superior e inferior de la fase de asfaltenos. Otra de sus ventajas es que los asfaltenos se extraen físicamente del petróleo, y por lo tanto pueden ser caracterizados ulteriormente mediante la técnica de espectrometría de masa, efectuando estudios de difusión molecular o a través del análisis SARA. No obstante, a diferencia de otros métodos, los resultados dependen



^ Evaluación del inicio de la precipitación de asfaltenos por dispersión de la luz durante una reducción de la temperatura isobárica. En este petróleo crudo de América del Sur, los asfaltenos comenzaron a precipitarse cuando la temperatura alcanzó 76°C [170°F]. Se obtuvieron mediciones a una presión de 4,000 lpc [27.6 MPa]. Se muestra además el punto de turbidez; la temperatura a la cual se solidifica la cera. (Adaptado de Hammami y Ratulowski, referencia 14.)

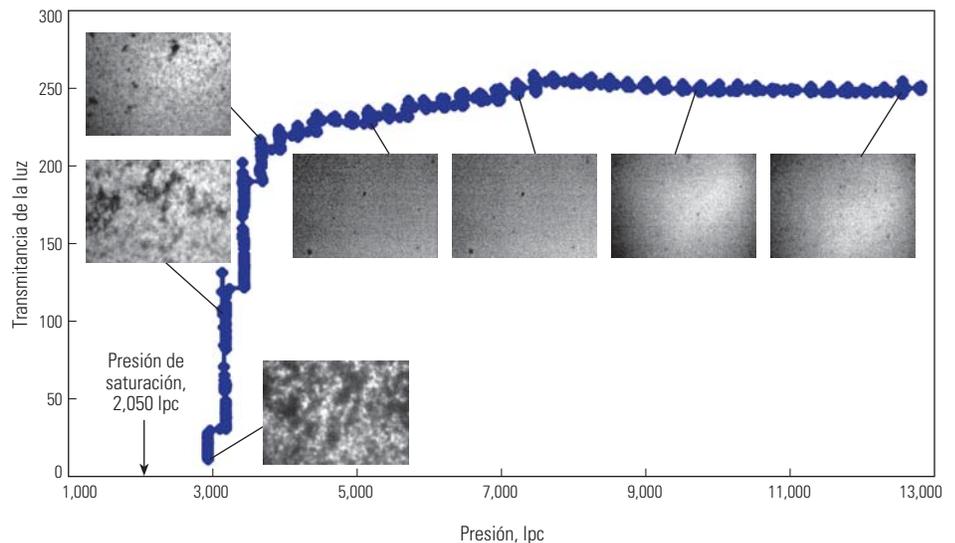
17.2 MPa	20.7 MPa	24.1 MPa	27.6 MPa	ID de la muestra
				Sin tratar
				50 ppm A
				50 ppm B
				200 ppm B

← Reducción de la presión

^ Fotografías de un petróleo crudo de América del Sur tratado y sin tratar, tomadas con el microscopio de alta presión (HPM) a medida que se reduce la presión. En el petróleo sin tratar (fila superior), las partículas oscuras interpretadas como asfaltenos precipitados aparecen a una presión de 24.1 MPa [3,500 lpc], y se vuelven más grandes a medida que la presión continúa reduciéndose. Después de un tratamiento con 50 ppm del inhibidor A de precipitación de asfaltenos (segunda fila), pueden detectarse ciertas sustancias en partículas nuevamente a una presión de 24.1 MPa. No obstante, las partículas son más pequeñas y permanecen más pequeñas que las del petróleo sin tratar a medida que se reduce la presión. Esto indica que el inhibidor tuvo cierto efecto sobre la estabilidad de los asfaltenos. Cuando el petróleo se trata con 50 ppm del inhibidor B (tercera fila), las partículas de asfaltenos aparecen a una presión más baja que en los casos previos y, por ende, el químico B es un inhibidor de precipitación más efectivo. El tratamiento con 200 ppm del inhibidor B (fila inferior) reduce aún más la presión de inicio de la precipitación de asfaltenos. (Adaptado de Karan et al, referencia 19.)

del tamaño del filtro. La técnica de filtración, además, requiere más tiempo que la medición de la resonancia acústica o la dispersión de la luz.

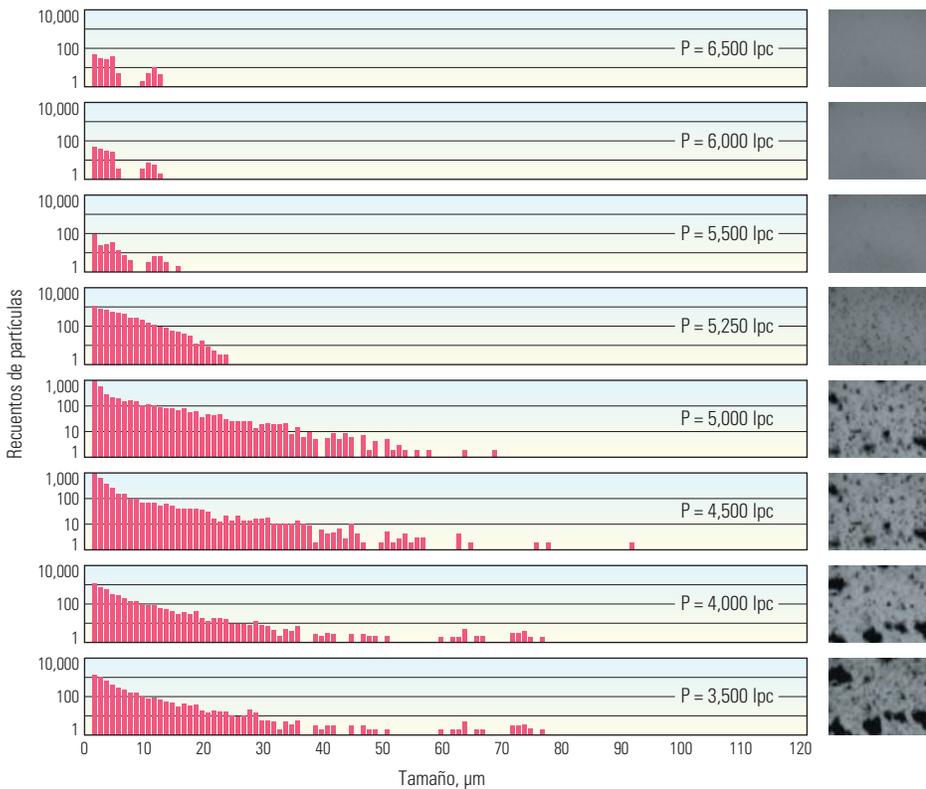
Otro avance, el microscopio de alta presión (HPM) de DBR, permite la observación visual directa de las múltiples fases presentes a presión y temperatura elevadas. Esta técnica posibilita la visualización microscópica del aspecto de las partículas de asfaltenos a medida que se reduce la presión.<sup>19</sup> En un ejemplo, las micrografías de alta presión ayudaron a evaluar la efectividad de los diferentes inhibidores de precipitación en un petróleo crudo de América del Sur (arriba). Las micrografías muestran un incremento del tamaño de las partículas de asfaltenos en el petróleo



^ Traza de transmitancia de luz obtenida durante la despresurización isotérmica de un petróleo crudo de América del Sur. Las micrografías de alta presión, tomadas a las presiones seleccionadas, proveen evidencias directas de la precipitación de asfaltenos. La presión de inicio de la precipitación de asfaltenos es de 7,500 lpc [51.7 MPa] a temperatura de yacimiento, lo que corresponde a la reducción inicial leve de la energía de la luz transmitida y a las primeras partículas de asfaltenos observadas. Por debajo de aproximadamente 4,000 lpc, las partículas de asfaltenos precipitados comienzan a aglomerarse, lo que produce la caída significativa de la energía de la luz transmitida.

18. 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.

19. 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 Orleans, 10 al 14 de marzo de 2002.



^ Análisis granulométrico (PSA) generado durante la despresurización discreta de un petróleo crudo de América del Sur. Las imágenes HPM (*derecha*) fueron generadas a presiones superiores, equivalentes e inferiores a la presión de inicio de la precipitación de asfaltenos, determinada mediante mediciones independientes. Las imágenes se analizaron para determinar el número y el tamaño de las partículas y se graficaron en forma de histograma (*izquierda*). El número y el tamaño de las partículas se incrementan significativamente a una presión de 5,500 lpc, que es la presión de inicio de la precipitación de asfaltenos. A medida que se reduce la presión, el número y el tamaño de las partículas se incrementan. El recuento pequeño pero finito de partículas, detectado con el análisis PSA a presiones superiores a la presión de inicio, se atribuye a la presencia de impurezas tales como pequeñas gotas de agua en el petróleo. El diámetro equivalente es el diámetro de un círculo con un área equivalente al área de la partícula observada, y el recuento es un valor acumulado, obtenido a partir del análisis de 20 imágenes tomadas a la misma presión. (Adaptado de Karan et al, referencia 19.)

El análisis granulométrico, efectuado en otro petróleo crudo de América del Sur, exhibe los resultados de aplicar el software de análisis de imágenes (*arriba*). Las mediciones de dispersión de la luz, obtenidas en este petróleo sin tratar, habían determinado que la presión de inicio de la precipitación de asfaltenos era de 5,500 lpc [37.9 MPa]. Los resultados del análisis PSA indicaron una variación brusca del tamaño de las partículas y su recuento cuando la presión se redujo hasta alcanzar el valor de inicio de la precipitación. El tamaño y el número continuaron incrementándose con la reducción adicional de la presión.

### Mediciones de la depositación de asfaltenos obtenidas en el laboratorio

Si bien la precipitación de asfaltenos es una condición necesaria para la formación de obstrucciones, tal precipitación no es suficiente. Después de la precipitación, las partículas de

asfaltenos deben depositarse y adherirse a una superficie antes de que se conviertan en un problema para el flujo de fluidos.

Si bien la precipitación de asfaltenos es fundamentalmente una función de la temperatura, la presión, la composición del fluido y la concentración de partículas, la depositación de asfaltenos es un proceso mucho más complejo y depende, además, de la tasa de corte del flujo, el tipo y características de la superficie, el tamaño de las partículas y las interacciones entre las partículas y la superficie.

Para investigar la tendencia de los sólidos orgánicos a depositarse bajo condiciones de flujo reales, los científicos de Oilphase-DBR construyeron el dispositivo de depositación y control de sólidos orgánicos (OSDC) (*próxima página, arriba*).<sup>20</sup> La rotación de un tornillo, situado en el centro del dispositivo, produce un movimiento del fluido que crea un régimen de flujo similar al flujo de una tubería.

A diferencia de otras técnicas de medición de la depositación, el dispositivo OSDC utiliza un volumen relativamente pequeño—150 cm<sup>3</sup>—de fluido y puede operar a presiones de hasta 103.4 MPa [15,000 lpc] y a temperaturas de hasta 200°C [392°F], y con números de Reynolds de hasta 500,000.<sup>21</sup> El dispositivo puede simular las condiciones de producción de temperatura, presión, composición, tipo de superficie, y número de Reynolds o esfuerzo de corte en la pared. A través de piezas cilíndricas agregadas, cuidadosamente diseñadas y maquinadas, el dispositivo OSDC también puede representar la rugosidad superficial de los tubulares. Estos parámetros clave pueden ser controlados en forma precisa e independiente, permitiendo la ejecución de las pruebas de depositación para un amplio rango de condiciones.

El dispositivo OSDC se utiliza a menudo para investigar el efecto de los inhibidores químicos sobre la tendencia de depositación de los asfaltenos. El tratamiento químico es una de las opciones de control adoptadas comúnmente para la remediación y prevención de la depositación de asfaltenos en la tubería de producción. Una prueba de selección de inhibidores típica consiste en inyectar una concentración especificada de inhibidor en el fluido de yacimiento, contenido en la celda PVT, y medir la reducción de la presión de inicio de la precipitación de asfaltenos del petróleo tratado con inhibidor a medida que la mezcla de fluido se despresuriza isotérmicamente.

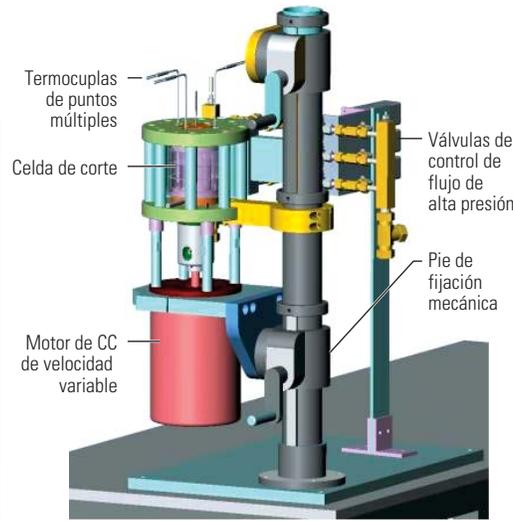
En un ejemplo del Golfo de México, se probó un inhibidor químico a fin de determinar su efectividad para prevenir la depositación de asfaltenos a la temperatura de yacimiento y a una presión cercana a su presión de saturación. La clasificación inicial realizada por el proveedor de químicos en la muestra de petróleo en condiciones de tanque, había indicado que 200 ppm inhibirían la depositación de asfaltenos. Las pruebas realizadas con el dispositivo OSDC en el petróleo tratado y sin tratar, indicaron que los

20. Zougari, M, Jacobs S, Ratulowski J, Hammami A, Broze G, Flannery M, Stankiewicz A y Karan K: "Novel Organic Solids Deposition and Control Device for Live-Oils: Design and Applications," *Energy & Fuels* 20, no. 4 (Julio de 2006): 1656–1663.

Zougari M, Hammami A, Broze G y Fuex N: "Live Oils Novel Organic Solid Deposition and Control Device: Wax Deposition Validation," artículo SPE 93558, presentado en la Muestra y Conferencia del Petróleo y el Gas de Medio Oriente de la SPE, Bahrain, 12 al 15 de marzo de 2005.

21. El número de Reynolds es una indicación de la relación entre las fuerzas inerciales y las fuerzas viscosas.

22. Aghar H, Carie M, Elshahawi H, Ricardo Gómez J, Saeedi J, Young C, Pinguet B, Swainson K, Takla E y Theuveny B: "Nuevos alcances en pruebas de pozos," *Oilfield Review* 19, no. 1 (Verano de 2007): 44–59.



^ Dispositivo de deposición y control de sólidos orgánicos (OSDC). El aparato simula el flujo de producción bajo condiciones realistas de presión, temperatura y composición, para el estudio de la tendencia de deposición de asfaltenos. La herramienta OSDC ayuda a optimizar el tratamiento químico para la prevención y remediación de la deposición de asfaltenos.

asfaltenos se depositarían en la pared del dispositivo OSDC independientemente de que el petróleo fuera tratado químicamente o no (*abajo*). Después de concluida cada una de las pruebas, se recolectaron y analizaron los sólidos depositados en la pared para determinar su contenido de asfaltenos utilizando n-heptano caliente. Los resultados analíticos demostraron que el inhibidor de asfaltenos sugerido no pudo evitar completamente la deposición de los asfaltenos sobre la

pared, aunque redujo la tasa de deposición de los asfaltenos en aproximadamente un 40%.

El dispositivo OSDC es el único aparato que se encuentra a la venta para estudiar los efectos de la deposición de asfaltenos en los petróleos vivos y en los regímenes de flujo realistas, lo que permite una evaluación más precisa de los requerimientos de aditivos químicos. En un caso, un cliente utilizó los resultados OSDC para reducir el empleo de químicos en una quinta parte.

Mediante la reducción de la concentración de aditivo de 1,000 ppm a 200 ppm, los costos anuales de químicos se recortaron en US\$ 2.5 millones.

Un factor clave para la evaluación precisa de la precipitación y deposición de asfaltenos en los petróleos vivos es la calidad de la muestra de fluido. Para los estudios de asfaltenos, así como también para todos los programas de análisis de fluidos, es vital que la muestra sea representativa del fluido de yacimiento y se mantenga en condiciones de yacimiento a lo largo de todo el proceso de transporte hasta el laboratorio. Cualquier técnica de recolección de muestras que no logre conservar la naturaleza monofásica de una muestra puede generar errores significativos en el análisis subsiguiente, especialmente para los asfaltenos. Existen abundantes anécdotas de operadores que se vieron sorprendidos por problemas severos, asociados con los asfaltenos, porque las muestras de fluidos no habían indicado la presencia de asfaltenos. Esos operadores se dieron cuenta demasiado tarde de que la recolección de las muestras de fluidos había sido efectuada a una presión inferior al punto de burbujeo y de que los asfaltenos que se encontraban en el fluido se precipitaron y se adhirieron a la formación, dejando el fluido de la muestra libre de asfaltenos.

Se pueden obtener muestras monofásicas utilizando una diversidad de técnicas en diferentes momentos de la vida productiva del campo.<sup>22</sup>

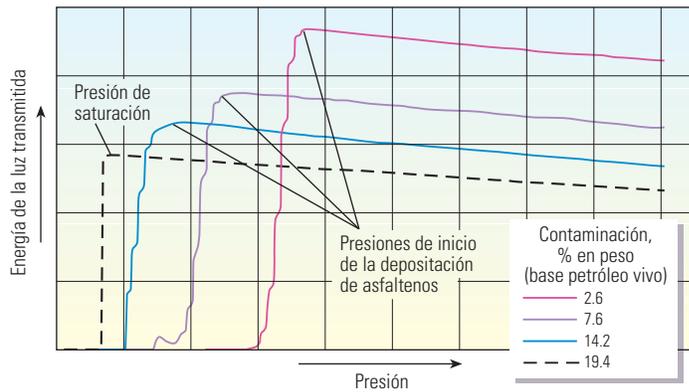
Sin tratar: 12 mg/h



Tratado: 7 mg/h



^ Evaluación de la efectividad de un inhibidor de deposición de asfaltenos utilizando las pruebas OSDC. En una prueba, el petróleo vivo del Golfo de México se dejó sin tratar (*izquierda*) y sujeto a las condiciones de flujo del yacimiento. En la segunda prueba, se mezcló un químico inhibidor de la deposición de asfaltenos con el petróleo vivo (*derecha*) y la mezcla se sometió a las mismas condiciones de flujo. Los resultados OSDC indicaron que tanto el petróleo sin tratar como el petróleo tratado depositarían asfaltenos. No obstante, el inhibidor de la deposición de asfaltenos redujo la tasa de deposición a 7 mg/h, mientras que en el caso sin tratar fue de 12 mg/h.



▲ Efecto de la contaminación de las muestras sobre la presión de inicio de la precipitación de asfaltenos. Las mediciones obtenidas en muestras de hidrocarburos contaminadas con fluido de perforación a base de aceite pueden subestimar la presión de inicio de la precipitación de asfaltenos. (Adaptado de Muhammad et al, referencia 25.)

Algunos ejemplos comunes incluyen el dispositivo de muestreo de yacimientos monofásicos (SRS), desplegado durante las pruebas de formación efectuadas a través de la columna de perforación y mediante el Probador Modular de la Dinámica de la Formación MDT operado con cable, que se corre con una cámara para muestras monofásicas múltiples en agujero descubierto.<sup>23</sup> También pueden obtenerse muestras representativas en pozo entubado, utilizando el Probador de la Dinámica de la Formación de Pozo Entubado CHDT.<sup>24</sup>

Una muestra de fluido de alta calidad no sólo es monofásica sino que está libre de contaminación. La contaminación puede causar errores importantes en las mediciones de laboratorio. Por ejemplo, la contaminación con lodo a base de aceite (OBM) miscible en el petróleo crudo, puede modificar la presión medida de inicio de la precipitación de asfaltenos. El incremento de la magnitud de la contaminación reduce la presión de inicio medida. En un caso, tan sólo un 1% en peso de contaminación con OBM hizo que la presión de inicio de la precipitación de asfaltenos se redujera en 0.7 hasta alcanzar un valor de 1.0 MPa [100 a 150 lpc] (arriba).<sup>25</sup> Estos resultados acentúan la necesidad de disponer de muestras con bajo nivel de contaminación.

### Modelado del comportamiento de los asfaltenos

Los experimentos de laboratorio para determinar la envolvente de precipitación de asfaltenos normalmente se llevan a cabo en condiciones de yacimiento y, además, con una pequeña selección de otras temperaturas y presiones. Para comprender mejor el comportamiento de los asfaltenos a través de todo el rango de condiciones por las cuales pasará el fluido en su trayecto hacia la superficie,

se han desarrollado modelos que intentan reflejar las observaciones experimentales acerca de la precipitación y depositación de asfaltenos. Estos modelos pueden dividirse en cuatro grupos: modelos de solubilidad, modelos sólidos, modelos coloidales y modelos de ecuaciones de estado (EOS) para asociación de asfaltenos.

**Modelos de solubilidad**—Los modelos de solubilidad son los más comúnmente aplicados para predecir la precipitación de asfaltenos. El primero de esos modelos, establecido en 1984, emplea un enfoque termodinámico para describir la estabilidad de los asfaltenos en términos de equilibrio reversible de la solución.<sup>26</sup> Esta versión fue fácil de implementar pero no reprodujo el comportamiento observado en forma experimental. Desde entonces, numerosos investigadores han elaborado mejoras, fundamentalmente en relación con el cálculo de los parámetros de solubilidad de los asfaltenos y la caracterización de las fracciones pesadas presentes en el petróleo crudo. En la versión original, se calculó un equilibrio vapor-líquido (VLE) para determinar las propiedades en la fase líquida; luego se efectuó un cálculo del equilibrio líquido-líquido (LLE)—tratando el asfalteno como un seudo líquido—suponiendo que la fase de asfaltenos precipitados no tiene influencia sobre el valor de VLE calculado previamente. Posteriormente, los investigadores tuvieron en cuenta el efecto de la precipitación de asfaltenos sobre la fase gaseosa e implementaron un cálculo del equilibrio trifásico.<sup>27</sup> El trabajo fue llevado a cabo en el año 1995 y amplió el método para incluir la termodinámica de las soluciones de polímeros.<sup>28</sup> Este modelo más reciente puede conducir a una buena representación del comportamiento de los asfaltenos si se calibra con los resultados experimentales, pero es probable que no

estime en forma precisa la precipitación de asfaltenos en fluidos con composiciones diferentes a las del petróleo crudo de la calibración.

**Modelos sólidos**—Los modelos sólidos tratan el asfalteno en proceso de precipitación como un solo componente en estado sólido, que reside en un fluido cuyas fases se modelan utilizando una EOS cúbica. Los modelos sólidos pueden requerir numerosos parámetros empíricos y afinaciones para ajustarse a los datos experimentales. Un modelo sólido asume que los cortes pesados del petróleo crudo pueden dividirse en componentes precipitantes y no precipitantes.<sup>29</sup> Los componentes precipitantes se toman como los asfaltenos. Este modelo es fácil de implementar, pero además requiere datos experimentales para determinar los parámetros clave.

En otro modelo sólido, los asfaltenos son tratados como un seudocomponente aglomerado, y todos los demás componentes se consideran solventes.<sup>30</sup> El método es simple y permite el cálculo directo de la solubilidad de los asfaltenos, pero no incluye los efectos de la presión, que son particularmente importantes para la estabilidad de los asfaltenos.

**Modelos coloidales**—Los modelos coloidales poseen su base en la termodinámica estadística y en la ciencia coloidal. En el primero de esos modelos, se asumió que los asfaltenos existen en el petróleo como partículas sólidas en suspensión coloidal, estabilizada por las resinas adsorbidas en sus superficies.<sup>31</sup> En este modelo, el equilibrio vapor-líquido calculado con una EOS establece la composición de la fase líquida a partir de la cual puede flocular el asfalteno. Se interpreta que las mediciones de la precipitación de asfaltenos, en una serie de condiciones, proveen un potencial químico crítico para las resinas, que se utiliza subsiguientemente para predecir la precipitación de asfaltenos en otras condiciones.

**Modelos de ecuaciones de estado (EOS)**—El modelo de precipitación de asfaltenos, desarrollado por DBR, ahora una compañía de Schlumberger, es un modelo EOS para asociación de asfaltenos.<sup>32</sup> Este modelo plantea cuatro supuestos básicos:

- Las moléculas de asfaltenos existen fundamentalmente como monómeros en el petróleo crudo a granel, y como agregados en un estado asociado en la fase de precipitación;
- La asociación de asfaltenos conduce a su precipitación;
- El proceso de precipitación de asfaltenos es termodinámicamente reversible;
- La fase de precipitación de asfaltenos es una fase seudolíquida.

Este modelo combina los términos que describen los efectos químicos y físicos de la asociación de las moléculas de asfaltenos. Requiere la composición, el peso molecular, el tamaño molecular y la energía de interacción de cada componente.

Hasta la fecha, la mayoría de los modelos de precipitación de asfaltenos precedentes han sido probados solamente en conjuntos limitados de resultados experimentales. Si bien muchos autores sostienen que su modelo podría arrojar predicciones razonables, ninguno puede ser utilizado para predecir la precipitación de asfaltenos en forma consistente. No obstante, estos modelos fueron desarrollados en su totalidad antes de que existiera consenso acerca del peso y la estructura molecular de los asfaltenos. Hasta que se desarrollen nuevos modelos que incorporen los resultados experimentales más recientes, los químicos especialistas en fluidos seguirán utilizando los métodos de modelado existentes.

### Los asfaltenos en aguas profundas del Golfo de México

Recientemente en el Golfo de México, Hydro Gulf of Mexico LLC debió enfrentar problemas potenciales de precipitación de asfaltenos durante el desarrollo de un campo de aguas profundas. Las reservas contenidas en dos intervalos prospectivos eran insuficientes para justificar la construcción de dos pozos de producción. Una terminación submarina monodímetro, que explotara ambas capas, necesitaría ser conectada a una plataforma existente para que la producción resultara económicamente viable. Dado que la mezcla de fluidos genera un cambio de composición que podría hacer que los asfaltenos se separaran de la solución, los fluidos y el escenario de producción entero debieron ser analizados para evaluar los problemas potenciales planteados por los asfaltenos. Podrían inducirse cambios composicionales adicionales mediante la inyección de gas para el proceso de levantamiento artificial por gas, que era un método de terminación en consideración. Para reducir el riesgo de que surgieran problemas de aseguramiento de flujo, los científicos de Hydro, Schlumberger y la Universidad de Rice, en Houston, adoptaron un enfoque sistemático para la evaluación preliminar del impacto potencial de la precipitación y depositación de asfaltenos.<sup>33</sup>

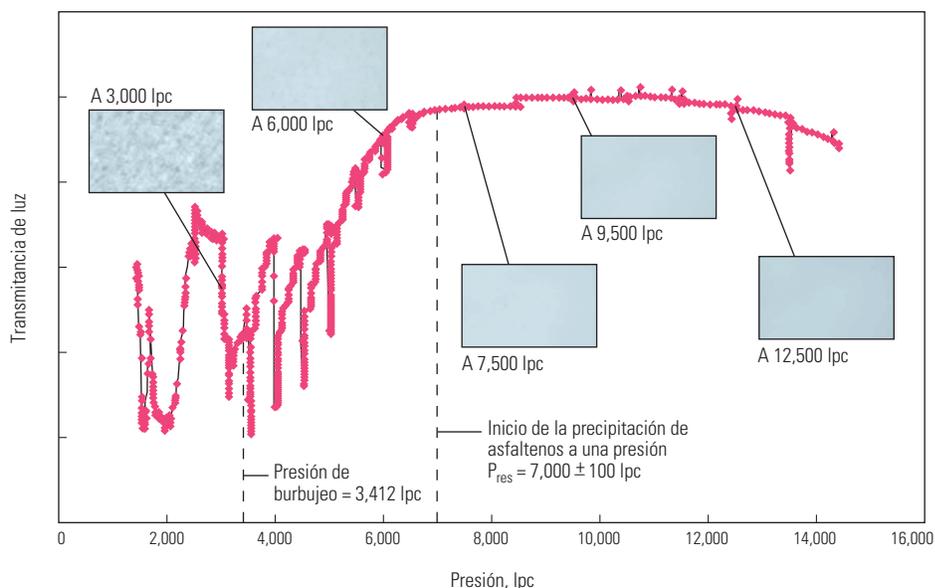
Dos pozos que penetraron la estructura en diferentes profundidades, encontraron dos fluidos distintos: petróleo y condensado. Las mediciones de laboratorio indicaron que los dos hidrocarburos provenían de fuentes diferentes y no estaban en comunicación entre sí. El fraccionamiento del

petróleo efectuado con la técnica SARA, reveló un contenido de asfaltenos relativamente bajo, con 61.7% de saturados, 26.0% de aromáticos, 11.4% de resinas y 0.9% de asfaltenos.

Las mediciones de laboratorio realizadas con la técnica de dispersión de la luz cercana al infrarrojo, estimaron la presión de inicio de la precipitación de asfaltenos, como 7,000 lpc [48.3 MPa]  $\pm 100$  lpc, y fueron corroboradas con las fotografías tomadas con el microscopio de alta presión (abajo). No obstante, se sabía que la muestra de

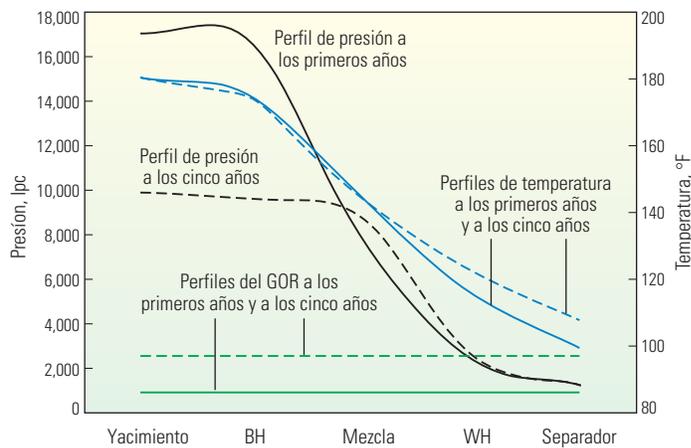
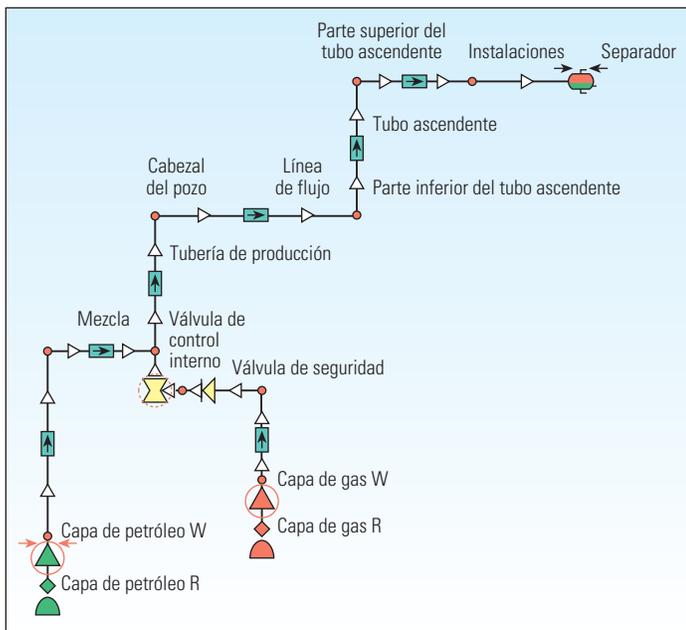
petróleo contenía un 20% en peso de contaminación con OBM. Para una muestra no contaminada, se estimó mediante extrapolación que la presión de inicio de la precipitación de asfaltenos era de 10,700 lpc [73.8 MPa].

La simulación ayudó a los ingenieros a comprender cómo se comportaría el petróleo y sus asfaltenos a lo largo de todo el proceso de producción; desde la formación hasta el pozo y luego, una vez mezclados con el condensado, hasta la superficie. Se utilizó un modelo EOS molecular para



^ Mediciones obtenidas con la técnica de dispersión de la luz cercana al infrarrojo en un petróleo del Golfo de México proveniente de un pozo de Hydro. La interpretación de las lecturas de dispersión de la luz (puntos rojos) arrojó un valor de presión de inicio de la precipitación de asfaltenos de 7,000 lpc  $\pm 100$  lpc. Las fotografías tomadas con el microscopio de alta presión facilitaron la interpretación visual de la apariencia de las partículas de asfaltenos y corroboraron el inicio de la precipitación de asfaltenos a una presión de entre 7,500 y 6,000 lpc [51.7 y 41.4 MPa]. Las burbujas se fotografiaron a una presión de 3,000 lpc, levemente inferior a la presión de burbujeo determinada con el análisis PVT. (Adaptado de González et al, referencia 33.)

23. Jamaluddin AK, Ross B, Calder D, Brown J y Hashem M: "Single-Phase Bottomhole Sampling Technology," *Journal of Canadian Petroleum Technology* 41, no. 7 (2002): 25-30.
24. Burgess K, Fields T, Harrigan E, Golich GM, MacDougall T, Reeves R, Smith S, Thornsberry K, Ritchie B, Rivero R y Siegfried R: "Pruebas de formación y obtención de muestras de fluidos a través del revestimiento," *Oilfield Review* 14, no. 1 (Verano de 2002): 50-63.
25. Muhammad M, Joshi N, Creek J y McFadden J: "Effect of Oil Based Mud Contamination on Live Fluid Asphaltene Precipitation Pressure," presentado en la 5ta Conferencia Internacional sobre el Comportamiento de la Fase Petróleo y la Acumulación de Incrustaciones, Banff, Alberta, Canadá, 13 al 17 de junio de 2004.
26. Hirschberg A, de Jong LNJ, Shipper BA y Meijer JG: "Influence of Temperature and Pressure on Asphaltene Flocculation," *SPE Journal* 24, no. 3 (Junio de 1984): 283-293.
- Flory PJ: "Thermodynamics of High Polymer Solutions," *Journal of Chemical Physics* 10, no. 1 (Enero de 1942): 51-61.
27. Kawanaka S, Park SJ y Mansoori GA: "Organic Deposition from Reservoir Fluids: A Thermodynamic Predictive Technique," *SPE Reservoir Engineering Journal* (Mayo de 1991): 185-192.
28. Cimino R, Carrera S, Sacomani P y Carniani C: "Thermodynamic Modelling for Prediction of Asphaltene Deposition in Live Oils," artículo SPE 28993, presentado en el Simposio Internacional sobre Química de Campos Petroleros de la SPE, San Antonio, Texas, 14 al 17 de febrero de 1995.
29. Nghiem L, Hassam M y Nutakki R: "Efficient Modelling of Asphaltene Precipitation," artículo SPE 26642, presentado en la Conferencia y Exhibición Técnica Anual de la SPE, Houston, 3 al 6 de octubre de 1993.
30. Chung F, Sarathi P y Jones R: "Modelling of Asphaltene and Wax Precipitation," Informe Temático en NIPER-498, DOE, enero de 1991.
31. Leonartis KJ y Mansoori GA: "Asphaltene 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.
32. Du JL y Zhang D: "A Thermodynamic Model for the Prediction of Asphaltene Precipitation," *Petroleum Science and Technology* 22, no. 7 & 8 (2004): 1023-1033.
33. González D, Jamaluddin AKM, Solbakken T, Hirasaki G y Chapman W: "Impact of Flow Assurance in the Development of a Deepwater Project," presentado en la Conferencia y Exhibición Técnica Anual de la SPE, Anaheim, California, 11 al 14 de noviembre de 2007.



Modelado de las condiciones de producción en el estudio de producción mezclada de Hydro en el Golfo de México. Un diagrama esquemático (izquierda) muestra el sistema de producción y los nodos considerados en el modelado integrado de la producción correspondiente al estudio. Las temperaturas, presiones y composiciones a lo largo de todo el sistema de producción—de 28,000 pies de largo—fueron evaluadas mediante un modelo molecular de ecuaciones de estado (EOS). Las presiones y temperaturas se calcularon para el yacimiento, el pozo (BH), la zona de mezcla, el cabezal del pozo (WH), y el separador para un período de cinco años (derecha). (Adaptado de González et al, referencia 33.)

evaluar el fluido en condiciones de presión y temperatura y teniendo en cuenta su composición, a lo largo de los 8,534 m [28,000 pies] del sistema de producción. El modelo se utilizó además para predecir las condiciones en puntos clave durante los primeros cinco años del proyecto (arriba).

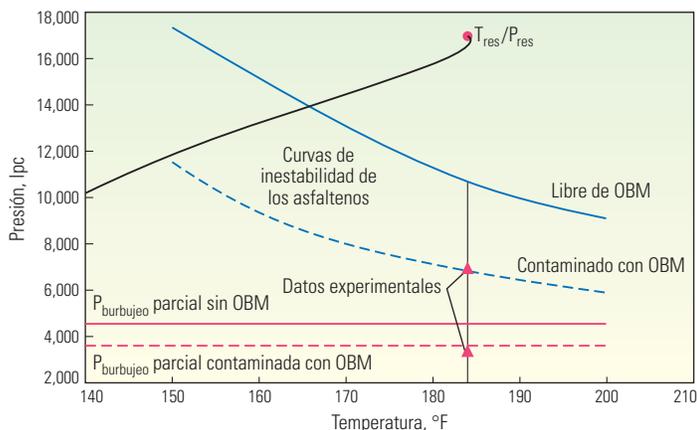
Los resultados de la simulación indicaron que el fluido del yacimiento de petróleo negro exhibe una alta tendencia a precipitar asfaltenos a medida que se reduce la presión con respecto a su valor inicial de 16,988 lpc [117 MPa] (derecha). Esta tendencia se exagera a medida que el gas condensado se mezcla con el petróleo negro (próxima página, arriba). El agregado de condensado, que incrementa la relación gas/petróleo (GOR) de la mezcla, también incrementa la presión de inicio de la precipitación de asfaltenos. Sin la mezcla, el petróleo negro precipitará aproximadamente un 10% de sus asfaltenos bajo despresurización isotérmica hasta 10,000 lpc [69 MPa]. En las condiciones de mezcla, con temperatura más baja y un GOR más alto, la precipitación de asfaltenos aumenta hasta el 60% a una presión de 10,000 lpc.

Dado que los asfaltenos mostraron una propensión a la precipitación durante el agotamiento primario, se aconsejó la inyección de inhibidores de precipitación de asfaltenos. Se recomendó además que las capas fueran explotadas en forma secuencial: primero la capa de petróleo y luego la capa de condensado, sin mezclar las producciones.

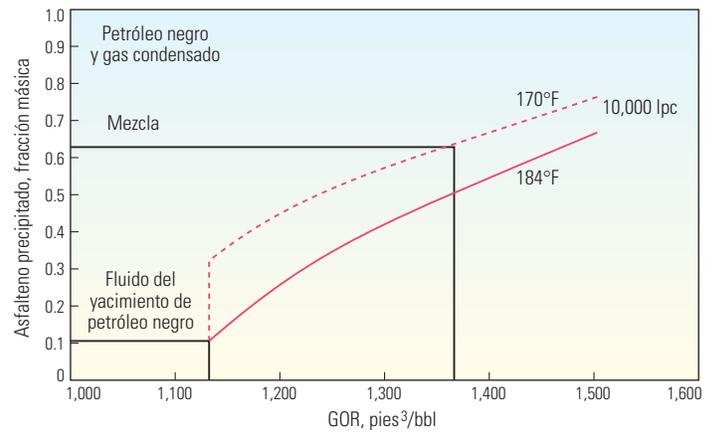
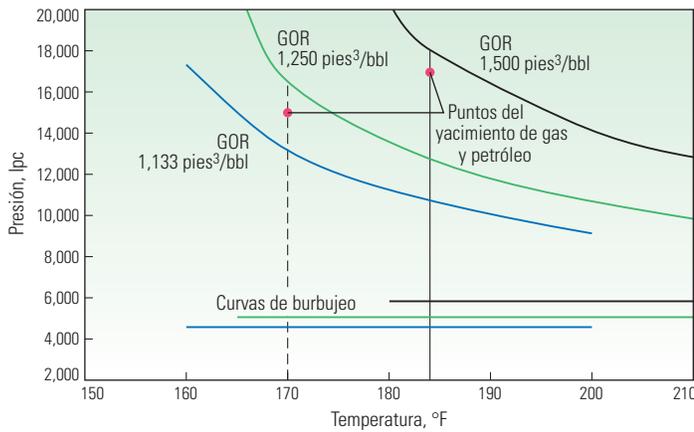
### Asfaltenos en el sur de Kuwait

Una combinación de procesos de muestreo, análisis de laboratorio y modelado también ayudó a Chevron a comprender el comportamiento de los asfaltenos en el Campo Greater Burgan del Sur

de Kuwait, donde la depositación de asfaltenos en los tubulares y las líneas de flujo planteaba serios desafíos para las operaciones de manejo de yacimientos y de producción.<sup>34</sup> Los esfuerzos puestos en el análisis de fluidos se centraron en



Tendencias de precipitación de asfaltenos calculadas para el estudio de producción mezclada de Hydro. La curva en el plano presión-temperatura (negro) del fluido a medida que es producido, partiendo de su temperatura y presión iniciales (punto rojo), interseca la curva de presión de inicio de la precipitación de asfaltenos (curva azul sólida) muy por encima de la presión de burbujeo (curva roja). Esto significa que el fluido posee una gran tendencia a precipitar asfaltenos durante la producción, y lo hará probablemente aunque no se mezcle con los fluidos del yacimiento de condensado. Los resultados experimentales obtenidos en la muestra de petróleo, que fue contaminada con lodo a base de aceite (OBM), se muestran como triángulos rojos. El proceso de modelado permitió computar las respuestas de inestabilidad de los asfaltenos para la muestra contaminada con OBM (curva azul punteada) y para el petróleo libre de OBM. (Adaptado de González et al, referencia 33.)



^ Modificación de la estabilidad de los asfaltenos mediante la mezcla del condensado con petróleo potencialmente asfáltico. El agregado de condensado (*izquierda*) incrementa la relación gas/petróleo (GOR) de un petróleo negro y la presión de inicio de la precipitación de asfaltenos del petróleo negro original (*azul*) se encuentra bien por debajo de la presión y la temperatura iniciales del yacimiento de petróleo. A medida que se incrementa la relación gas/petróleo con la producción mezclada, ambos yacimientos caen por debajo de las curvas de inicio de la precipitación de asfaltenos, lo que indica la probabilidad de precipitación de asfaltenos en el pozo. Otro efecto del incremento del GOR es el incremento de la magnitud de la precipitación de asfaltenos (*derecha*). Un petróleo negro con un GOR de 204 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> [1,133 pies<sup>3</sup>/bbl], en condiciones de yacimiento de 84°C [184°F], precipitará un 10% de sus asfaltenos, bajo un proceso de despresurización hasta alcanzar 10,000 lpc (extremo inferior de la línea roja). En las condiciones de temperatura más baja de la mezcla a 77°C [170°F] y 10,000 lpc, el GOR se incrementa hasta 276 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> [1,364 pies<sup>3</sup>/bbl], y la precipitación de asfaltenos aumenta hasta el 60%. (Adaptado de González et al, referencia 33.)

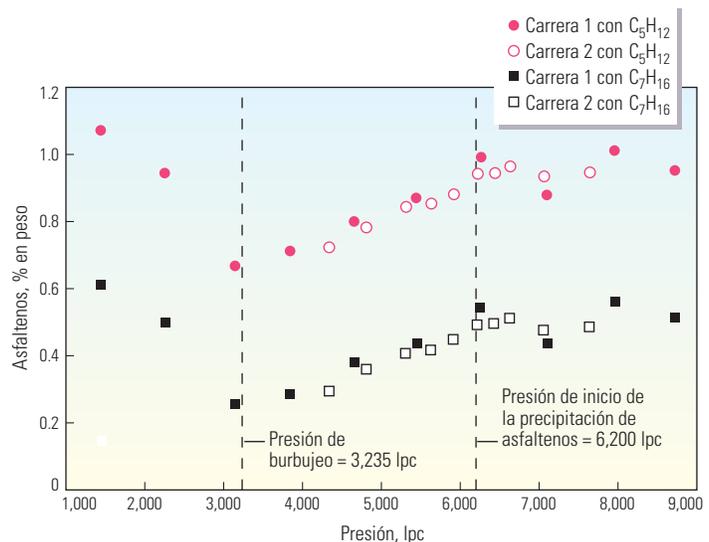
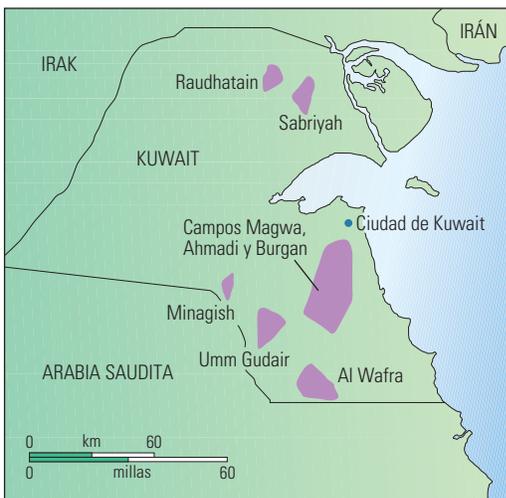
dos objetivos: la caracterización del fluido de yacimiento para determinar si podía evitarse la precipitación de asfaltenos, y la evaluación de los solventes para mitigar los problemas de producción que no podían evitarse.

Para la caracterización de los fluidos, se extrajeron cuatro muestras monofásicas de cuatro pozos en el intervalo del yacimiento carbonatado Marrat. Los ingenieros de Oilphase-DBR

efectuaron un análisis intensivo de la muestra del Pozo MG-OF4, y un análisis breve de las muestras de los otros tres pozos. La densidad de los petróleos del yacimiento Marrat variaba entre 36° y 40°API. El análisis SARA, efectuado en el petróleo vivo del Pozo MG-OF4, indicó la presencia de 68.3% de saturados, 11.2% de aromáticos, 18.4% de resinas y 2.1% de asfaltenos. Los resultados de las mediciones gravimétricas,

obtenidas en el petróleo MG-OF4, determinaron una presión de precipitación de asfaltenos de 6,200 lpc [42.7 MPa] y una presión de burbujeo de 3,235 lpc [22.3 MPa] (*abajo*).

34. Kabir CS y Jamaluddin AKM: "Asphaltene Characterization and Mitigation in South Kuwait's Marrat Reservoir," *SPE Production & Facilities* 17, no. 4 (Noviembre de 2002): 251-258.



^ Mediciones gravimétricas en un petróleo de la Formación Marrat del Campo Greater Burgan, en el sur de Kuwait. Los experimentos comenzaron a presiones muy superiores a la presión del yacimiento, de 7,700 lpc [53 MPa]. Cuando la presión se redujo a 6,200 lpc, los asfaltenos precipitaron, como lo indicó la reducción de su contenido en el fluido remanente. La tendencia se invirtió con la presión de burbujeo, de 3,235 lpc, cuando el gas abandonó el fluido. La concentración de asfalteno, a la presión más baja, es superior a la del petróleo original porque los asfaltenos son más solubles en el petróleo desgasificado. El contenido de asfaltenos en el fluido remanente es determinado mediante la técnica de fraccionamiento SARA, que puede utilizar diferentes alcanos para precipitar los asfaltenos. El contenido de asfaltenos precipitados con n-heptano [C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>] se muestra como cuadrados negros, y el contenido de asfaltenos precipitados con n-pentano [C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>] se indica con círculos rojos. (Adaptado de Kabir y Jamaluddin, referencia 34.)

El modelado termodinámico trató el asfalto como una fase sólida en equilibrio con el fluido de yacimiento. La simulación del comportamiento del fluido, a lo largo del rango de condiciones esperadas durante la producción, indicó que la precipitación de asfaltos de los petróleos Marrat no podía evitarse, de manera que los ingenieros dirigieron su búsqueda hacia un solvente económicamente efectivo para el tratamiento por cargas (*batch*) o la inyección periódica destinada a minimizar la deposición en los tubulares y las líneas de flujo.

Dado que los asfaltos son por definición solubles en tolueno, éste ha sido utilizado con éxito como disolvente de los asfaltos en las operaciones de intervención de pozos. No obstante, las restricciones impuestas por las organizaciones reguladoras ahora requieren que los operadores utilicen solventes que sean más amigables con el medio ambiente.

Como solvente alternativo, los analistas de fluidos probaron el petróleo Marrat, del que se habían removido los asfaltos. Para muchos petróleos, la remoción de los asfaltos por precipitación constituye un proceso reversible. Una vez removidos los asfaltos por precipitación, el petróleo desasfaltado posee mayor capacidad para disolver los asfaltos que el petróleo vivo original.

El primer paso en la evaluación de la utilidad del petróleo desasfaltado Marrat para la resolubilización de sus propios asfaltos, consistió en remover los asfaltos. Esto se logró mediante la disolución del petróleo vivo en n-pentano para precipitar los asfaltos, y a través de la recolección del filtrado y la evaporación del n-pentano. El análisis SARA de este petróleo desasfaltado (DAO) arrojó 59.5% de saturados, 25% de aromáticos, 15.3% de resinas y 0.2% de asfaltos; una reducción del contenido de asfaltos del 90% en comparación con el petróleo vivo.

Utilizando la técnica de resonancia acústica descrita previamente, los ingenieros compararon las presiones de inicio de la precipitación de asfaltos del petróleo vivo con las medidas en las soluciones de petróleo vivo, con cantidades variables de DAO (*derecha*). El petróleo vivo, con 20% de DAO en volumen, redujo la presión de inicio de la precipitación de asfaltos en una cantidad pequeña, y un 20% de DAO adicional la redujo aún más. La solución con 40% de DAO, fue más efectiva que otra solución con 40% de tolueno para reducir la presión de inicio de la precipitación de asfaltos. No obstante, el agregado de 1% de dispersante de asfaltos mejoró

el poder de solvación del DAO en forma aún más significativa.

Si bien los resultados indicaron que el petróleo Marrat desasfaltado podría disolver los asfaltos Marrat en el laboratorio, la aplicación de la técnica en el campo constituyó un desafío. El desasfaltado de grandes volúmenes de petróleo con n-pentano no fue posible, de manera que se modificó el procedimiento para utilizar condensado de un sistema colector cercano. La mezcla se agitó y se dejó en condiciones de superficie para permitir la evaporación de sus componentes más livianos. El petróleo desasfaltado de esta manera resultó casi tan libre de asfaltos como el desasfaltado con n-pentano, el cual contenía sólo 0.3% en peso de asfaltos. No obstante, la reproducción del método en la localización del pozo resultó dificultosa y la mezcla de la solución bombeada en el pozo sólo fue marginalmente desasfaltada.

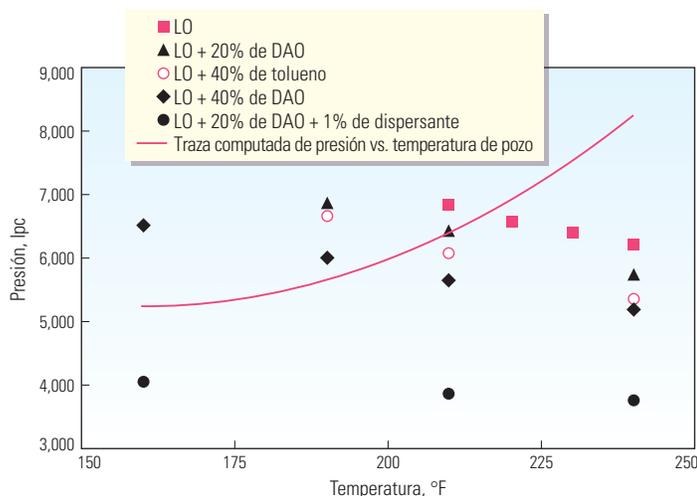
A pesar de estas dificultades, las mediciones del calibrador obtenidas antes y después del tratamiento, indicaron que se había disuelto una cantidad sustancial de asfalto de la pared del pozo al cabo de un período de remojo de 24 horas. El tratamiento no sólo fue ambientalmente más amigable que otros, sino que además costó aproximadamente un 50% menos que el empleo de tolueno.

Lamentablemente, el éxito duró poco porque la presión del yacimiento continuó reduciéndose y fue necesario remediar el problema de los asfaltos más a menudo. La frecuencia del tratamiento se incrementó, pasando de una vez cada tres meses a una vez por mes, hasta que se cerró esta parte del yacimiento en 1998.

### Prevención del daño de la formación producido por los asfaltos

Los asfaltos pueden depositarse en cualquier lugar del sistema de producción, pero quizás el área más perjudicial es la región vecina al pozo, donde es difícil acceder a los poros obstruidos por los asfaltos para efectuar las operaciones de remediación. Los tratamientos convencionales con inhibidores de la floculación de los asfaltos, implican procesos de intervención periódicos con remojos en solvente o la inyección continua de químicos en el pozo. Estos métodos son efectivos para prevenir la aglomeración y deposición de los asfaltos en las líneas de flujo y los tubulares, pero no protegen la formación productiva, porque los químicos interactúan con el petróleo después de que éste abandona la formación, con la posibilidad de dejar atrás asfaltos.

Un método mejorado, desarrollado por Nalco Energy Services, agrega químicos al petróleo



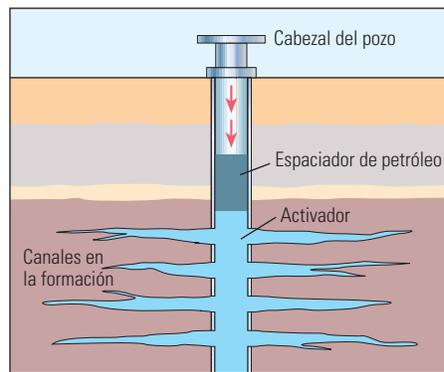
Utilización de la técnica de resonancia acústica (ART) con el fin de comparar la capacidad de los diversos solventes para disolver los asfaltos. La técnica ART ayudó a determinar las envolventes de precipitación de asfaltos de cinco soluciones. Éstas son, en orden de capacidad creciente para mantener los asfaltos en solución: petróleo vivo (cuadrados), petróleo vivo con 20% de petróleo desasfaltado (triángulos), petróleo vivo con 40% de tolueno (círculos vacíos), petróleo vivo con 40% de petróleo desasfaltado (diamantes) y petróleo vivo con 20% de petróleo desasfaltado y 1% de dispersante (círculos sólidos). (Adaptado de Kabir y Jamaluddin, referencia 34.)

crudo mientras éste aún se encuentra en la formación.<sup>35</sup> El método consiste en la inyección forzada de un inhibidor de depositación de asfaltenos en la formación, para estabilizar los asfaltenos antes de que se produzca su floculación. No obstante, las pruebas han demostrado que la inyección forzada de un inhibidor solamente no produce beneficios en el largo plazo; las formaciones no absorben los inhibidores adecuadamente, lo que permite que éstos sean liberados rápidamente de la formación a medida que se produce petróleo. El tratamiento previo de la formación con un químico activador mejora la absorción del inhibidor en la formación sin modificar su mojabilidad.

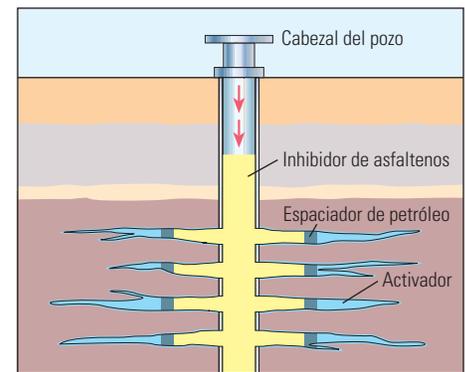
El procedimiento general de inyección forzada incluye la limpieza y el reflujo del pozo, el bombeo de un activador, un espaciador de petróleo crudo, un inhibidor, y luego más petróleo crudo, y el cierre del pozo durante 12 a 24 horas antes de reanudar la producción (derecha).<sup>36</sup> El activador prepara la formación y reacciona con el inhibidor para formar un complejo que queda en el lugar durante un tiempo prolongado, a medida que el pozo produce petróleo.

Nalco ha aplicado este método y tecnologías asociadas en áreas con algunos de los problemas más serios de depositación de asfaltenos del mundo, incluyendo Venezuela, el Golfo Pérsico, el Mar Adriático y el Golfo de México. En un ejemplo del Oriente de Venezuela, los problemas severos de precipitación de asfaltenos provocaron el taponamiento de un pozo de producción de gran volumen a los siete meses del tratamiento.<sup>37</sup> Se han intentado aplicar diversos métodos de limpieza, incluyendo el raspado físico del pozo y la inyección de xileno por la tubería de producción. Cada episodio de limpieza costó aproximadamente US\$ 50,000 y dos días sin producción del pozo. Después del tratamiento de inyección forzada con activador e inhibidor, el régimen de producción de petróleo se incrementó y la frecuencia de las operaciones de limpieza del pozo se redujo a una vez cada ocho meses. La combinación de incremento de la producción y la menor frecuencia de las operaciones de limpieza generó

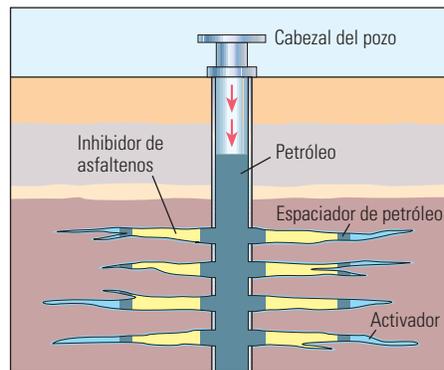
**Paso 1: Inyectar el activador y el espaciador de petróleo en forma forzada**



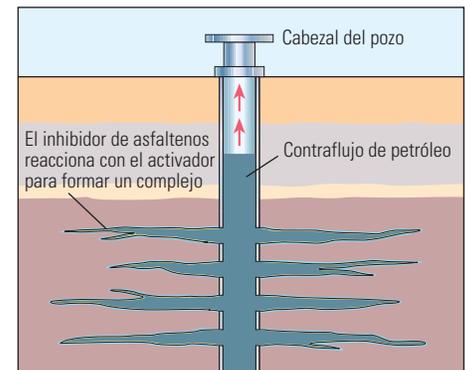
**Paso 2: Inyectar el inhibidor de asfaltenos en forma forzada**



**Paso 3: Inyectar el colchón de desplazamiento de petróleo en forma forzada**



**Paso 4: Hacer producir el pozo después del período de cierre**



^ Procedimiento optimizado de inyección forzada para tratar una formación con activador y un inhibidor de depositación de asfaltenos. El primer paso implica la limpieza y el reflujo del pozo, y luego el bombeo de un activador y un espaciador de petróleo. El activador se adhiere a la formación. En el segundo paso se inyecta el químico inhibidor de la precipitación. El tercer paso comprende un colchón de desplazamiento de petróleo crudo, y en el último paso el pozo se cierra durante 12 a 24 horas, lo que da tiempo al activador y al inhibidor para formar un complejo antes de que comience la producción. Este método aumenta el tiempo de residencia del inhibidor en la formación. (Adaptado de Cenegy, referencia 36.)

una ganancia anualizada de 60,882 barriles [9,674 m<sup>3</sup>], y un retorno de la inversión superior al 3,000%.

Otro caso, esta vez del Mar Adriático, incluyó dos pozos submarinos de aguas profundas conectados a una embarcación flotante de producción, almacenamiento y descarga (FPSO). El operador se enteró de un problema potencial asociado con la presencia de asfaltenos, cuando el campo fue sometido inicialmente a pruebas en el año 1993; el examen de las sartas de producción reveló la presencia de depósitos de asfaltenos de gran espesor a lo largo de 1,006 m [3,300 pies] de tubería de producción, comenzando a una profundidad de 1,981 m [6,500 pies] por debajo del fondo marino. El análisis de laboratorio de las muestras de fluidos indicó que la depositación de asfaltenos sólo podía ser controlada mediante

la inyección continua de dispersante de asfaltenos en el fondo del pozo. Se diseñó y puso en marcha el programa de tratamiento adecuado con los resultados deseados.

Una vez puesto en marcha un programa de tratamiento exitoso, el trabajo de laboratorio adicional sobre muestras recolectadas como parte de un programa de monitoreo, ayudó al operador a optimizar el dosaje de dispersante. Se generaron curvas de respuesta a la dosis para guiar los procedimientos de tratamiento de campo y lograr el mejor equilibrio económico entre el costo y el nivel de control de asfaltenos deseado. El análisis de las muestras de superficie demostró claramente que a medida que se incrementaba el dosaje, también lo hacía el volumen de asfalto estable disperso en el crudo. Esto indicó que había menos asfaltenos

35. Allenson SJ y Walsh MA: "A Novel Way to Treat Asphaltene Deposition Problems Found in Oil Production," artículo SPE 37286, presentado en el Simposio Internacional sobre Química de Campos Petroleros de la SPE, Houston, 18 al 21 de febrero de 1997.

36. Cenegy LM: "Survey of Successful World-Wide Asphaltene Inhibitor Treatments in Oil Production Fields," artículo SPE 71542, presentado en la Conferencia y Exhibición Técnica Anual de la SPE, Nueva Orleans, 30 de septiembre al 3 de octubre de 2001.

37. Cenegy, referencia 36.

disponibles para depositarse en el pozo (abajo). Se demostró que un nivel de tratamiento que optimizaba el costo y estabilizaba suficientemente los asfaltenos proveía un grado de protección cuya efectividad oscilaba entre 98% y 100%. Este nivel de tratamiento continuo ha permitido que los pozos operen durante varios años sin problemas de taponamiento.

### Remoción mecánica de los asfaltenos

En un campo situado en la porción septentrional del Estado Monagas, en el Oriente de Venezuela, una combinación de condiciones de composición y producción de petróleo crudo produjo la obstrucción severa de la línea de conducción con asfaltenos (derecha).<sup>38</sup> Durante el tratamiento de la línea de conducción, la producción de los pozos fue desviada provisoriamente a una unidad de prueba móvil, y el petróleo producido se transportó por camión.

Las pruebas de flujo determinaron que dos secciones de la línea de conducción, cuya longitud total era de 9,300 m [30,513 pies], se encontraban completamente obturadas. Se consideraron diversas opciones de limpieza, incluyendo la limpieza con chorro de agua a alta presión, la inyección de vapor y xileno, y el empleo de unidades de limpieza con taco o diablo. Todas estas opciones fueron eliminadas por razones técnicas, ambientales y económicas. La otra alternativa, el reemplazo de



^ Taponamiento extremo de una línea de conducción de superficie en un campo del Estado Monagas, en el Oriente de Venezuela. Un corte a través de una sección de la línea de conducción, muestra la gravedad del problema de taponamiento (inserto). La remoción de los asfaltenos hallados en la línea de conducción requirió una técnica que fuera aceptable desde el punto de vista del medio ambiente, efectiva desde el punto de vista de sus costos, y exitosa en la geometría compleja de la línea de conducción (derecha). (Adaptado de Torres et al, referencia 38.)

Deposición de asfaltenos	Condición del crudo
0 a 1%	Crudo fuertemente estabilizado; reducción de dosaje indicada
1 a 2%	Crudo bien estabilizado; tratamiento adecuado, sin indicación de cambio de dosaje
2 a 3.5%	Crudo no perfectamente estabilizado; pequeño incremento del dosaje indicado
> 3.5%	Crudo no estabilizado; dosaje insuficiente

^ Optimización del dosaje de dispersante de asfaltenos en el Mar Adriático. El volumen de la deposición de asfaltenos se redujo al incrementarse el dosaje de dispersante. No obstante, el sobretratamiento con dispersante incrementa el costo. La optimización requiere una solución de compromiso que admita una cantidad tolerable de deposición, a un costo razonable. Un nivel de tratamiento que admitía la deposición de sólo un 1% a un 2% del volumen de asfaltenos permitió que los pozos operaran varios años sin problemas de deposición de asfaltenos. (Adaptado de Cenegy, referencia 36.)

la línea de conducción, implicaría un costo de US\$ 1.4 millón e insumiría ocho meses.

Un equipo compuesto por especialistas de la compañía operadora y de Schlumberger determinó que el empleo de tubería flexible (CT) de 2 pulgadas podría desobstruir potencialmente la línea de conducción de 8 pulgadas de diámetro externo (OD). Una estructura inclinada de cabezal e inyector permitió la inyección de la CT en la línea de conducción posicionada horizontalmente. La tubería flexible ingresó en la línea de conducción desde cinco puntos de entrada diferentes. Se bombeó agua y un gel a base de agua para transportar los sólidos desalojados que se desprendían en cantidades masivas (próxima página, arriba). Mediante la utilización de CT, en lugar de otras opciones para limpiar la línea de conducción, el cliente ahorró US\$ 1 millón y pudo reanudar las operaciones de producción más rápido.

Los asfaltenos devueltos a la superficie no se parecían a los asfaltenos que precipitan típicamente en las pruebas de laboratorio. El análisis de los depósitos de sólidos orgánicos de otros

campos de la región demostró que los sólidos no están constituidos por asfalto puro sino que contienen grandes cantidades de otras fracciones. El fraccionamiento de ocho muestras de un campo del Norte de Monagas con la técnica SARA, arrojó un promedio de 16% de saturados, 15% de aromáticos, 25% de resinas y 44% de asfaltenos.<sup>39</sup>

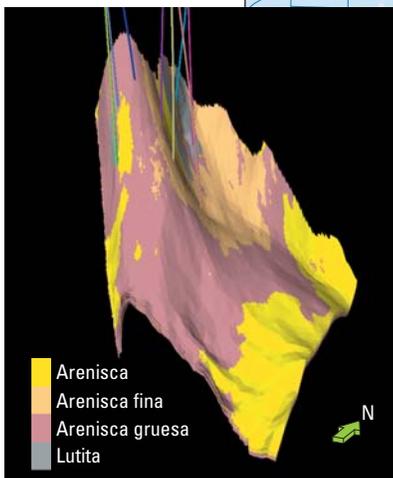
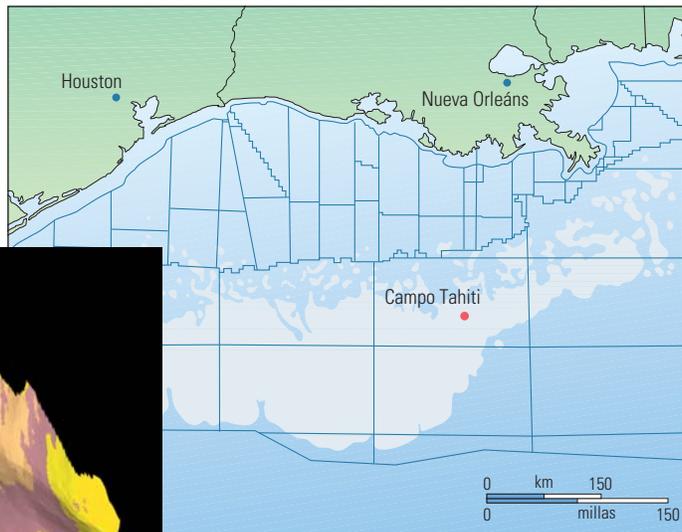
### Aprovechamiento de los asfaltenos

Es probable que quienes manipulan asfaltenos en el campo petrolero consideren que el único valor positivo de los asfaltenos en solución es que aún no hayan formado un depósito obstructivo. No obstante, los asfaltenos, como muchos otros componentes de los hidrocarburos, poseen el potencial para revelar características importantes acerca del fluido, la historia y la conectividad del yacimiento.

Chevron y Schlumberger utilizaron las propiedades ópticas de los asfaltenos para comprender la conectividad de los yacimientos en el Campo Tahiti, una estructura de aguas profundas del Golfo de México (próxima página, abajo). Las areniscas turbidíticas del Campo Tahiti fueron des-



^ Utilización de tubería flexible para desobstruir una línea de conducción horizontal de 8½ pulgadas de diámetro externo. La inclinación de la estructura cabezal-inyector permitió inyectar la CT en la línea de conducción taponada (*derecha*). El agua y el gel a base de agua, ayudaron a extraer los sólidos orgánicos (*inserto de la izquierda*). (Adaptado de Torres et al, referencia 38.)



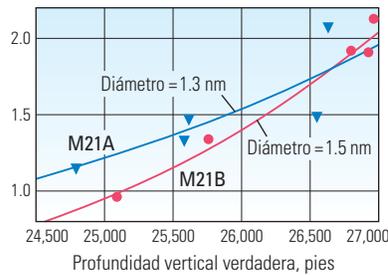
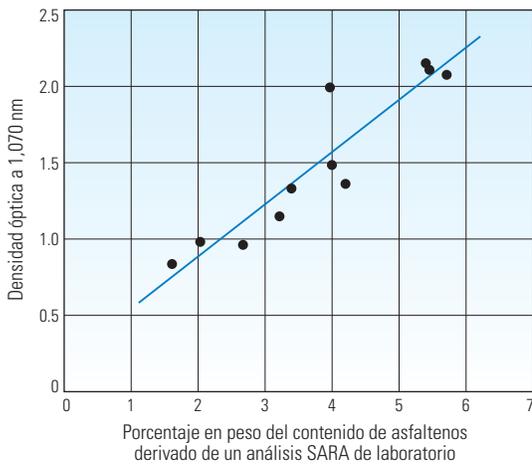
^ El Campo Tahiti, una estructura de aguas profundas del Golfo de México. Chevron perforó tres pozos principales, además de pozos subsidiarios para evaluar el alcance y la conectividad del yacimiento a lo largo de un intervalo de 3,000 pies. Un modelo creado con el software Petrel, que abarca desde la sísmica hasta la simulación, muestra las facies de arenisca y lutita superpuestas sobre la estructura del yacimiento superior (*inserto*).

cubiertas en el año 2002, en un tirante de agua (profundidad del lecho marino) de 1,219 m [4,000 pies], a profundidades verticales verdaderas comprendidas entre 7,315 y 8,230 m [24,000 y 27,000 pies].<sup>40</sup> Las capas prospectivas exhiben una inclinación pronunciada generada por la tectónica de placas. Un pozo de evaluación penetró más de 304 m [1,000 pies] netos de zona productiva de 600 mD. Está previsto que el desarrollo del campo cueste US\$ 3,500 millones.<sup>41</sup>

El costo de cualquier desarrollo depende del número de pozos requeridos para una recuperación óptima, lo que a su vez depende del número de compartimentos del yacimiento. Para controlar la compartimentalización del yacimiento, Chevron efectuó el análisis de fluidos de fondo de pozo (DFA), el cual facilita la evaluación de las propiedades de los fluidos en tiempo real. El análisis de los fluidos de fondo de pozo ayuda a identificar la compartimentalización mediante la utilización de las respuestas de las propiedades de los fluidos para determinar si están en comunicación.<sup>42</sup>

Tres pozos, cada uno con un pozo de re-entrada como mínimo, intersectaban los yacimientos principales del Campo Tahiti en diferentes profundidades. Utilizando las herramientas de espectroscopía óptica operadas con cable, se recolectaron muestras de fluidos y se analizó la densidad óptica (OD) en el fondo del pozo en numerosas profundidades que abarcaban un intervalo de 914 m [3,000 pies]. Las mediciones

38. Torres CA, Treint F, Alonso C, Milne A y Lecomte A: "Asphaltenes Pipeline Cleanout: A Horizontal Challenge for Coiled Tubing," artículo SPE 93272, presentado en la Conferencia y Exhibición sobre Tubería Flexible de las SPE/ICoTA, The Woodlands, Texas, 12 al 13 de abril de 2005.
39. Del Carmen García M, Henríquez M y Orta J: "Asphaltene Deposition Prediction and Control in a Venezuelan North Monagas Oil Field," artículo SPE 80262, presentado en el Simposio Internacional sobre Química de Campos Petroleros de la SPE, Houston, 5 al 7 de febrero de 2003.
40. Carreras PE, Turner SE y Wilkinson GT: "Tahiti: Development Strategy Assessment Using Design of Experiments and Response Surface Methods," artículo SPE 100656, presentado en la Reunión Mixta de la Sección Regional Oeste de la SPE/ la Sección Pacífico de la AAPG/la Sección Cordillerana de la GSA, Anchorage, 8 al 10 de mayo de 2006.
41. Baskin B: "Chevron Bets Big on Gulf Output," *The Wall Street Journal Online*, 27 de junio de 2007, página B5C, <http://online.wsj.com/article/SB118291402301349620.html?mod=bolcrnews> (Se accedió el 2 de julio de 2007).
42. Elshahawi H, Hashem M, Mullins OC y Fujisawa G: "The Missing Link—Identification of Reservoir Compartmentalization Through Downhole Fluid Analysis," artículo SPE 94709, presentado en la Conferencia y Exhibición Técnica Anual de la SPE, Dallas, 9 al 12 de octubre de 2005.



▲ Variación de la densidad óptica (OD) de fondo de pozo con la profundidad en el Campo Tahiti. La comparación de la OD de fondo de pozo con los resultados del análisis de fraccionamiento SARA de laboratorio produce una relación lineal entre la OD y el contenido de asfaltenos (izquierda). Las mediciones de la densidad óptica en las dos areniscas principales, M21A (azul) y M21B (rojo), muestran un claro incremento de la OD con la profundidad (derecha). Además, las densidades ópticas medidas, que se relacionan con las concentraciones de asfaltenos, son consistentes con las soluciones que contienen partículas de asfaltenos con diámetros de 1.3 nm y 1.5 nm en M21A y M21B, respectivamente. (Adaptado de Mullins et al, referencia 11.)

de la OD de alta calidad indicaron la existencia de un cambio significativo en la coloración de los hidrocarburos con la profundidad, lo que implica una variación importante del contenido de asfaltenos (arriba). La evaluación de laboratorio, efectuada mediante la técnica de fraccionamiento SARA, reveló incrementos del contenido de asfaltenos de 1.6% en peso en el tope del yacimiento, a casi 6% en la base. La relación lineal existente entre la OD y el contenido de asfaltenos fraccionado con la técnica SARA demostró que la variación del contenido de asfaltenos es la causa principal de la variación de la OD.

La mejor explicación para la gradación continua del contenido de asfaltenos es la existencia

de un compartimiento de fluidos, unitario y continuo, cuyos asfaltenos han alcanzado una condición de equilibrio a lo largo del tiempo geológico.<sup>43</sup> Este alto grado de conectividad del yacimiento fue una buena noticia para la compañía operadora, porque serán necesarios menos pozos para desarrollar esta porción del campo.

Las mediciones de la OD permitieron a los especialistas en yacimientos incorporar las propiedades de los fluidos en un modelo geológico existente a lo largo de una vasta porción del campo.<sup>44</sup> El modelo resultante se utilizó para predecir las propiedades de los fluidos, incluyendo el contenido de asfaltenos en un pozo perforado subsiguientemente. Las propiedades

medidas se ajustaron a las predicciones, confirmando tanto el modelo de fluidos como la continuidad del yacimiento. El contenido de asfaltenos observado en el pozo nuevo coincidió en general con el gradiente grande, observado en otros pozos.

Un resultado sorprendente del análisis ulterior de los fluidos del Campo Tahiti es que el contenido de resinas parece no estar relacionado con el contenido de asfaltenos (próxima página). El contenido de asfaltenos indicado por las mediciones de la OD se incrementa en más del 100%, mientras que el contenido de resinas aumenta sólo en un 8% desde el tope hasta la base del yacimiento. Este hallazgo contradice un postulado inveterado y muy generalizado según el cual las resinas están asociadas con los asfaltenos y son necesarias para que los asfaltenos sean estables en petróleo crudo.<sup>45</sup> Algunos químicos especialistas en asfaltenos han cuestionado este postulado, sabiendo que los asfaltenos pueden mantenerse estables en tolueno sin resinas.<sup>46</sup> La determinación del rol que poseen las resinas en la estabilidad de los asfaltenos, si lo hubiere, puede ayudar a los químicos a desarrollar mejores métodos para prevenir y remediar los problemas asociados con la presencia de asfaltenos.

#### Más trabajo en relación con los asfaltenos

Los asfaltenos son conocidos por los problemas que ocasionan como depósitos de sólidos que obstruyen el flujo en el sistema de producción. No obstante, los asfaltenos también plantean otros desafíos para el flujo de fluidos: no sólo incrementan la viscosidad y la densidad de los fluidos sino que estabilizan las emulsiones agua-petróleo.<sup>47</sup> Las emulsiones se forman cuando el petróleo y el agua se mezclan bajo condiciones de agitación.

43. Mullins OC, Betancourt SS, Cribbs ME, Creek JL, Dubost FX, Andrews AB y Venkataraman L: "Asphaltene Gravitational Gradient in a Deepwater Reservoir as Determined by Downhole Fluid Analysis," artículo SPE 106375, presentado en el Simposio Internacional sobre Química de Campos Petroleros de la SPE, Houston, 28 de febrero al 2 de marzo de 2007.

Mullins et al, referencia 11.

44. Betancourt SS, Dubost FX, Mullins OC, Cribbs ME, Creek JL y Mathews SG: "Predicting Downhole Fluid Analysis Logs to Investigate Reservoir Connectivity," artículo IPTC-11488-PP, presentado en la Conferencia Internacional sobre Tecnología del Petróleo, Dubai, Emiratos Árabes Unidos, 4 al 6 de diciembre de 2007.

45. Si bien el origen de esta creencia no está bien documentado, muchos libros y artículos formulan este supuesto.

46. Cimino R, Corra S, Del Bianco A, Lockhart TP: "Solubility and Phase Behavior of Asphaltenes in Hydrocarbon Media," en Mullins et al, referencia 2: 97-103.

Buckley JS, Wang J y Cree JL: "Solubility of the Least-Soluble Asphaltenes," en Mullins et al, referencia 2: 401-437.

47. Auflem IH: "Influence of Asphaltene Aggregation and Pressure on Crude Oil Emulsion Stability," Doktor Ingeniør Thesis, Universidad Noruega de Ciencia y Tecnología, Trondheim, junio de 2002.

48. Kovscek AR, Wong H y Radke CJ: "A Pore-Level Scenario for the Development of Mixed Wettability in Oil Reservoirs," *American Institute of Chemical Engineers Journal* 39, no. 6 (Junio de 1993): 1072-1085. Yang and Czarnecki, referencia 12.

49. "Molecular Management," [http://www.exxon.mobil.com/scitech/leaders/capabilities/mn\\_downstream\\_molecular.html](http://www.exxon.mobil.com/scitech/leaders/capabilities/mn_downstream_molecular.html) (Se accedió el 30 de julio de 2007).

Saeger RB, Quann RJ y Kennedy CR: "Compositional Modeling of Refinery Streams and Processes," presentado en la 232da Reunión Nacional de la Sociedad Química Americana, San Francisco, 10 al 14 de septiembre de 2006.

50. Rodgers and Marshall, referencia 4.

Normalmente, la mezcla es más viscosa que sus componentes y fluye con menos facilidad. La separación del agua emulsionada y el petróleo es difícil y requiere algo más que los métodos gravitacionales utilizados en la mayoría de los separadores. Una mejor comprensión del efecto de los asfaltenos puede ser la clave para prevenir la formación de emulsiones o atemperar las consecuencias perjudiciales de estas mezclas.

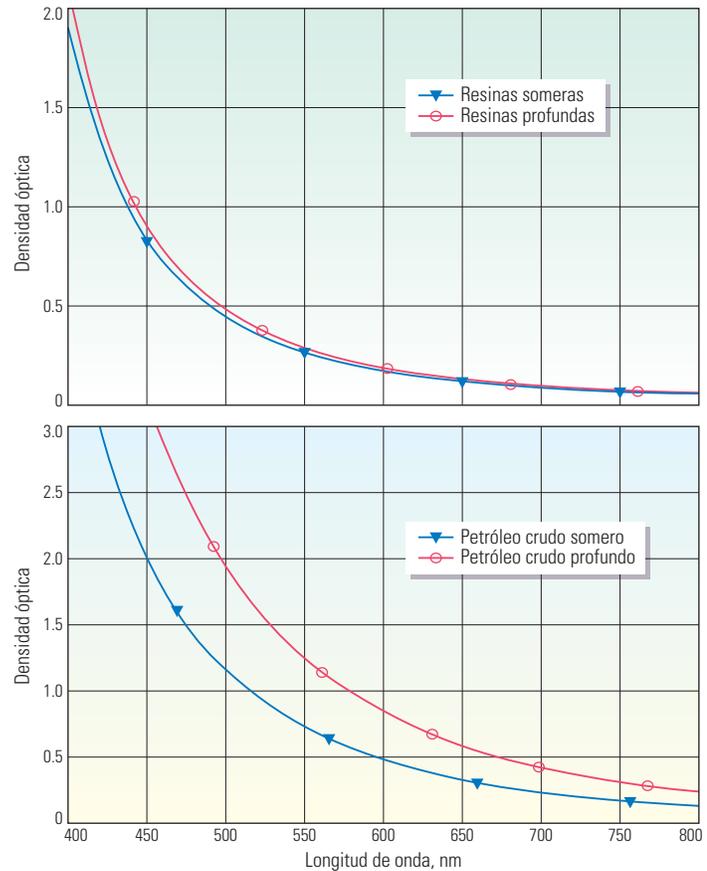
Los asfaltenos son además un factor importante para la determinación de la mojabilidad de las formaciones (véase “Los fundamentos de la mojabilidad,” *página 48*). Pueden producirse cambios en la mojabilidad aun cuando cantidades minúsculas de asfaltenos se adsorben en los granos de las formaciones. En ciertos modelos de mojabilidad se requiere la presencia de asfalto en la fase petróleo para la creación de condiciones en las que el petróleo es la fase mojante.<sup>48</sup>

Los asfaltenos poseen el potencial para descarrilar las actividades del sector petrolero de exploración y producción y también pueden causar perturbaciones en el sector de industrialización del petróleo, tales como su adhesión a las superficies candentes de las refinерías. (Para obtener más información sobre refinación, consulte “Revisión de las operaciones de refinación: Una mirada por detrás del cerco,” *página 16*). Una caracterización más integral de los asfaltenos y sus propiedades constituye una prioridad para los refinadores, quienes esperan utilizar las características moleculares de los asfaltenos y otros componentes de los hidrocarburos en los modelos composicionales predictivos para los procesos de refinación y mezcla.<sup>49</sup>

Los hidrocarburos se encuentran entre los fluidos más complejos de la Tierra. Una sola muestra de petróleo pesado puede contener más de 20,000 sustancias químicas. El alto poder de resolución y la precisión de las nuevas mediciones, tales como el método avanzado de espectrometría de masa, permiten la identificación de miles de especies de muestras de petróleo.

El camino que aún debe recorrer la ciencia de los asfaltenos se basa en esas técnicas para entender mejor la estructura y la función de estos complicados compuestos. El estado actual de la caracterización de los asfaltenos y los petróleos crudos se ha vinculado con una etapa de la evolución de la ciencia de las proteínas; las proteínas fueron clasificadas originalmente por

la solubilidad, pero ahora, a través de la ciencia de la proteómica, se comprende la estructura fundamental de sus aminoácidos. De un modo similar, se ha acuñado el término “petroleómica” para el estudio de la estructura de los hidrocarburos.<sup>50</sup> Llegará el momento en que el petróleo crudo será caracterizado por todos sus componentes químicos. —LS



^ Respuestas ópticas de las resinas y los asfaltenos, provenientes de muestras someras y profundas de petróleo crudo del Campo Tahiti. En los petróleos originales (*extremo inferior*), donde el color es dominado por los asfaltenos, la muestra profunda de petróleo (rojo) posee valores de OD que duplican a los de la muestra somera (azul), lo que indica un gran incremento del contenido de asfaltenos con la profundidad. Después de remover los asfaltenos mediante floculación y precipitación, la densidad óptica remanente puede ser atribuida a las resinas. El contenido de resinas (*extremo superior*) exhibe poca variación con la profundidad en el yacimiento. (Adaptado de Mullins et al, referencia 11.)