

Predicción de la Estabilidad de los Asfaltenos Mediante la Utilización del Análisis SARA para Petróleos Puros. Stability Prediction for Asphaltenes Using SARA Analysis for Pure Petroleum.

Jairo Antonio Sepúlveda Gaona¹, Juan Pablo Bonilla Manrique² y Yamileth Medina Majé³

Resumen

Esta investigación se basa en el análisis de los parámetros fisicoquímicos del fraccionamiento SARA, para desarrollar una herramienta (STABILITY CROSS PLOT) que permita caracterizar los crudos con respecto a su estabilidad. Actualmente existen dos métodos conocidos para el mismo propósito; el Índice de Inestabilidad Coloidal y el Stankiewicz Plot, sin embargo, este estudio demuestra que para una acertada determinación de la estabilidad es necesario tener en cuenta no sólo los parámetros fisicoquímicos del fraccionamiento SARA de estos métodos, sino también las relaciones entre ellos. El método STABILITY CROSS-PLOT, se ha desarrollado con base en el comportamiento de diferentes crudos, con y sin problemas de precipitación de asfaltenos y un previo análisis cualitativo cuantitativo de las fracciones de saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos y las relaciones entre estas, generando cuatro gráficos que en conjunto determinarán la estabilidad de cualquier muestra de petróleo crudo cuyo análisis SARA sea conocido previamente, con un grado de confiabilidad mayor al de los métodos preexistentes.

Palabras Clave: STABILITY CROSS-PLOT; Asfaltenos; Análisis SARA; Estabilidad de Asfaltenos.

Abstract

This research is based on the analysis of physicochemical parameters SARA fractionation, to develop a tool (STABILITY CROSS PLOT) able to characterize the crude with respect to its stability. There are currently two known methods for the same purpose, the Colloidal Instability Index and Stankiewicz Plot, however, this study shows that for an accurate determination of stability is necessary to take into account not only the physicochemical parameters of these methods SARA fractionation but also their relationships. STABILITY CROSS PLOT method has been developed based on research on oil performance with or without asphaltenes precipitation and a previous qualitative and quantitative analysis of saturated fractions, aromatic, resins and asphaltenes and the relation among them creating 4 graphics which altogether will show oil stability of any oil random sample which previous SARA analysis will be known in advance with a higher reliability comparing to the current methods.

Key Words: STABILITY CROSS-PLOT; Asphaltene; SARA Analysis; Stability of Asphaltene.

¹ Ingeniero de Petróleos, M.Sc., profesor Universidad Surcolombiana, Neiva-Huila
jsepulve@usco.edu.co ² Ingeniero de Petróleos. Universidad Surcolombiana, Neiva-
Huila jbmanrique@hotmail.com

³ Ingeniera de Petróleos. Universidad Surcolombiana, Neiva-Huila yamileth.molina@hotmail.com

1. Introducción

A pesar de la diversidad de criterios que se adoptan al definir los asfaltenos, se ha llegado a un consenso al catalogarlos como la fracción de crudo soluble en tolueno (ó benceno) e insoluble en un exceso de n-alcano (pentano o heptano). Los asfaltenos por ser los componentes más pesados del petróleo, bajo ciertas condiciones desfavorables de presión, temperatura, composición química y tasa de corte, se precipitan afectando de manera negativa la recuperación de petróleo. La depositación de asfaltenos puede ocurrir una vez que se haya generado su floculación en el crudo; la despresurización del petróleo se ha reconocido como la principal causa de la floculación de asfaltenos y en segundo lugar los solventes como gas natural y CO₂, usados para desplazar aceite en métodos de recobro mejorado donde se alteran la composición y el pH del crudo. Otras causas incluyen el agotamiento primario, los tratamientos de acidificación y la producción simultánea de fluidos incompatibles entre sí. (Galeana, 2004)

Los depósitos de asfaltenos se acumulan entre los poros obstruyendo el paso de los fluidos y alteran propiedades como la porosidad y permeabilidad, la humectabilidad de la roca también se modifica cuando los asfaltenos se adhieren en su superficie mineral y se cambia su preferencia a ser humectada por el agua; también la precipitación de asfaltenos causa un incremento en la viscosidad del crudo por formación de emulsiones entre el agua y petróleo. El mencionado conjunto de fenómenos se conoce como daño de formación por depositación de asfaltenos, (Amín, 2005) pero más allá de los problemas en el medio poroso del yacimiento, estas partículas también se adhieren a las bombas, tubería de producción, cabezales de pozos, válvulas, líneas de flujo, facilidades de superficie y líneas de transporte afectando de esta manera todo el proceso de producción de hidrocarburos. (Leontaritis, 1990)

El análisis SARA, es una herramienta importante en cuanto a la caracterización de las fracciones más pesadas del crudo; se basa en la diferencia de solubilidad, polaridad y peso molecular de los constituyentes presentes en el petróleo y de esta manera nos suministra el contenido de las fracciones Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos de una muestra. (Garreto, 2009) El análisis SARA y la relación entre sus fracciones fueron utilizados para establecer una analogía que predice con un grado de exactitud muy alto la estabilidad de los asfaltenos en el crudo.

La predicción temprana de la estabilidad de asfaltenos en el crudo mediante la utilización del análisis SARA no requiere otras pruebas de laboratorio como el índice de precipitación o el índice de inestabilidad coloidal y a partir de ella se pueden tomar decisiones concretas en cuanto a la implementación de métodos de prevención y manejo apropiados que inhiban la precipitación de estas partículas y reduzcan las múltiples dificultades que se presentan en los diferentes procesos.

2. Metodología

2.1 Predicción de la estabilidad de los asfaltenos basados en parámetros físico-químicos

Con base en el análisis SARA de 55 muestras de petróleos puros que difieren en gran medida en su composición y cuyos datos provienen de campos de Brasil, Colombia y Venezuela., se desarrolló un estudio sistemático que utiliza las fracciones de Saturados (S), Aromáticos (Ar), Resinas (R) y Asfaltenos (A), la relación entre estos parámetros físico-químicos y la comparación con los métodos actuales: el Índice de Inestabilidad Coloidal (CII) y el Stankiewicz Plot. (Stankiewicz, 2002)

2.1.1 Muestras de Petróleo, Análisis SARA y relación entre los parámetros fisicoquímicos.

79 muestras de petróleos puros, con y sin problemas de asfaltenos, demostrados a través de la experiencia operacional fueron utilizados para el desarrollo de este método (Bonilla, Medina); 10 de ellos corresponden a crudos Brasileños, cuyo IP fue determinado a partir de tres técnicas experimentales: microscopio óptico, viscosidad cinemática y espectroscopía de impedancia; 11 muestras de crudos venezolanos donde el IP se obtuvo usando la técnica de refractómetro de fibra óptica, 24 muestras pertenecen a crudos colombianos y 34 muestras restantes de crudos Mexicanos. La diversidad en cada una de las propiedades es importante en este estudio para tener una buena representatividad de los resultados.

La tabla 1 muestra el fraccionamiento SARA y las relaciones [R/A], [S/Ar], [S/A], [Ar/A], [Ar/(S*A)], [(R/A)/(S/Ar)], [R*(Ar/S)] y [(S*Ar)/A] para las muestras de petróleos brasileños.

Tabla 1. Fraccionamiento SARA y relación entre los parámetros físico-químicos.

M	S	Ar	R	A	R/A	S/Ar	S/A	Ar/A	Ar/(S*A)	(R/A)/(S/Ar)	R*(Ar/S)	(S*Ar)/A
P1	91.0	6.1	2.8	0.1	27.8	14.9	910.4	60.9	0.0	1.9	0.2	5544.3
P2	85.2	8.4	5.8	0.6	9.3	10.2	137.4	13.5	0.1	0.9	0.6	1153.1
P3	84.7	9.1	5.7	0.6	9.1	9.3	136.5	14.6	0.1	1.0	0.6	1237.0
P4	79.8	7.7	10.2	2.3	4.4	10.3	34.9	3.4	0.2	0.4	1.0	269.1
P5	81.6	10.3	7.2	0.9	7.9	7.9	89.6	11.4	0.1	1.0	0.9	926.0
P6	85.3	9.2	4.4	1.1	4.1	9.2	79.0	8.6	0.1	0.4	0.5	729.8
P7	84.3	11.0	4.7	0.5	9.4	7.7	168.6	22.0	0.1	1.2	0.6	1854.6
P8	92.3	3.9	3.7	0.1	52.4	23.6	1319.1	56.0	0.0	2.2	0.2	5171.0
P9	92.2	4.4	3.1	0.4	8.8	21.1	263.4	12.5	0.0	0.4	0.1	1151.2
P10	77.2	16.1	5.8	0.9	6.3	4.8	83.0	17.3	0.2	1.3	1.2	1332.2

Mediante el análisis del comportamiento de las fracciones y sus relaciones y teniendo en cuenta las más recientes existencias literarias, (Buckley, 2007) se pudieron establecer tendencias en cuanto a la estabilidad. Así, a mayor cantidad de saturados, la muestra tiende a ser inestable, de igual manera sucede con la fracción de asfaltenos y la relación (Ar/(S*A)); por consiguiente los parámetros fisicoquímicos restantes se comportan de manera inversa.

2.2 Análisis Cualitativo- Cuantitativo

Con objeto de tener una mejor apreciación se realizó un análisis cualitativo y cuantitativo con las relaciones descritas anteriormente que mostraron tendencias representativas para la determinación de la estabilidad de los asfaltenos: [R/A], [S/A], [Ar/A], [(R*Ar)/(S*A)], [(S*Ar)/A] y [Ar/(S*A)]. De esta manera, cada relación se dividió en tres zonas, a cada una de las cuales se les asignó un valor específico. Así, a la zona mayor, que indica la parte estable se le asignó un valor numérico de 10, a la segunda zona que representa la parte meta-stable o incierta, un valor de 5 y a la tercera zona un valor de 1 indicando inestabilidad. Para la relación [Ar (S*A)], dado que su comportamiento difiere de los anteriores, se asignó a la zona baja el valor de 10, a la zona media un valor de 5, y a la zona alta un valor de 1. La figura 1 muestra el análisis cualitativo cuantitativo para la relación [R/A].

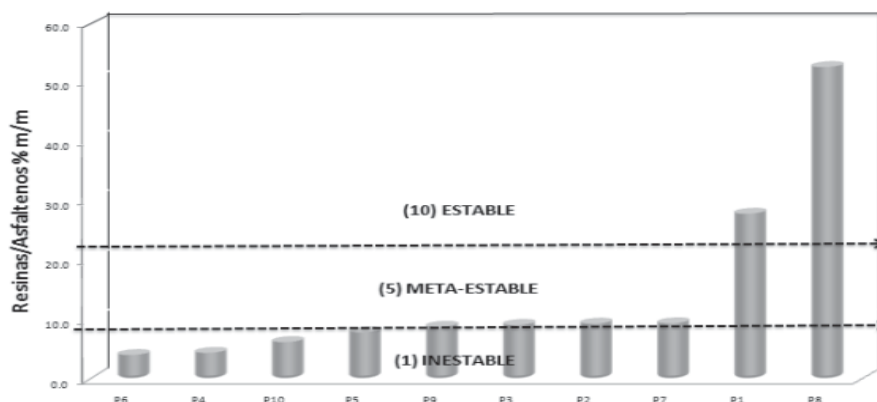


Figura 1. Resinas/Asfaltenos para crudos Brasileños.

Siguiendo este procedimiento en todas de las relaciones se hizo la sumatoria respectiva para cada una de las muestras de petróleo y se llegó a la determinación de los rangos de estabilidad mostrados en la tabla 2.

Tabla 2. Rangos de estabilidad obtenidos a partir del análisis Cualitativo-Cuantitativo.

Sumatoria	Estado
> 30	ESTABLE
< 15	INESTABLE
$15 \leq \Sigma T \leq 30$	META-STABLE

De esta manera se caracterizaron las 55 muestras determinando que las muestras P1, P8, V8 y V10 se encuentran en estado estable, las muestras P7, P10, V1, V3, V4, V5, V11, HH13, HH6 y PSH, se encuentran en estado meta estable y las muestras restantes en estado inestable.

2.3 Stability Cross – Plot (SCP)

Se construyeron una serie de gráficas con base en el análisis físico-químico y el método cualitativo y cuantitativo descritos anteriormente; con la ayuda del software STAT GRAPHIC se determinaron los límites de las regiones estables e inestables. Inicialmente se graficó la relación [Aromáticos/Asfaltenos]

Vs. [(Resinas*Aromáticos)/ (Saturados*Asfaltenos)], y se escogió la mejor tendencia, como se muestra en las figuras 2 y 3.

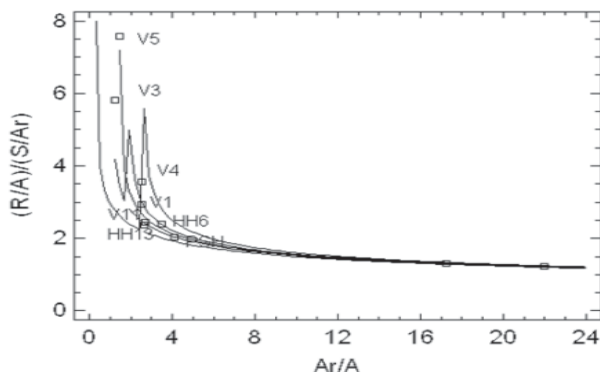


Figura 2. Transformaciones de potencia.

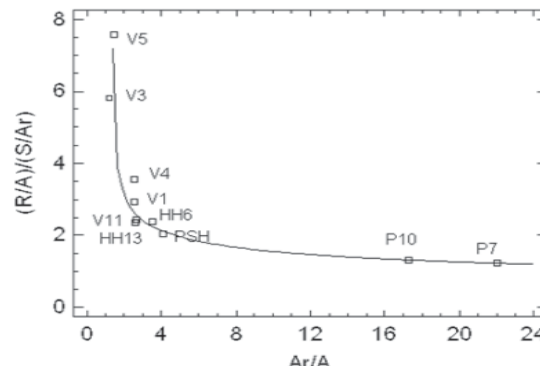


Figura 3. Tendencia representativa.

La ecuación del modelo ajustado, que en adelante se llamará SCP 1, mostrado como una línea sólida, es:

$$y^{-1} = 1.2450724 + \frac{-1.3302319}{x^{0.5}} \quad \text{Ecuación 1. SCP 1.}$$

Donde,

$$Y = (R \cdot A) / (S \cdot Ar)$$

$$X = Ar/A$$

Usando el mismo procedimiento se construyeron las curvas [(Resinas/Asfaltenos) / (Saturados/Aromáticos)] Vs [Resinas/Asfaltenos] (SCP 2), [Saturados/Aromáticos] Vs [Resinas/Asfaltenos] (SCP 3) y [(Resinas/Asfaltenos) / (Saturados/Aromáticos)] Vs [Aromáticos/(Saturados*Asfaltenos)] (SCP 4); relaciones igualmente demostrativas que constituyen el método Stability Cross Plot (SCP); es decir, es necesario ver el comportamiento de cada una de las muestras en las cuatro (4) gráficas para así obtener un único resultado que caracterice el estado de los asfaltenos

Presentes (Bonilla, Medina). El SCP es aplicable a crudos de cualquier lugar del mundo cuyo análisis SARA sea conocido previamente, para una determinación precisa de la estabilidad de los asfaltenos.

3. Resultados

3.1.1 Determinación de la Estabilidad de los Asfaltenos para Petróleos Puros Usando el SCP

Los análisis SARA para las 55 muestras de crudos fueron ploteadas en las gráficas SCP 1, SCP 2, SCP 3 y SCP 4, tal como se observa en las figuras 4, 5, 6 y 7. De igual manera se realizó el procedimiento correspondiente a los métodos Índice de Inestabilidad Coloidal (figura 8) y Stankiewicz Plot (Figura 9) con el objetivo de establecer una comparación entre los resultados obtenidos.

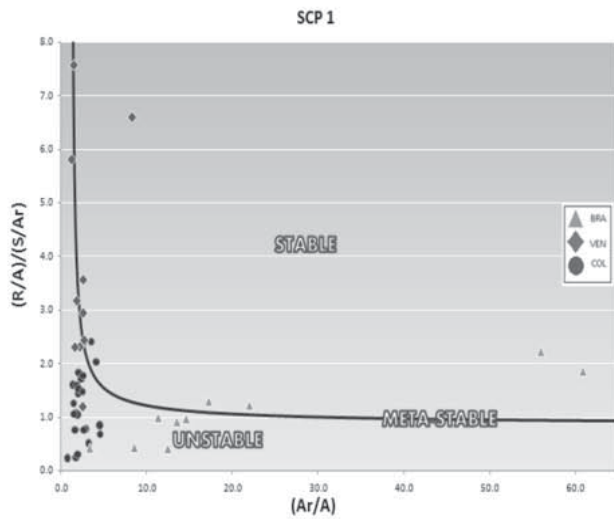


Figura 4. SCP 1.

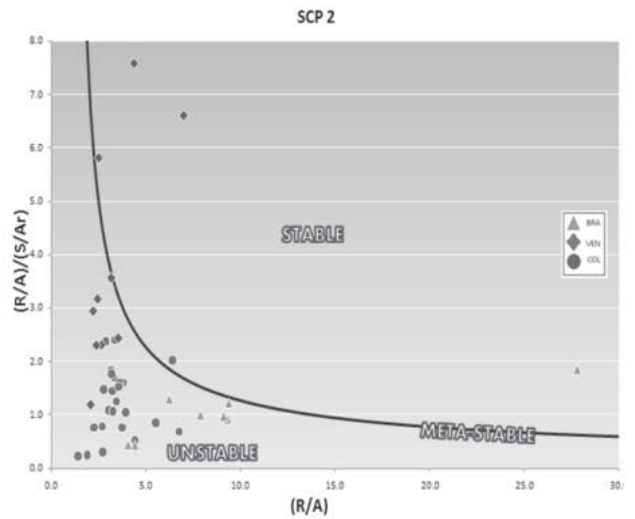


Figura 5. SCP 2.

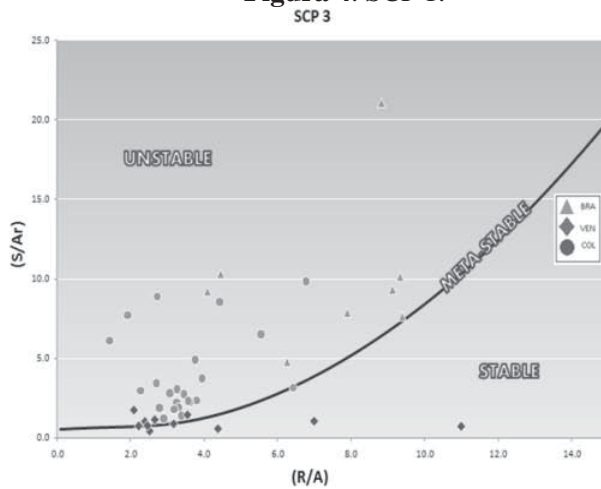


Figura 6. SCP 3.

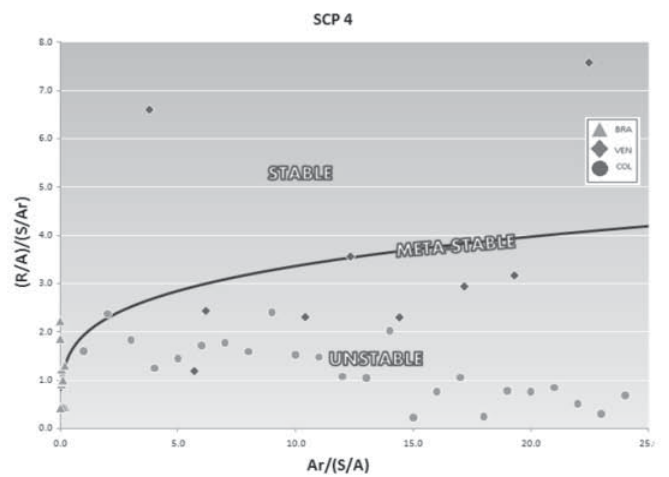


Figura 7. SCP 4.

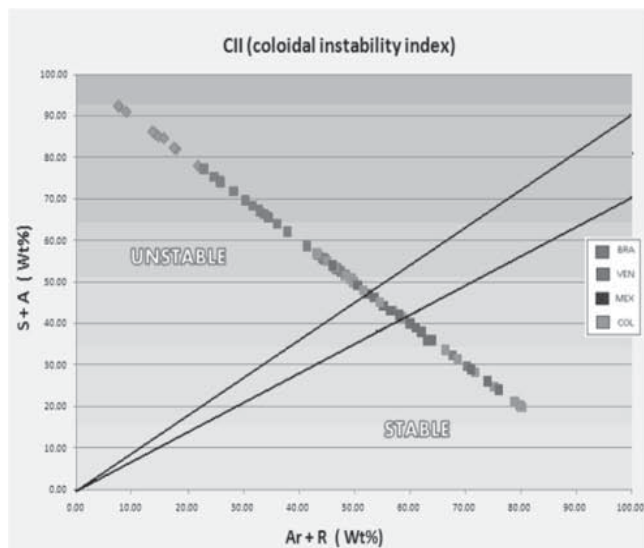


Figura 8. CII.

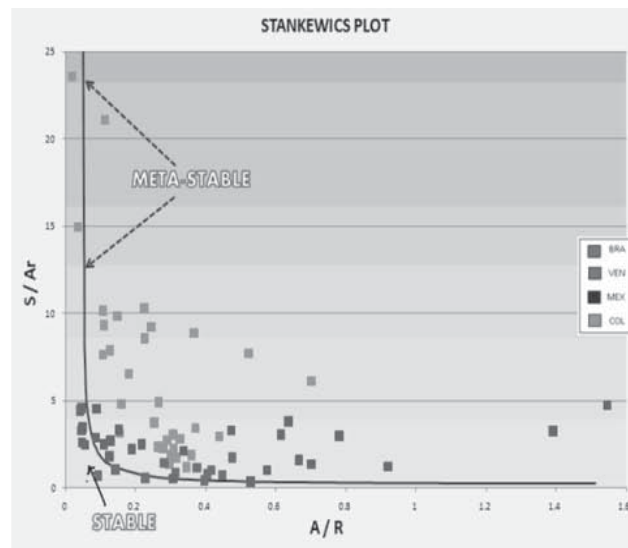


Figura 9. STK P.

3.2 Comparación con otros métodos para determinar la estabilidad de los asfaltenos

Los resultados obtenidos en el SCP se compararon con el análisis cualitativo-cuantitativo, el CII (Coloidal Instability Index) (Asomaning, 2000) y el Stankiewicz Plot (Stankiewicz, 2002). De esta forma verificamos la eficacia del método propuesto en este estudio (Sepúlveda, 2010). Una muestra de los resultados obtenidos por los métodos mencionados son presentados en la tabla 3.

Tabla 3. Comparación de Métodos.

Muestra	ACC	SCP	CII	STANKIEWICZ PLOT	Prom
P1	ESTABLE	ESTABLE	INESTABLE	ESTABLE	ESTABLE
P2	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE
P3	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE
P4	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE
P5	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE
P6	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE
P7	M-ESTABLE	M-ESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	M ESTABLE
P8	ESTABLE	ESTABLE	INESTABLE	ESTABLE	ESTABLE
P9	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE
P10	M-ESTABLE	M-ESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	M ESTABLE

Se realizó la comparación entre las determinaciones realizadas por todos los métodos y se determinó un estado promedio para ser usado como dato teórico y de esta manera evaluar la eficacia del método propuesto. Se observó que de las muestras de crudo analizadas con el STABILITY CROSS PLOT, tan sólo 7 obtuvieron resultados diferentes al dato teórico; lo que representa un porcentaje del 92% de confiabilidad para las muestras analizadas.

De igual manera para el método CII, se hizo la comparación obteniendo 22 resultados diferentes, que corresponden a un porcentaje de confiabilidad del 72% y finalmente para el Stankiewicz Plot se obtuvieron 11 resultados diferentes al promedio, con un porcentaje de confiabilidad del método del 86% (tabla 4).

Tabla 4. Porcentaje de confiabilidad de cada uno de los métodos

Método	Muestras	% de confiabilidad
SCP	79	92
STANKIEWICZ	79	86
CII	79	72

Dados estos porcentajes es evidente que el SCP, es el método más eficaz a la hora de caracterizar muestras de petróleos en cuanto a su estabilidad. Fácilmente se puede observar que se minimiza el error de la gráfica de Stankiewicz (Stankiewicz, 2002), donde muchas de las muestras que corresponden a la zona de estabilidad se sitúan en la zona inestable o meta-stable, esto debido a que se utilizan cuatro gráficas que relacionan la mayor cantidad de parámetros y relaciones entre estos del análisis SARA. El método CII se aleja mucho de una caracterización apropiada respecto a la estabilidad de los asfaltenos en el petróleo, ya que dista mucho de los resultados obtenidos con los otros métodos presentados en este estudio.

4. Conclusiones

Se determinó que el inicio de la precipitación no es totalmente representativo para la estabilidad de los asfaltenos en el crudo, ya que difiere dependiendo del solvente y del método utilizado para su determinación. De aquí la importancia de relacionar los parámetros del análisis SARA. Todos los parámetros evaluados (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos) indican que la estabilidad de los asfaltenos en los petróleos es un fenómeno que depende de una relación entre estos parámetros y no puede ser asociado a uno de ellos exclusivamente.

Las gráficas [(Resinas/Asfaltenos) / (Saturados /Aromáticos)] Vs (Aromáticos/Asfaltenos), [(Resinas/Asfaltenos) / (Saturados /Aromáticos)] Vs (Resinas/Asfaltenos), (Saturados/Aromáticos)] Vs (Resinas/Asfaltenos), [(Resinas/Asfaltenos) / (Saturados /Aromáticos)] Vs (Aromáticos/Saturados*Asfaltenos) pueden ser usadas para la determinación de la estabilidad de los asfaltenos para cualquier clase de petróleo.

Métodos como el CII (Coloidal Instability Index) y Stankiewicz Plot que en la actualidad se usan para determinar la estabilidad de los asfaltenos demostraron tener muchos problemas ya que solo se basan en una o dos relaciones de los parámetros SARA, y presentan incertidumbre en las escalas de las ordenadas, de esta manera se verifica la eficacia del método propuesto en este proyecto ya que se basa en el estudio de 6 relaciones, lo que indicaría que es la única forma aceptable de concluir una estabilidad de los asfaltenos en los petróleos.

El STABILITY CROSS PLOT presenta un grado de confiabilidad del 92% en la determinación de la estabilidad de los asfaltenos en petróleos puros, mediante un método sencillo que puede ser puesto en práctica para petróleos livianos, medianos y pesados, de cualquier lugar del mundo, cuyo análisis SARA sea conocido previamente.

5. Referencias Bibliográficas

1. Amin, A., Riding, M., Shepler, R., Smedstad, E. y Ratulowsky, J. 2005. Desarrollo Submarino desde el Espacio Poroso hasta el Proceso, *Oilfield Review* 17, no. 1, Verano de 2005. p. 4–19.
2. Asomaning, S., and Watkinson, A. P. Petroleum Stability and Heteroatom Species Effects in Fouling of Heat Exchangers by Asphaltenes. *Heat Transfer Eng.* 21, 2000. p. 10-16.
3. Bonilla, J.P. and Medina, Y. Determinación de la Estabilidad de los Asfaltenos en el Crudo Mediante la Utilización del Análisis SARA para Petróleos Puros. Tesis de Pregrado. Universidad Surcolombiana. Neiva, 2010. 53-112.
4. Buckley, J.S., Wang, J.X., and Creek, J.L. Solubility of the Least Soluble Asphaltenes,” Chapter 16 in *Asphaltenes, Heavy Oils and Petroleomics*, O. Mullins, E. Sheu A. Hammami, and A. Marshall, eds., Springer: 2007; p. 401-437.

5. Garreto Evangelista, M. D. S, 2006. Determinação de Início de Precipitação dos asfaltenos em petróleos Brasileiros e implicações na estabilidade de misturas de petróleos. Tese de Pós-Graduação. Universidade Federal do Maranhão, São Luis.

6. Leontaritis, K.J., 1990. Asphaltene Deposition: A Comprehensive Description of Problem manifestations and Modeling Approaches. Society of Petroleum Engineers (SPE). 88-92.

5. Lira-Galeana, C, and Hammami, A. In: T.F. Yen and G. Chilingarian (eds.), 2004. Asphaltenes and Asphalts. Elsevier Science Publishers, Amsterdam. Chap. 21.

6. Stankiewicz, A.B., Flannery, M.D., Fuex, N.Q., Broze, G., Couch, J.L., Dubey, S.T., Iyer, S.D., 2002 Prediction of asphaltene deposition risk in E&P operations. In: Proceeding of 3rd International Symposium on Mechanisms and Mitigation of Fouling in Petroleum and Natural Gas Production, AIChE 2002 Spring National Meeting, New Orleans, USA, March 10–14, paper 47C, 2002. p. 410–416.