



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

# **Modelamiento Escalado del Daño por Precipitación - Depositación de Asfaltenos en un Yacimiento de Petróleo**

**Cristiam David Cundar Paredes**

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad, Escuela de Proceso y Energía  
Medellín, Colombia

2013



# **Modelamiento Escalado del Daño por Precipitación - Depositación de Asfaltenos en un Yacimiento de Petróleo**

**Cristiam David Cundar Paredes**

Tesis o trabajo de investigación presentada(o) como requisito parcial para optar al título  
de:

**Magister en Ingeniería Química**

Director (a):

MSc. Marco A. Ruiz Serna

Codirector (a):

PhD Farid Cortes Correa

Línea de Investigación:

Daño de Formación de yacimientos de petróleo.

Grupo de Investigación:

Grupo de Yacimientos de Hidrocarburos

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad, Escuela de Proceso y Energía  
Medellín, Colombia

2013

*A mi familia*

*Blanca, Jacobo y Alejandro.*

## Agradecimientos

- A Marco Ruiz, director, jefe y amigo.
- A los profesores Farid Cortés, Guillermo Álzate, Pedro Nel Benjumea, Juan Manuel Mejía....
- A los compañeros de estudio y trabajo, Esteban Taborda, Cristian Herrera, Daniela Álzate, entre otros.
- Al Grupo de Investigación yacimientos de Hidrocarburos y a la Empresa Ecopetrol.

## Resumen

Se desarrolla un simulador en lenguaje Fortran 90 de un modelo termodinámico analítico y un modelo matemático de flujo de fluidos de solución numérica, que permite predecir el comportamiento de fases y estimar la cantidad de precipitación y depositación de asfaltenos con cambios en presión y temperatura.

Se presenta un modelo escalado de daño de formación generado por precipitación-depositación de asfaltenos que asocia una serie de elementos como predicción del comportamiento de fase del fluido de yacimiento, modelación termodinámica de solubilidad, predicción de la presión Onset de precipitación, modelo de flujo e fluidos en un medio poroso, resultados de daño de formación obtenidos en laboratorio por depositación de asfaltenos, caracterización del fluido de yacimiento y solución de la ecuación de difusividad.

Con este trabajo se busca construir una herramienta para evaluar el impacto de la productividad debido al daño por presencia de asfaltenos en un campo productivo colombiano.

**Palabras Claves:** Asfaltenos, precipitación, depositación, daño de formación, modelo termodinámico, modelo matemático.

## Abstract

Simulator is developed in FORTRAN 90 analytical thermodynamic model and a mathematical model of fluid flow numerical solution that predicts the phase behavior and estimate the amount of asphaltene precipitation and deposition with changes in pressure and temperature.

A model formation damage scaling generated asphaltene precipitation and deposition that associates a number of elements such as prediction of phase behavior of reservoir fluid, thermodynamic modeling of solubility, pressure prediction Onset of precipitation, and fluid flow model in porous media, formation damage results obtained in the laboratory by asphaltene deposition, reservoir fluid characterization and solution of the diffusivity equation.

The objective of this work is to build a tool to assess the impact of productivity due to damage by the presence of asphaltenes in a field Colombian producer.

**Keywords:** asphaltene precipitation, deposition, formation damage, thermodynamic model, mathematical model.

# Contenido

1.	Generalidades	3
1.1	Objetivos.....	3
1.1.1	Objetivo General .....	3
1.1.2	Objetivos Específicos .....	3
1.2	Hipótesis.....	3
1.3	Justificación .....	4
1.4	Estado del Arte .....	4
1.5	Contenido de la Tesis .....	8
<b>2.</b>	<b>Marco Teórico .....</b>	<b>10</b>
2.1	Teoría de Asfaltenos.....	10
2.2	Estabilidad de los Asfaltenos .....	11
2.2.1	Factores que producen la Precipitación de Asfaltenos .....	11
2.3	Análisis SARA.....	12
2.4	Modelos Matemáticos .....	13
2.4.1	Modelos de Precipitación .....	13
2.4.2	Modelos de Depositación .....	18
2.4.3	Modelos de Permeabilidad y Porosidad .....	21
<b>3.</b>	<b>Modelo Termodinámico de Comportamiento de Fases.....</b>	<b>23</b>
3.1	Caracterización de la Fracción Pesada.....	23
3.2	Diagrama de Fases Petróleo – Gas .....	25
3.2.1	Cálculo de la Presión de Burbuja .....	25
3.2.2	Diagrama de fases Presión-Temperatura usando Equilibrio de fases.....	28
3.3	Equilibrio Líquido – Vapor .....	30
3.4	Propiedades Físicas .....	33
3.5	Resultados Modelo Termodinámico de Comportamiento de Fases .....	34
3.5.1	Datos Necesarios para la Simulación .....	34
3.5.2	Resultados Curva Equilibrio de Fases.....	36
<b>4.</b>	<b>Modelo de Precipitación de Asfaltenos.....</b>	<b>42</b>
4.1	Modelo Termodinámico de Solubilidad .....	42
	Suposiciones del modelo. ....	43
4.2	Resultados Modelo de Precipitación de Asfaltenos.....	45
<b>5.</b>	<b>Onset de Precipitación .....</b>	<b>49</b>
5.1	Modelo Presión Onset de Precipitación .....	50
5.2	Resultados de la Predicción de la Presión Onset.....	53
<b>6.</b>	<b>Deposición de Asfaltenos en el Medio Poroso.....</b>	<b>59</b>
6.1	Modelo Matemático.....	60
6.1.1	Balance de materia para el Petróleo.....	61
6.1.2	Balance de materia para el Asfalteno .....	62
6.1.3	Ecuación de Momento – Ecuación Darcy .....	63
6.1.4	Asfaltenos Disueltos en el Petróleo .....	63



6.1.5	Asfaltenos Suspendidos precipitados .....	63
6.1.6	Asfaltenos Depositados .....	64
6.1.7	Asfaltenos Adsorbidos .....	66
6.2	Modelo Numérico .....	66
6.2.1	Discretización de la ecuación del petróleo .....	67
6.2.2	Discretización de la ecuación del asfalto.....	69
6.2.3	Discretización de la Ecuación de Deposición .....	70
6.2.4	Discretización de la ecuación de adsorción .....	70
6.2.5	Ecuación de Porosidad .....	71
6.2.6	Ecuación de Permeabilidad .....	71
6.3	Solución del Modelo .....	71
6.3.1	Condiciones Iniciales y de Frontera .....	72
6.3.2	Método de Solución .....	72
6.3.3	Esquema del Algoritmo.....	73
6.4	Modelo Estadístico para estimar parámetros del Modelo de Deposición .....	75
6.5	Validación del Modelo de Deposición .....	75
6.5.1	Procedimiento Experimental .....	76
6.5.2	Procedimiento de Validación.....	78
<b>7.</b>	<b>Escalamiento de Daño por Precipitación de Asfaltenos .....</b>	<b>87</b>
7.1	Ecuación de Difusividad – Perfil de Presión .....	87
7.2	Datos de laboratorio de daño por Precipitación de Asfaltenos.....	88
7.3	Procedimiento de Metodología del Escalamiento .....	89
7.4	Resultados del escalamiento de daño de formación.....	90
7.4.1	Prueba de Laboratorio .....	91
7.4.2	Perfil de presión a partir de la ecuación de difusividad.....	92
7.4.3	Cantidad depositada de asfaltenos.....	92
7.4.4	Daño de Formación con cambios de presión de un pozo Colombiano.....	93
7.4.5	Radio de Impacto del daño por precipitación de asfaltenos .....	94
<b>8.</b>	<b>Simulador APDS.....</b>	<b>95</b>
8.1	Datos iniciales del simulador .....	95
8.2	Modelo Computacional.....	96
8.3	Descripción del Simulador.....	97
<b>9.</b>	<b>Conclusiones y recomendaciones.....</b>	<b>99</b>
9.1	Conclusiones.....	99
9.2	Recomendaciones.....	100
A.5	Contantes de equilibrio .....	107
C.1	Gravedad Específica .....	111
C.2	Pesos Moleculares. ....	111
C.3	Volumen Molar. ....	111
C.4	Densidad del gas y el Aceite. ....	112
C.5	Gas Disuelto en el Petróleo.....	112
C.6	Factores Volumétricos.....	114
C.7	Viscosidad del petróleo y el Gas. ....	117
C.8	Compresibilidad del Petróleo.....	118

## Lista de figuras

**Pág.**

<i>Figura 1. Clasificación de Hidrocarburos – Definición Asfaltenos.</i>	11
<i>Figura 2. Esquema básico de una micela [17]</i>	17
<i>Figura 3. Diagrama típico Presión-Temperatura de un fluido de yacimiento [39].</i>	26
<i>Figura 4. Diagrama de flujo Ki</i>	27
<i>Figura 5. Diagrama de fases – presiones de saturación</i>	28
<i>Figura 6. Diagrama de Flujo Equilibrio de Fases [43].</i>	33
<i>Figura 7. Diagrama de Fases P-T, Campo Colombiano.</i>	37
<i>Figura 8. Fracción molar del líquido pozo Colombiano.</i>	38
<i>Figura 9. Fracción molar del vapor pozo Colombiano.</i>	38
<i>Figura 10. Factor de Compresibilidad de la fase líquida pozo Colombiano.</i>	39
<i>Figura 11. Factor de Compresibilidad de la fase vapor pozo Colombiano Sur.</i>	39
<i>Figura 12. Volumen relativo Líquido pozo Colombiano.</i>	40
<i>Figura 13. Diagrama de Flujo para encontrar la cantidad de asfalto precipitado</i>	45
<i>Figura 14. Validación fracción soluble de asfalto.</i>	46
<i>Figura 15. Cantidad precipitada de Asfalto.</i>	47
<i>Figura 16. Fracción soluble de asfaltenos a diferentes Temperaturas.</i>	47
<i>Figura 17. Cantidad Precipitada de asfaltenos a diferentes Temperaturas.</i>	48
<i>Figura 18. Presión Onset de precipitación de asfaltenos.</i>	49
<i>Figura 19. Diagrama de Flujo – Presión Onset de Precipitación.</i>	53
<i>Figura 20. Parámetro de Solubilidad del fluido pozo Colombiano.</i>	54
<i>Figura 21. Punto de estabilidad de los asfaltenos. Punto Onset de precipitación.</i>	55
<i>Figura 22. Variación de la estabilidad de los asfaltenos con la temperatura.</i>	56
<i>Figura 23. Presión Onset vs Temperatura del pozo Colombiano.</i>	57
<i>Figura 24. Diagrama de fases (Asfalto – Líquido - gas)</i>	58
<i>Figura 25. Depositación y adsorción de asfaltenos.</i>	61
<i>Figura 26. Esquema del balance de Materia.</i>	61
<i>Figura 27. Mecanismos de depositación y Fenómeno de Adsorción.</i>	65
<i>Figura 28. Discretización Lineal en Bloques– Malla de Bloque Centrado [58].</i>	67
<i>Figura 29. Montaje experimental dinámico de flujo depositación asfaltenos [54].</i>	76
<i>Figura 30. Resultados Prueba Experimental tomada de Literatura. Kord et al. [54]</i>	77
<i>Figura 31. Adsorción de Asfaltenos en roca a diferentes temperaturas.</i>	78
<i>Figura 32. Cantidad precipitada de Asfaltenos</i>	81
<i>Figura 33. Fracción Soluble de Asfaltenos</i>	82
<i>Figura 34. Cambio de Permeabilidad</i>	82
<i>Figura 35. Presión de Entrada.</i>	83
<i>Figura 36. Perfiles de Presión</i>	83
<i>Figura 37. Precipitación y Depositación respecto a volúmenes porosos inyectados.</i>	84
<i>Figura 38. Precipitación y depositación de asfaltenos con la presión.</i>	85
<i>Figura 39. Diferencia entre precipitado y depositado con la presión.</i>	86

<i>Figura 40. Reducción Ko con inyección n-heptano [55].</i>	88
<i>Figura 41. Prueba experimental depositación asfaltenos con inyección n-heptano [55].</i>	89
<i>Figura 42. Experimental set up for ASTM D2007-80 [55].</i>	89
<i>Figura 43. Procedimiento Escalamiento del Daño por Asfaltenos</i>	90
<i>Figura 44. Daño de formación debido a precipitación de asfaltenos en laboratorio.</i>	91
<i>Figura 45. Perfil de Presión de un pozo Colombiano.</i>	92
<i>Figura 46. Cantidad de Asfaltenos Depositados de un pozo Colombiano.</i>	93
<i>Figura 47. Daño de formación vs Presión de un pozo Colombiano.</i>	94
<i>Figura 48. . Daño generado vs radio de un pozo Colombiano.</i>	94
<i>Figura 49. Volumen molar Total de un pozo Colombiano.</i>	119
<i>Figura 50. Peso Molecular Fase Liquida de un pozo Colombiano.</i>	119
<i>Figura 51. Peso Molecular Fase Vapor de un pozo Colombiano.</i>	120
<i>Figura 52. Densidad Fase Liquida de un pozo Colombiano.</i>	120
<i>Figura 53. Densidad Fase Vapor de un pozo Colombiano.</i>	121
<i>Figura 54. Viscosidad Fase Liquida de un pozo Colombiano.</i>	121
<i>Figura 55. Viscosidad Fase Vapor de un pozo Colombiano.</i>	122
<i>Figura 56. Compresibilidad Fase Liquida de un pozo Colombiano.</i>	122
<i>Figura 57. Compresibilidad Fase de un pozo Colombiano.</i>	123
<i>Figura 58. Factor Volumétrico Fase Liquida de un pozo Colombiano.</i>	123
<i>Figura 59. Factor Volumétrico Fase Vapor de un pozo Colombiano.</i>	124
<i>Figura 60. Solubilidad del gas de un pozo Colombiano</i>	124
<i>Figura 61. Diagrama de Flujo Método Levenberg Marquardt</i>	134
<i>Figura 62. Datos experimentales ejemplo</i>	135
<i>Figura 63. Efecto del parámetro del coeficiente de la tasa de depositación aislado del efecto de los demás parámetros.</i>	139
<i>Figura 64. Efecto del parámetro del coeficiente de la tasa de depositación analizado conjuntamente respecto a los otros parámetros no nulos.</i>	139
<i>Figura 65. Efecto del coeficiente de la tasa de arrastre aislado del efecto de los otros parámetros.</i>	141
<i>Figura 66. Efecto del coeficiente de la tasa de arrastre analizando el efecto conjunto</i>	142
<i>Figura 67. Efecto del coeficiente de la tasa de depositación instantánea analizando el efecto conjunto de otros parámetros.</i>	143

---

## Lista de tablas

	<b>Pág.</b>
<i>Tabla 1. Criterio de Estabilidad</i>	30
<i>Tabla 2. Composición total del sistema y propiedades por cada componente.</i>	34
<i>Tabla 3. Datos de inicio y propiedades del yacimiento.</i>	35
<i>Tabla 4. Resultados Presión de Saturación</i>	36
<i>Tabla 5. Porcentaje de Error volumen relativo líquido.</i>	40
<i>Tabla 6. Datos Simulación Precipitación de Asfaltenos</i>	45
<i>Tabla 7. Porcentaje de Error - Fracción soluble de asfaltenos</i>	46
<i>Tabla 8. Constantes Correlación de Riazi para Saturados</i>	51
<i>Tabla 9. Presión de precipitación de asfaltenos.</i>	53
<i>Tabla 10. Parámetro de solubilidad de los asfaltenos a diferentes temperaturas.</i>	54
<i>Tabla 11. Comparación presión Onset experimental y calculada del pozo Colombiano.</i>	56
<i>Tabla 12. Composición Crudo B [61]</i>	78
<i>Tabla 13. Análisis SARA [61]</i>	79
<i>Tabla 14. Propiedades yacimiento [61]</i>	79
<i>Tabla 15. Propiedades petrofísicas. [61]</i>	80
<i>Tabla 16. Parámetros [61].</i>	80
<i>Tabla 17. Datos Escalamiento Daño por Precipitación de Asfaltenos. Pozo Colombiano.</i>	91
<i>Tabla 18. Iteraciones método Levenberg Marquardt</i>	136
<i>Tabla 19. Error relativo método Levenberg Marquardt</i>	136

# Introducción

Durante la explotación de un yacimiento de petróleo o gas, la presión del mismo disminuye a medida que se extraen los hidrocarburos y se produce el fenómeno de precipitación de sólidos orgánicos (asfaltenos) los cuales disminuyen la eficiencia de flujo del pozo durante las diferentes etapas de producción de los hidrocarburos[1].

El fenómeno de precipitación de asfaltenos conlleva a una depositación de una parte de los asfaltenos en el medio poroso que reduce la porosidad, permeabilidad y altera la humectabilidad de la formación. Para estimar el daño de formación y la disminución de transmisibilidad del fluido en un yacimiento de petróleo se necesita una predicción de la cantidad de asfaltenos precipitados y depositados con cambios de temperatura y presión.

Se construye y se presenta un modelo termodinámico de solubilidad propuesto para estimar la tendencia de precipitación de un contenido de asfaltenos en fluidos de yacimientos. El modelo de solubilidad se divide en dos partes principales, un modelo termodinámico de comportamiento de fases líquido-vapor para estimar la estabilidad del sistema de hidrocarburos, las propiedades de la fase líquida y la presión de saturación. Y un equilibrio Líquido-Pseudolíquido que se desarrolla a partir de la teoría de Flory Huggins [2] y el Parámetro de Hildebrand[3]. Con el modelo se estima la solubilidad del asfaltano en el crudo y se pronostica la cantidad de precipitado en función de la presión a diferentes temperaturas.

Después de la presión Onset de precipitación, presión a la cual los asfaltenos se desestabilizan y empiezan a precipitarse el flujo de petróleos en el medio poroso contiene

asfaltenos solubles, asfaltenos precipitados disueltos y asfaltenos depositados. Todo el asfalteno precipitado no se deposita y causa daño a la formación, los precipitados pueden ser arrastrados por el fluido, pueden depositarse en la superficie de la roca, o se agregan hasta forman un precipitado que logre taponar las gargantas de poro.

Para diferenciar la cantidad precipitada de la depositada se desarrolla un modelo de flujo monofásico con presencia de asfaltenos en un medio poroso, se solucionan las ecuaciones gobernantes de forma numérica y se valida el modelo con datos experimentales reportadas en literatura. La metodología propuesta reúne el modelo termodinámico de precipitación, modelo diferencial de depositación, pruebas experimentales y perfiles de presión para estimar cual es el daño de formación por presencia de asfalteno en un yacimiento de petróleo.

# 1. Generalidades

## 1.1 Objetivos

### 1.1.1 Objetivo General

Desarrollar un modelo escalado que permita predecir la cantidad soluble, precipitada y depositada de asfaltenos y estimar el daño de formación a condiciones de presión y temperatura en un yacimiento.

### 1.1.2 Objetivos Específicos

- Construir un modelo computacional de equilibrio de fases que permita estimar el comportamiento del fluido de yacimiento.
- Implementar un Modelo Termodinámico para estimar la cantidad Soluble de Asfaltenos y la presión Onset de precipitación.
- Desarrollar un modelo de Depositación de partículas de asfaltenos en la roca.
- Acoplar todos los modelos mediante una metodología para estimar el daño de formación por asfaltenos en yacimiento.

## 1.2 Hipótesis

Se desarrolla un modelo computacional acoplando varias módulos como análisis de equilibrio de fases, estabilidad de fases, modelo termodinámico de solubilidad, modelo de depositación de partículas de asfaltenos en roca, datos experimentales de una prueba de desplazamiento y simulación numérica de yacimientos con el fin de predecir la cantidad precipitada y la cantidad depositada de asfaltenos en el medio poroso a condiciones de yacimiento.

### **1.3 Justificación**

El comportamiento de los asfaltenos en un yacimiento de petróleo conlleva al estudio de procesos fisicoquímicos, fenómenos superficiales y mecanismos de deposición a condiciones de temperatura y presión. Debido a que no es posible medir la cantidad de asfaltenos precipitada y depositada en un yacimiento de petróleo se necesita realizar modelamientos matemáticos termodinámicos con ayuda de pruebas experimentales para predecir la estabilidad de los asfaltenos y el daño de formación que ocasionan en el yacimiento.

Se pretende construir modelamientos matemáticos termodinámicos de los fenómenos fisicoquímicos de los asfaltenos en el yacimiento desde datos experimentales y construir una metodología para estimar cual es el daño de formación por precipitación de asfaltenos con cambios de presión y temperatura en cualquier distancia de la cara del pozo en el yacimiento a diferentes tiempos de producción.

En Colombia existen varios campos petroleros con yacimientos de petróleo volátil, los cuales tienen una mínima cantidad de asfaltenos presentes que presentan grandes problemas de daño de formación que disminuyen la producción de pozos petrolíferos.

Para diseñar una estimulación de estos pozos e intentar recuperar petróleo y aumentar la producción es primordial saber cuánto asfalteno esta precipitado y depositado a condiciones de presión y temperatura en el yacimiento.

### **1.4 Estado del Arte**

El daño de formación debido a presencia de asfaltenos ha sido estudiado desde mediados del siglo XX y se han desarrolla diferentes teorías, modelos experimentales y computacionales para intentar entender la naturaleza y el comportamiento de los asfaltenos presentes en el fluido de yacimiento a condiciones de presión, temperatura y composición.

Las principales variables que afectan la estabilidad de asfaltenos en el yacimiento son la presión y temperatura. Se han realizado muchos estudios para observar la floculación,



---

agregación y posterior precipitación de asfaltenos debido a cambios en presión y temperatura.

Lhioreau et. al. [4] trabajaron precipitando asfaltenos con *n*-pentano y *n*-hexano y concluyen que con el incremento de temperatura la cantidad de asfaltenos precipitada aumentaba; Bilheimer et. al. [5] plantean el efecto de la presión y la temperatura sobre la precipitación de asfaltenos a partir de mezclas de tetralina con alcanos. Encuentran que tanto la solubilidad en pentano como en decano se incrementa con la presión, aunque la temperatura presenta un cambio más notorio.

Thomas et al [6] muestra que la solubilidad de los asfaltenos en el crudo incrementa con el incremento en la temperatura. Andersen [7] estudió el efecto de la temperatura sobre la precipitación de los asfaltenos de un residuo de Kuwait usando diferentes disolventes parafínicos, *n*-C5 a *n*-C8, a temperaturas desde 4°C hasta la temperatura de reflujo del agente precipitante y encuentra que para todos los solventes usados, la cantidad máxima precipitada de asfaltenos se obtenía a aproximadamente 25°C. Cuando la temperatura sube de 4 a 25°C la viscosidad del medio disminuye, lo que conduce a la asociación de moléculas de asfaltenos.

Speight [8] demuestra que la solubilidad de los asfaltenos se reduce a altas temperaturas, debido a que la tensión superficial del agente precipitante disminuye y con ello su poder de solvatación hacia las moléculas de asfalteno, por lo cual éstas precipitan. Pasadakis et. al. [9] estudia el efecto de la presión en la concentración de los asfaltenos disueltos en un aceite pesado, encontrando que la cantidad de asfaltenos en el crudo disminuye a medida que la presión cae desde la presión de pozo a la presión de punto de burbuja, y posteriormente se incrementa conforme la presión disminuye. Estos investigadores explican esta tendencia como un resultado del incremento del peso molecular del fluido con la disminución de la presión.

Hirschberg et. al. [3] reporta que la solubilidad de los asfaltenos de un crudo del Mar del Norte se incrementa con el aumento de la presión hasta el punto de burbuja y por arriba de este punto se observó una disminución en la solubilidad. Buckley et. al. [10] investiga la solubilidad de los asfaltenos en un crudo vivo con una gravedad API de 18 a 40. Encuentra que la solubilidad de los asfaltenos decrecía cuando la presión decrecía y estaba por encima del punto de burbuja, encontrando un mínimo en el punto de burbuja,

y la solubilidad incrementaba con el decrecimiento de la presión cuando la presión está por debajo del punto de burbuja.

Para la predicción de la precipitación de asfaltenos se han desarrollado modelos de precipitación basados en ecuaciones de estado y en equilibrios termodinámicos del asfalteno y la fase líquida del fluido de yacimiento[11][12]. Hirschberg et. al.[3], Burke et. al.[13] y De Boer et. al. [14] han trabajado en modelos termodinámicos de solubilidad, considerando el asfalteno como una molécula líquida de alta densidad disuelta similar a un polímero en un líquido (crudo) para estimar la cantidad precipitada de asfaltenos.

Thomas et. al. [6] consideran los asfaltenos como una molécula sólida disuelta en el petróleo y construyen un modelo termodinámico de equilibrio líquido - sólido. Éste modelo requiere una gran cantidad de parámetros empíricos y datos experimentales para estimar la precipitación de los asfaltenos.

Neghiem et. al. [15] propone un modelo donde los asfaltenos son de fase sólida y asume que los cortes pesados del petróleo crudo pueden dividirse en componentes precipitantes y no precipitantes. Los componentes precipitantes se toman como los asfaltenos. El modelo es fácil de implementar, pero requiere datos experimentales para determinar parámetros de estabilidad de asfaltenos a condiciones de presión y temperatura.

Chung [16] propone un modelo donde los asfaltenos se tratan como un pseudocomponente aglomerado, y todos los demás componentes se consideran solventes. El contenido de asfaltenos de un petróleo crudo se determina por una tritrición de nC5 y luego los experimentos se conducen para medir los parámetros de solubilidad de los asfaltenos, este modelo no incluye el efecto de la presión, la cual es necesaria en la simulación del yacimiento. El método 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.

Leontaritis y Mansoori [17] establecen un modelo coloidal termodinámico para representar los procesos de precipitación de asfaltenos. H. Pan [18] desarrolla un modelo termodinámico de micelización donde utiliza un equilibrio líquido-líquido, asume que la fase pesada precipitada estará en estado líquido y compuesta solo de asfaltenos y

resinas. Para la fase líquida liviana el autor asume que está compuesta de los monómeros de todos los componentes y de las micelas.

El modelo de depositación se desarrolla como una herramienta para simular el comportamiento de la permeabilidad y el daño debido a mecanismos de depositación: depositación superficial, entrapamiento y taponamiento, que según Wang y Civan [19] pueden estimarse mediante regresiones experimentales (Papadimitriu [20]) o por medios de modelos matemáticos que validen los datos experimentales (Mendoza et. al. [21]). Leontaritis [17] reporta el primer modelo para simular la depositación de asfaltenos cerca a la cara del pozo.

Nhgiem et. al. [15] evalúa los procesos de precipitación de asfaltenos con un equilibrio líquido-sólido. Asume que el proceso de la depositación de asfaltenos ocurre por adsorción. El factor de resistencia por los polímeros se usa para modelar la reducción de la permeabilidad. Luego incorpora dentro de un simulador composicional el equilibrio líquido-sólido para la precipitación y depositación de asfaltenos por adsorción, para simular la depositación durante el recobro primario de un campo de petróleo. Kocabas et. al. [22] desarrollan un método que acopla el modelo fenomenológico de adsorción que se valida con experimentos o datos de campo.

Wang & Civan [19] desarrollan un modelo para simular la precipitación y depositación de asfaltenos en yacimientos de petróleos durante el recobro de petróleo primario. El simulador se modifica para incorporar el modelo de precipitación de asfaltenos, el modelo de balance de masas, modelo de depositación de asfaltenos y el modelo de reducción de la porosidad y permeabilidad. El simulador emplea presiones implícitas, ecuaciones en diferencias finitas de la saturación explícita, lo cual significa que la distribución de presión para un tiempo de paso dado se resuelva implícitamente y luego la distribución de saturación para el mismo tiempo de paso se establece explícitamente. El simulador se aplica para simular la depositación en yacimientos con pozos verticales y horizontales.

Reyadh [23] plantea un modelo composicional de cuatro componentes (asfalteno-petróleo-gas-agua), cuatro fases (sólido-petróleo-agua-gas) que describen el flujo de asfaltenos, su precipitación, depositación y taponamiento cerca al pozo y su efecto sobre la producción del yacimiento. Ali y Islam [24] desarrolla un modelo en donde los poros taponados y no taponados tienen permeabilidades iniciales diferentes.

En este estudio se ha estudiado el efecto de temperatura, presión y composición en la desestabilización de asfaltenos y se han construido diversos modelos para predecir la precipitación y depositación de asfaltenos. Se desarrolla una metodología para unir éstos modelos para diferenciar la precipitación de la depositación y estimar el daño de formación.

## **1.5 Contenido de la Tesis**

El objetivo de este estudio es construir una metodología para predecir el daño de formación por a la presencia de asfaltenos en un yacimiento de petróleo. Se estudian procesos como la desasatibilización de asfaltenos y su posterior precipitación debido a cambios de presión, temperatura y composición. Existen mecanismos de depositación de una parte de los asfaltenos precipitados y el fenómeno de adsorción de asfaltenos por la roca yacimiento que conllevan a efectos de disminución de transmisibilidad del fluido por los espacios porosos por reducción de permeabilidad, porosidad y cambios en la humectabilidad de la roca y en la viscosidad del fluido.

Se desarrolla un paquete computacional mediante modelos termodinámicos y matemáticos para simular el comportamiento de todos los procesos y mecanismos de los asfaltenos en el yacimiento y se valida mediante pruebas experimentales, datos de campo de fuente propia o de la literatura.

Los aspectos teóricos del daño de formación de asfaltenos se presentan en el capítulo 2.

En el capítulo 3 se presenta un modelo de comportamiento de fases líquida y gas del fluido de yacimiento mediante equilibrio termodinámico y ecuaciones de estado cúbico para predecir las composiciones, propiedades físicas y presiones de saturación (burbuja y rocío) del yacimiento a diferentes temperaturas.

En el capítulo 4, el desarrollo de un modelo termodinámico de solubilidad para predecir la cantidad de asfaltenos precipitados a condiciones de temperatura y presión. El modelo se basa en un equilibrio líquido-líquido para predecir la estabilidad de los asfaltenos en el petróleo. En el capítulo 5 se desarrolla un modelo termodinámico iterativo para predecir la presión Onset de precipitación de asfaltenos a diferentes temperaturas.

En el capítulo 6 se presenta un modelo matemático de flujo de fluidos 1D en un medio poroso. Se utiliza el modelo de comportamiento de fases, el modelo de solubilidad de asfaltenos, la predicción de la presión Onset y ecuaciones diferenciales para estimar la cantidad de asfaltenos depositados y adsorbidos en el yacimiento a condiciones de presión y temperatura. El modelo necesita varios parámetros que se estiman mediante una prueba experimental y un algoritmo estadístico de optimización de parámetros.

Después de diferenciar la cantidad precipitada y depositada de asfaltenos, en el capítulo 7 se desarrolla una metodología que implica utilizar los modelos anteriores, una prueba de laboratorio de daño de formación y la ecuación de difusividad, para predecir cuál es el daño de formación debido a la presencia de asfaltenos y cuál es su radio de impacto en la formación.

El simulador computacional APDS (Asphaltene Precipitation deposition Software) construido para la construcción de todos los modelos se describe en el capítulo 8. Finalmente en el capítulo 9 se presentan las conclusiones de este trabajo.

## 2. Marco Teórico

En este capítulo se presentan aspectos teóricos de asfaltenos y el daño de formación debido a la precipitación – depositación de éstos en el medio poroso. La molécula compleja de asfaltenos ha sido estudiada y existen diferentes definiciones, teorías de comportamiento, modelos termodinámicos de precipitación y modelos matemáticos de depositación.

### 2.1 Teoría de Asfaltenos

Los asfaltenos se definen como constituyentes de una mezcla de hidrocarburos que a temperatura ambiente son insolubles en n-alcanos como n-pentano y n-heptano, pero solubles en aromáticos como benceno y tolueno. Los asfaltenos se consideran como la fracción más pesada del hidrocarburo y el componente más polar. Los asfaltenos pueden ser definidos en términos de composición de grupos funcionales [25] (ver Figura 1).

Los asfaltenos no tienen un punto de fusión definido y usualmente espuman y expanden cuando se calientan y pueden dejar residuos carbonaceos. El peso molecular de los asfaltenos varía entre 500 hasta 10000 g/ml y el punto de ebullición está por arriba de 540°C. Esta variación en el peso molecular pone de manifiesto la existencia del fenómeno de asociación intermolecular en los asfaltenos, puesto que se sabe que dicha asociación da como resultado valores altos en el peso molecular[26].

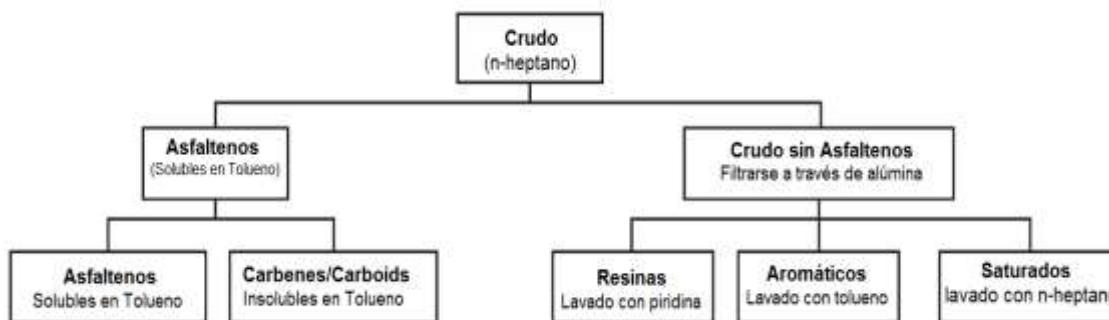


Figura 1. Clasificación de Hidrocarburos – Definición Asfaltenos.

Fuente. Speight [8]

## 2.2 Estabilidad de los Asfaltenos

Los asfaltenos presentes en el crudo tienden a desestabilizarse con cambios de presión, temperatura, composición y se agregan, flocculan y precipitan en el medio poroso. La precipitación ocurre por diversos factores químicos, eléctricos, mecánicos y termodinámicos que afectan la estabilidad de los asfaltenos en el fluido [27].

### 2.2.1 Factores que producen la Precipitación de Asfaltenos

La desestabilización de los asfaltenos, y su posterior flocculación y precipitación se deben a alteraciones en el balance másico y energético que mantiene a los asfaltenos en solución. Las alteraciones se pueden dividir en varios tipos, termodinámico, químico, eléctrico, mecánicos, entre otros. Los principales parámetros que controlan la estabilidad de los asfaltenos se componen de la presión, temperatura y la composición del crudo por lo tanto ante cualquier acción de naturaleza química, eléctrica o mecánica, en el proceso de producción, que modifique dichos parámetros se ocasiona la flocculación y precipitación de los asfaltenos en el crudo.

En muchos casos la cantidad de asfaltenos precipitados disminuye con temperatura, pero en algunos casos existe un punto mínimo de solubilidad y puede aumentar la precipitación de asfaltenos [28]

Kokal et al. [29] estudiaron la influencia de diversos gases en dos aceites y encontraron resultados opuestos para la inyección de CO<sub>2</sub>: el aceite Suffield era más estable con un

aumento de la temperatura mientras que el aceite Lindbergh no fue. Ellos explican estos efectos por la competencia entre la temperatura (que afectan al parámetro de solubilidad de los asfaltenos) y composición (influye en la solubilidad del disolvente).

Como conclusión breve para el efecto de la temperatura, se puede decir que el impacto de la temperatura conlleva a la estabilización y desestabilización de los asfaltenos. No existen pruebas de una posible relación entre el efecto de temperatura con n-alcános y gases.

Akbarzadeh et al. [30] estudia la influencia de la presión mediante experimentos inyectando n-heptano a núcleos saturados con crudo y demuestra que la precipitación de asfaltenos incrementa a medida a que la presión disminuye hasta un máximo de precipitación en el punto de saturación del fluido, y después los asfaltenos se vuelven a estabilizar con la disminución e presión.

## **2.3 Análisis SARA**

En el fraccionamiento SARA, los asfaltenos se separan de los otros componentes de los hidrocarburos mediante el agregado de un n-alcáno, tal como n-heptano o propano. Cada componente es removido de la columna mediante lavado con diversos solventes. Los hidrocarburos saturados se remueven mediante lavado con n-alcáno [31].

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 Aromáticos incorporan uno o más anillos de seis átomos de carbono y seis átomos de hidrógeno. Las Resinas se asemejan un tanto a los asfaltenos siendo el componente polar no volátil del petróleo crudo que es soluble en n-alcános e insoluble en propano líquido.

La importancia de esta herramienta, es que sirve como punto de partida para evaluar otras metodologías de evaluación de estabilidad de asfaltenos existentes en la literatura, como el Índice de Inestabilidad Coloidal (IIC) y el Índice de Refracción (IR).



## **2.4 Modelos Matemáticos**

En la actualidad los trabajos publicados que describen la precipitación, depositación, y taponamiento alrededor de pozos productores, combina dos modelos, un modelo termodinámico que describe la precipitación de asfaltenos desde petróleo crudo debido al cambio de presión cerca a la cara del pozo y un modelo de flujo de fluidos que también explica la depositación y taponamiento.

Muchos estudios experimentales acerca de daño de formación asociados a la precipitación de asfaltenos han sido realizados, sin embargo por la complejidad de este fenómeno se han presentado pocos trabajos sobre modelamiento matemático.

A continuación se presentan discusiones sobre algunos modelos de precipitación y depositación de asfaltenos mencionados en la literatura.

### **2.4.1 Modelos de Precipitación**

Constituyen una herramienta matemática que relaciona los parámetros físico-químicos del sistema asfaltenos solvente (medio de dispersión ó solubilización) con los mecanismos intermoleculares que dan origen a la aglomeración y precipitación [32].

Los modelos predictivos se dividen en cuatro grupos:

- 1) Modelos de solubilidad
- 2) Modelos de sólido
- 3) Modelo termodinámico Coloidal
- 4) Modelo termodinámico de micelización

## ▪ Modelos de Solubilidad

Suposiciones:

- Los asfaltenos están disueltos en el petróleo crudo en un estado de solución real.
- La disolución/precipitación de los asfaltenos van a depender de las condiciones termodinámicas como la temperatura, presión y composición.
- La disolución/precipitación son considerados como procesos reversibles termodinámicamente.

Estos modelos se basan en la teoría de Flory – Huggins [2] y describen la estabilidad de los asfaltenos en términos del equilibrio reversible en solución.

En primer lugar, el equilibrio líquido – vapor (ELV) [33] modela las propiedades de la fase líquida; luego el equilibrio líquido–pseudolíquido se describe suponiendo que la precipitación de los asfaltenos no afecta el ELV.

Se presentan dos modelos:

### Modelo de la Solución Regular [16].

Se definen a los asfaltenos como compuestos puros y para el modelo suponen que no hay cambios significativos en presión; desarrollan un modelo en donde el equilibrio para el componente de asfaltenos puede ser expresado usando la siguiente ecuación:

$$X_{AL} = X_{AS} \exp \left[ -\frac{\Delta H_A}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{AM}} \right) - \frac{V_A}{RT} (\delta_{avg} - \delta_A)^2 - \ln \frac{V_A}{V_{avg}} - 1 + \frac{V_A}{V_{avg}} \right] \quad (2.4)$$

Donde  $X_{AL}$  denota las fracciones de moles de los asfaltenos disueltos en el petróleo como una función de la temperatura, composición fase líquida, y propiedades como el calor de fusión, temperatura de fusión, volumen molar, y parámetros de solubilidad de cada componente.

El término  $X_{AS}$  indica la fracción mol de los asfaltenos precipitados en todo el sistema,  $\Delta H_A$  : Calor latente de fusión,  $R$  constante de los gases,  $T_{AM}$  la temperatura del punto de

fusión de los asfaltenos,  $v_A$ : el Volumen molar de los asfaltenos,  $\delta_A$ : Parámetro de solubilidad de los Asfaltenos,  $v_{avg}$ : Volumen molar promedio de la fase líquida y  $\delta_{avg}$ : Parámetro de solubilidad promedio de la fase líquida.

### Modelos polímeros en solución [3].

Para simplificar la teoría de polímeros en solución de Flory-Huggins y asumiendo que los asfaltenos es una molécula polimérica monodispersa, Se desarrolla la siguiente ecuación para representar la solubilidad de los asfaltenos en el petróleo crudo:

$$\phi_A = \exp \left[ \frac{V_A}{V_L} - 1 - \frac{V_A}{RT} (\delta_A - \delta_L)^2 \right] \quad (2.5)$$

Donde el parámetro  $\phi_A$  es la Fracción de volumen de asfaltenos solubles en el petróleo crudo,  $V_A$  y  $V_L$  volumen molar de asfaltenos y la fase líquida respectivamente y  $\delta_A$ .. $\delta_L$ : Parámetro de solubilidad de asfaltenos y fase líquida respectivamente

El modelo supone que el proceso de floculación es reversible, los parámetros de entrada del modelo son las propiedades del solvente y el parámetro de solubilidad del asfalto.

### ▪ Modelos de Sólidos

Los modelos sólidos tratan los asfaltenos en proceso de precipitación como un solo componente en estado sólido, que reside en un fluido cuyas fases se modelan utilizando ecuaciones de estado [15].

La cantidad de asfaltenos depositados puede ser obtenido de la ecuación de fugacidad del componente de asfaltenos en las fases líquido-sólido:

$$\ln f_a = \ln f_a^* + \frac{v_a(p - p^*)}{RT} \quad (2.6)$$

Donde  $f_a$  y  $f_a^*$  son las fugacidades del asfalto puro a la presión  $p$  y  $p^*$  respectivamente.  $R$ ,  $T$ , y  $V_a$ : constante de los gases, Temperatura del yacimiento, Volumen molar del asfalto puro respectivamente.

### ▪ Modelo Termodinámico Coloidal

El modelo se basa en la termodinámica estadística y en la ciencia de los coloides. Supone que los asfaltenos se presentan como partículas dispersas en el crudo en suspensión coloidal, estabilizados por resinas adsorbidas en su superficie [34].

El modelo se fundamenta en los siguientes métodos:

- a) Potencial químico de las resinas y la teoría de polímeros en solución de la termodinámica estadística.
- b) Adsorción de las resinas e isoterma de Langmuir.
- c) Fenómenos electrocinéticos durante la precipitación de los asfaltenos.

En el modelo, el equilibrio Líquido – Vapor se modela por una ecuación de estado cúbica para establecer la composición de la fase líquida (crudo). En base a medidas experimentales del punto de floculación de los asfaltenos se estima el potencial químico crítico de las resinas usando la teoría de polímeros en solución de Flory – Huggins.

El potencial químico crítico se usa para predecir el punto de floculación para otras condiciones.

Se establece un modelo coloidal termodinámico para representar los procesos de precipitación de asfaltenos usando la siguiente ecuación:

$$\frac{\Delta\mu_r}{RT} = \ln(\phi_r) + 1 - \frac{V_r}{V_L} + \frac{V_r}{RT} (\delta_L - \delta_r)^2 \quad (2.7)$$

Donde  $\Delta\mu_r$  representa el Potencial químico de las resinas en la fase petróleo,  $\phi_r$  la Fracción de Volumen de resina en el líquido,  $V_r$  y  $V_L$  Volumen molar de la resina y el líquido,  $\delta_L$  y  $\delta_r$  Parámetros de Solubilidad de la resina y el líquido.

Los autores plantean que en el Onset de Floculación

$$\Delta\mu_r = \Delta\mu_r^\sigma$$

Donde  $\Delta\mu_r^\sigma$  representa el potencial crítico de la resina y corresponde a la mínima cantidad de resinas las cuales son necesarias para estabilizar a los asfaltenos.

Cuando  $\Delta\mu_r < \Delta\mu_r^\sigma$  Las resinas no estabilizaran los asfaltenos y estos floccularan.

El modelo Termodinámico Coloidal asume que la precipitación de asfaltenos se da en un proceso irreversible y que cierta cantidad de resinas genera una condición necesaria para completar la peptización de los asfaltenos en el petróleo crudo.

### ▪ Modelos Termodinámicos de Micelización

Los modelos termodinámicos de micelización asumen que las moléculas de asfaltenos forman micelas rodeadas por resinas adsorbidas en la superficie de los agregados. El principio de la minimización de la energía libre de Gibbs se usa para determinar la estructura y concentración de las micelas [18].

El modelo permite calcular el tamaño de las micelas de asfaltenos y arroja una buena aproximación respecto a los datos experimentales.

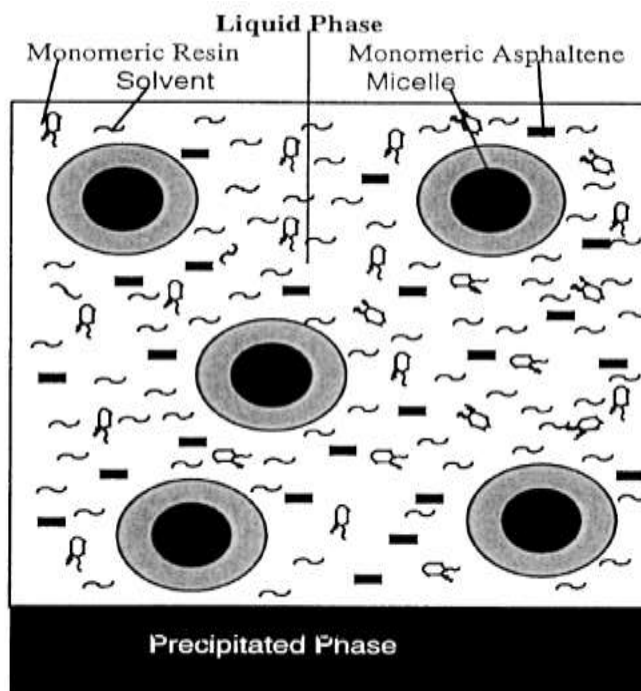


Figura 2. Esquema básico de una micela [17]

En el modelo de micelización, la ecuación de Peng Robinsón [35] y la descripción de todos los monómeros describen el estado de equilibrio termodinámico.

El modelo de micelización termodinámica usando el equilibrio liquido-liquido a la temperatura del reservorio puede básicamente predecir todos los factores de precipitación de asfaltenos como precipitación de resinas a alta concentración de propano, precipitación a altas concentraciones de CO<sub>2</sub> y gases inyectados, pequeños efectos de la temperatura sobre la precipitación y efecto de la presión.

## 2.4.2 Modelos de Depositación

El daño de formación por asfaltenos se debe a la depositación de éstos en el medio poroso. Existen mecanismos de depositación de una parte de los asfaltenos precipitados, y se han desarrollado modelos matemáticos para predecir la cantidad de asfaltenos depositados en el medio poroso.

### ▪ Modelo de Leontaritis [14]

El modelo se aplica con las siguientes suposiciones:

- Tasa de producción constante.
- Periodo de flujo pseudo estable.
- El área de formación dañada por la depositación de asfaltenos permanece constante.
- La distribución de la presión fuera del área dañada no cambia con el tiempo.

Para la precipitación de asfaltenos se usa el modelo termodinámico coloidal para simular comportamiento de la fase de asfaltenos y la distribución de partículas.

El modelo presenta una descripción matemática de la filtración o retención de las partículas de asfaltenos recién formadas en los canales o gargantas de poro en la

formación y requiere de la distribución de tamaño de partícula de asfaltenos acumuladas.

Leontaritis propone la siguiente ecuación para hallar el área taponada por las partículas de asfaltenos:

$$\sum_{j=1}^N A_{AP}(i, j) = \sum_{j=1}^N [S(i, j) f_{trap}(i, j) M_{RF}(i, j) v_a(i, j)] \frac{6}{d_H} \gamma \quad (2.8)$$

Donde  $f(x)$  representa la función de distribución de tamaño de partícula (psd) de los asfaltenos  $x$ : diámetro de partícula

La función  $f_{trap} = \int_{dap}^{\infty} f(x) da$  representa la Fracción de partículas de asfaltenos que

empieza hacer atrapados por mol del fluido reservorio en  $r$ , dentro de un intervalo  $\Delta t$ .

Los parámetros  $v_a$ : volumen molar de partículas de asfaltenos,  $S(r,t)$  partículas de asfaltenos por mol de fluido de reservorio,  $M_{RF}(r,t)$  número de moles del reservorio,  $d_H$ : Diámetro hidráulico de la formación hacen parte del modelo.

El parámetro  $\gamma = \frac{\beta}{\alpha}$   $\beta$ : Constante entre 0 y 1 Indica la eficiencia del taponamiento de las partículas de asfaltenos y  $\alpha$  constante para la variación de la partícula de tamaño más pequeña.

#### ▪ **Modelo de Nghiem [15]**

Se supone que la depositación ocurre solamente por procesos de adsorción. La depositación física en el medio poroso es un mecanismo dominante de depositación de asfaltenos. La depositación superficial, el taponamiento de las gargantas de poro y el arrastre de depósitos se observa en la depositación de asfaltenos antes que la adsorción.

Kocabas et al. [22] desarrollan un método que acopla el modelo de adsorción de los asfaltenos con una serie de modelos fenomenológicos los cuales se validan con

experimentos o datos de campo. Los modelos se incorporan dentro un modelo matemático para un sistema radial. El modelo radial es particularmente útil para simular el transporte y deposición de los asfaltenos cerca de la pared del pozo debido a cambios continuos de velocidad para este caso. Los autores encuentran la deposición como función de la permeabilidad, tasa de flujo y concentración además concluyen que la deposición podría ser explicada en términos del entrapamiento y del taponamiento mecánico.

El acople de los modelos matemáticos predicen el daño en la permeabilidad debido al taponamiento mecánico y a la adsorción.

#### ▪ **Modelo de Civan**

Wang y Civan [19] desarrollan un modelo para simular la precipitación y deposición de asfaltenos en yacimientos de petróleos durante el recobro de petróleo primario y lo incorporan dentro de un simulador Black oil.

El simulador se modifica para incorporar el modelo de precipitación de asfaltenos, el modelo de balance de masas, modelo de deposición de asfaltenos y el modelo de reducción de la porosidad y permeabilidad.

El simulador original emplea presiones implícitas, ecuaciones en diferencias finitas de la saturación explícita, lo cual significa que la distribución de presión para un tiempo de paso dado se resuelva implícitamente y luego la distribución de saturación para el mismo tiempo de paso se establece explícitamente.

La forma de plantear el modelamiento de la precipitación y posterior deposición de los asfaltenos incorporándolos a simuladores comerciales es uno de los métodos que se vienen trabajando con más frecuencia en la actualidad.

El simulador se aplica para simular la deposición en yacimientos con pozos verticales y horizontales.



### 2.4.3 Modelos de Permeabilidad y Porosidad

Los modelos de taponamiento por asfaltenos se refieren al efecto de la depositación de asfaltenos sobre la porosidad y la permeabilidad. Varios investigadores han indicado que la reducción en la porosidad se debe a la cantidad de fracción de volumen poroso ocupado por la depositación de asfaltenos.

$$\phi = \phi_i - E_A - E_{AA} \quad (2.9)$$

Donde  $\phi_i$  Porosidad inicial,  $E_{AA}$  Fracción de Volumen poroso de asfalteno adsorbido.

El efecto de la depositación sobre la permeabilidad se modela de diferentes formas dependiendo del autor.

Para los poros taponados, la permeabilidad instantánea debida al taponamiento  $k_p$ , se relaciona la permeabilidad inicial a través de la siguiente ecuación empírica.

$$k_p = k_{pi} e^{-a E_p^4} \quad (2.10)$$

Y para los poros no taponados, la permeabilidad instantánea con la depositación de asfaltenos,  $k_{np}$ , es relacionada con la permeabilidad inicial de la siguiente manera.

$$k_{np} = \frac{k_{npi}}{1 + b E_{np}} \quad (2.11)$$

Donde los parámetros  $a$  y  $b$  constantes para el medio rocoso de interés,  $E_p$  y  $E_{np}$  depositación de asfaltenos como fracción de volumen en los poros taponados y no taponados respectivamente.

Así la permeabilidad total a cualquier tiempo se describe por:

$$k = f k_p + (1 - f) k_{np} \quad (2.12)$$

Donde  $f$  es la fracción de poros taponados por la precipitación de asfaltenos.

Wang et al. [36] usa el modelo de reducción de permeabilidad

$$k = k_i \left( \frac{\phi}{\phi_i} \right)^3 \quad (2.13)$$

Donde  $k_i$  representa la Permeabilidad inicial.

## 3. Modelo Termodinámico de Comportamiento de Fases

Se realiza un modelo termodinámico basado en equilibrio líquido vapor y análisis de estabilidad para predecir el comportamiento de fases de un fluido de yacimiento a medida que se presenten cambios en la Presión y Temperatura. Se obtiene la caracterización de la fracción pesada de la composición del fluido de yacimiento, se predicen las presiones de saturación a diferentes temperaturas de yacimiento y se grafica una curva de equilibrio. Mediante el equilibrio líquido vapor se estima la fracción líquida y vapor con cambios en presión, y se calculan las propiedades físicas del fluido.

### 3.1 Caracterización de la Fracción Pesada

Para simular el comportamiento de un fluido de yacimiento se necesita una caracterización de la composición del crudo, número de componentes, propiedades críticas y factor acéntricos. La composición de una mezcla de hidrocarburos se identifica normalmente por los componentes y la fracción molar de cada uno de ellos. Los componentes son hidrocarburos puros hasta el  $C_6$ , generalmente,  $CO_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2S$  y el resto de los hidrocarburos se presenta como  $C_7^+$  a esta fracción se le conoce como fracción pesada o fracción plus.

Para efectos de obtener las propiedades físicas de la mezcla se requiere contar a su vez con las propiedades de cada uno de sus compuestos; esto es posible para los compuestos puros ya que sus propiedades han sido caracterizadas por diversos estudios generando tablas donde es posible encontrar estas propiedades, pero para la fracción pesada no es posible obtener de tablas sus propiedades físicas ya que es una mezcla indeterminada de componentes y por tanto se requiere de procedimientos especiales para poder caracterizar esta fracción.

Para manejar la fracción pesada y poder aplicar la ecuación de estado a la mezcla se han desarrollado múltiples métodos, dentro de los cuales se tienen:

- Considerar la fracción pesada como un componente más (pseudocomponente) y mediante correlaciones calcular sus propiedades críticas ( $P_c$ ,  $T_c$  y  $w$ ). De la fracción

pesada la información que normalmente se posee es su fracción molar y su peso molecular.

- Fraccionar el componente pesado en pseudocomponentes, cada uno identificado por un determinado número de átomos de carbono ( $C_7, C_8, \dots, C_n^+$ ) conocidos como pseudocomponentes de número de carbono simple (SCN), a los cuales se les determina mediante correlaciones o procedimientos sus propiedades físicas.
- Después del fraccionamiento se procede a realizar un reagrupamiento de los pseudocomponentes obteniendo grupos de hidrocarburos que incluyen un determinado rango de carbonos; estos pseudocomponentes se conocen como de número de carbono múltiple (MCN) y el número de SCN que incluye un pseudocomponente de MCN depende de las características de los primeros. Una vez se define los pseudocomponentes de MCN por medio del criterio de porcentaje de pesos moleculares, el cual reagrupa los pseudocomponentes de manera que cada grupo tenga un porcentaje de peso similar; sus propiedades físicas se obtienen a partir de las propiedades físicas de los pseudocomponentes de SCN para lo cual se aplica las leyes de mezclas.

Para realizar la caracterización se recurre a las reglas de mezclas propuestas por Chue and Prausnitz [37], Lee Kesler [38] (Ecuaciones 3.1-3.5) para calcular las propiedades críticas de cada agrupación como se muestra a continuación:

$$V_{cl} = \frac{1}{8} \left[ \frac{\sum_{i \in I} \sum_{j \in J} z_i z_j (V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3})^3}{(\sum_{i \in I} z_i)^2} \right] \quad (3.1)$$

$$T_{cl} = \frac{1}{8V_{cl}} \left[ \frac{\sum_{i \in I} \sum_{j \in J} z_i z_j (T_{ci} T_{cj})^{1/2} (V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3})^3}{(\sum_{i \in I} z_i)^2} \right] \quad (3.2)$$

$$w_l = \frac{\sum_{i \in I} z_i w_i}{\sum_{i \in I} z_i} \quad (3.3)$$

$$Z_{cl} = 0.2905 - 0.085w_l \quad (3.4)$$

$$P_{cl} = \frac{Z_{cl} R T_{cl}}{V_{cl}} \quad (3.5)$$

En las ecuaciones anteriores se denota el volumen crítico  $V_c$ , temperatura crítica  $T_c$ , presión crítica  $P_c$ , factor de compresibilidad  $Z_c$ , factor acéntrico  $w$  y las composiciones de las fracciones  $z_i, z_j$ .

## 3.2 Diagrama de Fases Petróleo – Gas

La presión de saturación se considera parte fundamental en el estudio termodinámico de los fluidos existentes de un yacimiento. Si un yacimiento se encuentra a presiones por encima de la presión de burbuja se dice que se trata de un *yacimiento subsaturado*, y por tanto el yacimiento solo presenta una sola fase ya sea líquida o gas libre, si por el contrario se encuentra por debajo de la presión de saturación se denominara *yacimiento saturado*, y presenta sistema multifase aceite-gas.

### 3.2.1 Cálculo de la Presión de Burbuja

En el equilibrio de fases el punto de saturación se estima usando los coeficientes de fugacidad y las constantes de equilibrio siguiendo los siguientes pasos:

- a- Proporcionar una presión supuesta de saturación para empezar los cálculos.

Para proporcionar una aproximación inicial de la presión de saturación, se recurre a la zona donde existe cambio de estabilidad a la temperatura de cálculo. (Ver Figura 7).

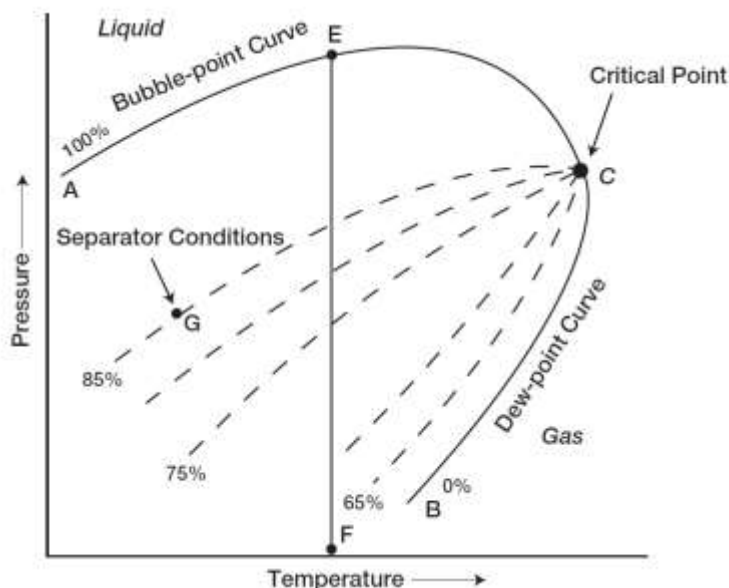


Figura 3. Diagrama típico Presión-Temperatura de un fluido de yacimiento [39].

- b- Estimar los valores de  $K_i$  usando la aproximación de Wilson [40].

$$\ln K_i = \ln \frac{P_{ci}}{P} + 5.373(1 + \omega_i) \left(1 - \frac{T_{ci}}{T}\right) \quad (3.6)$$

- c- Se estima la composición del vapor para cada iteración,  $j$  es el contador de iteraciones.

$$y_i^{j+1} = z_i K_i^j, \quad i = 1, 2, 3, \dots, N.$$

- d- Se calculan las fugacidades de la fase líquida y la fase del vapor ( $\phi_i^V, i = 1, 2, \dots, N$ ) y ( $\phi_i^L, i = 1, 2, \dots, N$ ) usando el valor de la presión de burbuja y la composición del vapor con la ecuación cubica de Peng Robinson [35] (Ver Anexo A). La composición del líquido tiene la misma composición del vapor.

- e- Calcular los nuevos  $K_i$  usando el diagrama de flujo (ver Figura 5) y la Ecuación 3.7.

$$\ln K_i = \ln \phi_i^L - \ln \phi_i^V \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (3.7)$$

f- Evaluar las ecuaciones 3.8 y 3.9.

$$F = \sum_{i=1}^N z_i K_i - 1 \quad (3.8)$$

Se calculan las derivadas del logaritmo de las fugacidades (ver Anexo B)

$$\frac{dF}{dP} = \sum_{i=1}^N z_i K_i \left( \frac{\partial \ln \phi_i^L}{\partial P} - \frac{\partial \ln \phi_i^V}{\partial P} \right) \quad (3.9)$$

g- Calcular la presión de burbuja en la (j+1)<sup>th</sup> iteración con la ecuación 3.10.

$$P^{j+1} = P^j - \frac{F^j}{\left(\frac{dF}{dP}\right)^j} \quad (3.10)$$

Si  $P^{j+1}$  no converge se retorna al punto c) hasta que el error cumpla con la tolerancia adecuada.

Se presenta el diagrama de flujo

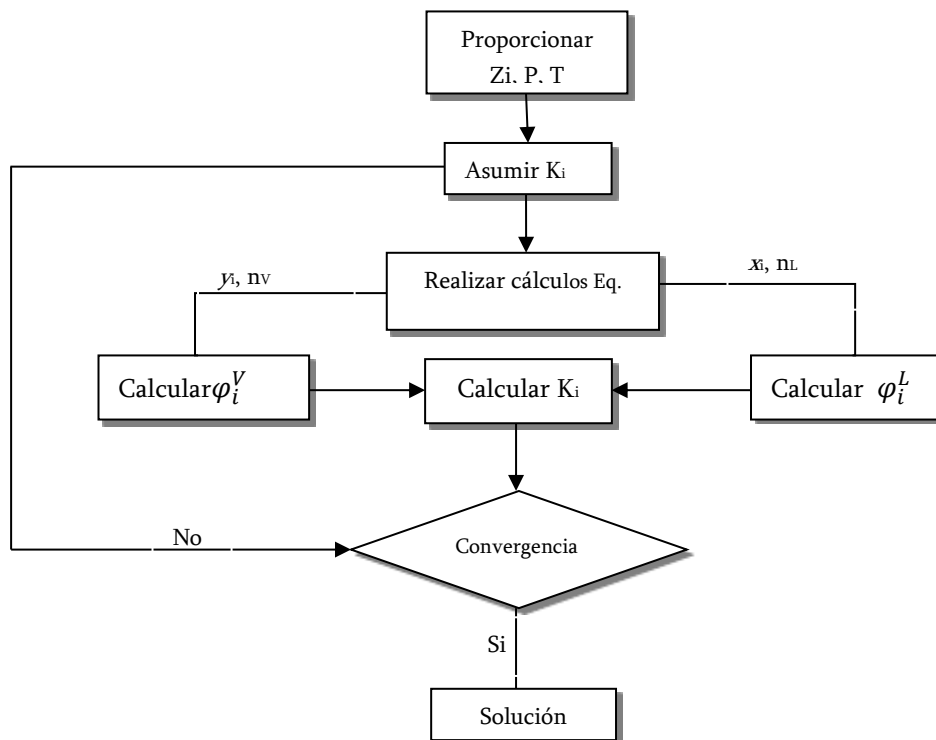


Figura 4. Diagrama de flujo  $K_i$

### 3.2.2 Diagrama de fases Presión-Temperatura usando Equilibrio de fases

En la Figura 5 se presenta un diagrama típico de fases compuesto de las curvas de presión de burbuja y la curva de presión de rocío, conectadas por el punto crítico. Los puntos de saturación se encuentran en los puntos donde existe un cambio de fase del fluido o un cambio de estabilidad.

La curva de puntos de burbuja pueden estimarse en el momento en que la fracción de líquido se vuelve 1 y la curva de puntos de rocío cuando la fracción de líquido es cero.

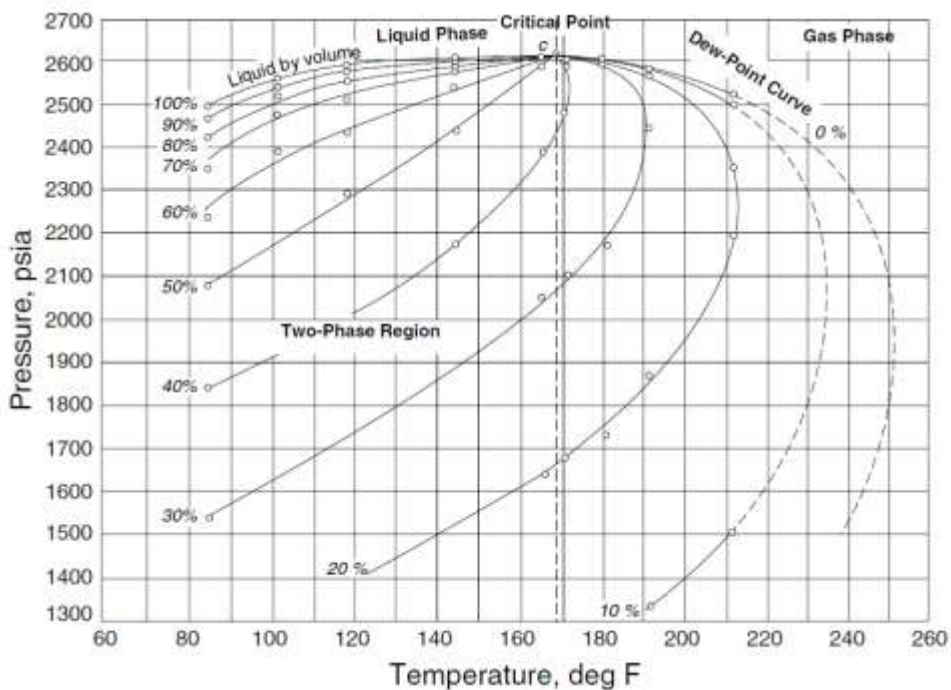


Figura 5. Diagrama de fases – presiones de saturación

La temperatura cricondentérmica y la presión cricondenbárica corresponden a la máxima temperatura y presión donde coexisten fases líquido y vapor.

La temperatura crítica ocurre cuando la fracción líquida pasa del 100 % al 0%, y se puede estimarse usando el siguiente procedimiento:



- a- Asumir una presión superior a la presión cricondenbarica.
- b- Encontrar constantes de equilibrio usando la Ecuación 3.6.
- c- Efectuar análisis de estabilidad para calcular la fracción líquido a una temperatura.
- d- Si la fracción de líquido es igual a 1.0 entonces realizar nuevos cálculos a distintas temperaturas. En el caso contrario existe la fracción de liquida es 0 por tanto se ha estimado una temperatura critica.

El procedimiento del análisis de estabilidad se detalla a continuación:

- a- Calcular las fugacidades de la mezcla.

Se calculan los parámetros de la Ecuación de Estado Peng Robinson, luego se resuelve la ecuación cúbica de estado por el método de cardano (Ver Anexo A), y se calculan las fugacidades (Ecuación 3.11).

$$\ln f_i = \ln(\phi_i) = -\ln(Z - B_{\text{mix}}) + (Z - 1) \frac{b_{-i}}{b_{\text{mix}}} - \frac{A_{\text{mix}}}{2^{1.5} B_{\text{mix}}} \left[ \frac{1}{a} (2\sqrt{a} T_i S_{-aj}(i)) - \frac{b_{-i}}{b_{\text{mix}}} \right] \ln \left( \frac{Z + (2^{0.5} + 1) B_{\text{mix}}}{Z - (2^{0.5} - 1) B_{\text{mix}}} \right) \quad (3.11)$$

Donde el coeficiente de fugacidad del componente  $i$  se denota  $\phi_i$ , y los demás son parámetros de la Ecuación de Estado.

La fugacidad se calcula mediante la Ecuación 3.12.

$$f_{zi} = \phi_i z_i P \quad (3.12)$$

Donde, la fracción molar se denota como  $z_i$ , y la fugacidad del componente  $f_{zi}$ .

- b- Estimar las constantes de equilibrio,  $K_i$  iniciales a partir de la Ecuación 3.6.
- c- Calcular los números molares de la segunda fase (Ecuación 3.13a-3.13b).

$$Y_{vi} = z_i K_i \quad (3.13a) \qquad Y_{li} = z_i / K_i \quad (3.13b)$$

$Y_{vi}/Y_{li}$  : Número molar del componente  $i$  en la segunda fase (vapor/líquido)

- d- Sumar los números molares (Ecuación 3.14a-3.14b).

$$S_v = \sum_{i=1}^N Y_{vi} \quad (3.14a) \qquad S_l = \sum_{i=1}^N Y_{li} \quad (3.14b)$$

Luego se verifica si la estabilidad:

$S_v \leq 1$  La prueba de vapor es estable

$S_l \leq 1$  La prueba de líquido es estable

Si ambas pruebas son estables o convergen a la solución trivial, la mezcla es estable, y por lo tanto se presenta en una sola fase. Si una de las pruebas no es estable, la mezcla es inestable y se presentará como dos fases. En la Tabla 1 se muestran las situaciones posibles.

Tabla 1. Criterio de Estabilidad

	Prueba Vapor	Prueba Líquido
<b>ESTABLE</b>	$S_v \leq 1$	$S_l \leq 1$
	$S_v \leq 1$	Solución Trivial
	Solución Trivial	$S_l \leq 1$
	Solución Trivial	Solución Trivial
<b>INESTABLE</b>	$S_v > 1$	$S_l > 1$
	$S_v > 1$	$S_l \leq 1$
	$S_v > 1$	Solución Trivial
	$S_v \leq 1$	$S_l > 1$
	Solución Trivial	$S_l > 1$

### 3.3 Equilibrio Líquido – Vapor

El equilibrio líquido vapor se realiza mediante la ecuación de estado Peng-Robinson y se predice la fracción de fase líquida y vapor a medida que la presión del yacimiento disminuye.

Primero se realiza una prueba de estabilidad. Si el resultado es estable no se realiza un equilibrio líquido vapor, y se considera que el fluido se encuentra en una sola fase. Si el resultado es inestable se considera que existen dos fases y se procede a realizar el equilibrio líquido vapor.

Se procede entonces de la siguiente manera:

- a- Resolver la ecuación de Rachford-Rice [41] (Ecuación 3.15) para los  $K_i$  iniciales por el método de Bisección.

$$\sum_{i=1}^N \frac{z_i(k_i - 1)}{V(k_i - 1) + 1} \quad (3.15)$$

- b- Calcular la composición de cada fase del sistema.

$$x_i = \frac{z_i}{V(k_i - 1) + 1} \quad y_i = \frac{z_i k_i}{V(k_i - 1) + 1} \quad (3.16)$$

- c- Evaluar los parámetros de la ecuación cubica de estado y aplicar leyes de mezclas (ver Anexo A).
- d- Resolver la Ecuación de estado mediante el método de Cardano [42] y obtener los factores de compresibilidad  $Z$  dándole solución a la ecuación (Ver Anexo A).
- e- Calcular las fugacidades de cada componente para cada factor de compresibilidad  $Z$ .
- f- Escoger los  $Z$  que minimicen la energía libre de Gibbs normalizada para la mezcla (Ecuaciones 3.11 -3.12).
- g- Evaluar la condición de equilibrio.

$$\sum_{i=1}^N \left( \frac{f_i^L}{f_i^V} - 1 \right) < 1 * 10^{-12}$$

Si este criterio no se cumple calcular los nuevos valores para las constantes de equilibrio y repetir el proceso.

$$k_i^{n+1} = k_i^n \frac{f_i^L}{f_i^V}$$

Al final se predice la fracción líquida y vapor de un fluido de yacimiento con cambios de presión a temperatura constante.

El diagrama de bloques del procedimiento de equilibrio de fases se presenta en la Figura 10.

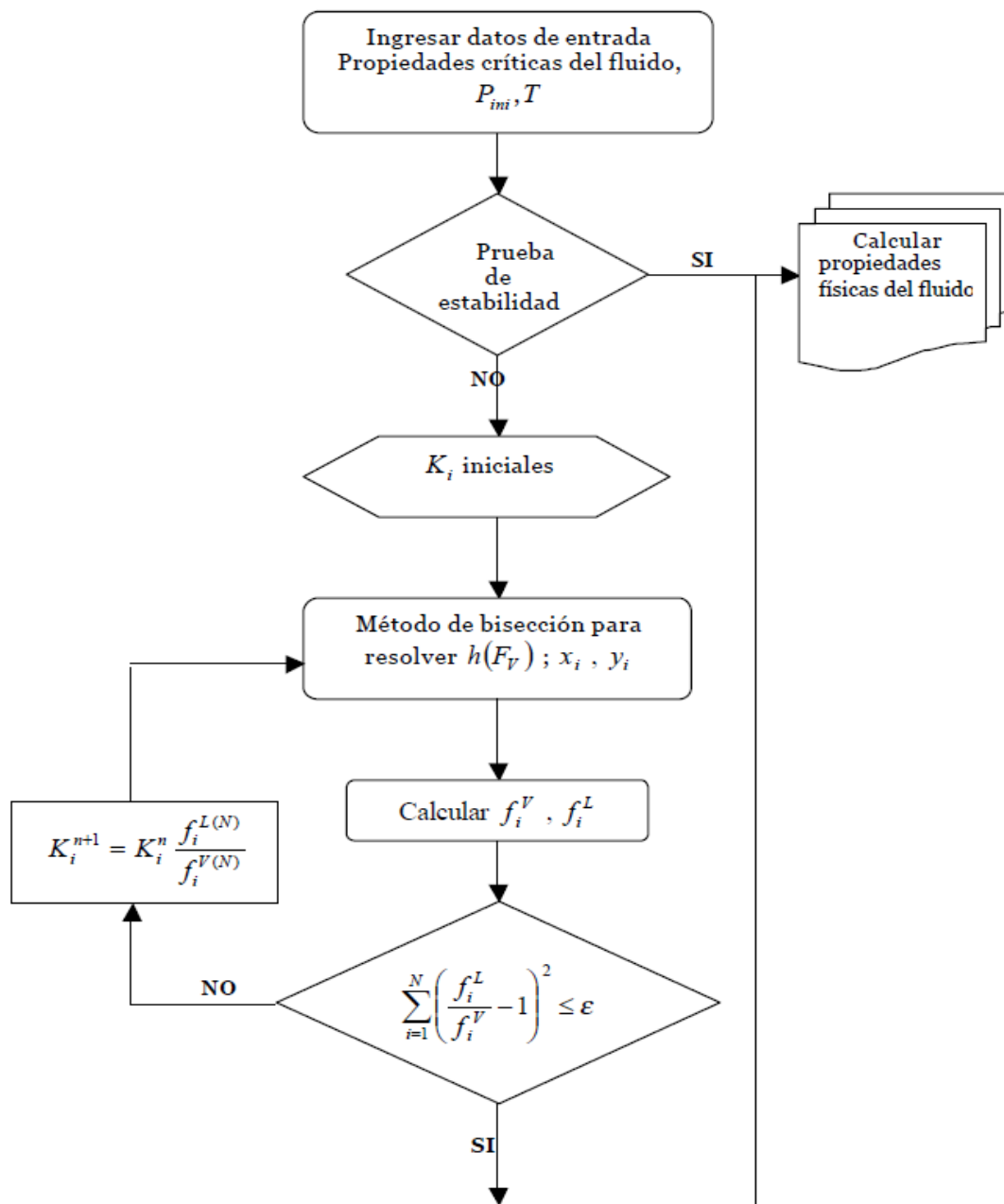


Figura 6. Diagrama de Flujo Equilibrio de Fases [43].

### 3.4 Propiedades Físicas

Con el desarrollo del equilibrio líquido vapor de un fluido de yacimiento se calculan las propiedades físicas del fluido a todas las condiciones de presión y temperatura. Mediante el análisis de estabilidad se tiene en cuenta si la fase del fluido es líquida, gaseosa o bifásica. Se calculan las siguientes propiedades físicas (Ver Anexo C):

- Gravedad Especifica
- Pesos Moleculares
- Volumen molar del líquido
- Densidad
- Solubilidad del gas
- Factores volumétricos
- Viscosidades
- Compresibilidades

### **3.5 Resultados Modelo Termodinámico de Comportamiento de Fases**

La simulación realizada para el comportamiento de fases, permite conocer la cantidad de líquido y vapor que se tiene a determinada presión y temperatura, además de la composición de cada fase. Se obtiene también el diagrama de fases.

#### **3.5.1 Datos Necesarios para la Simulación**

La información del fluido requerida para la validación del modelo de comportamiento de fases fue suministrada por Ecopetrol para un pozo colombiano [44].

En la Tabla 2 se presenta la composición del fluido y su respectiva caracterización.

*Tabla 2. Composición total del sistema y propiedades por cada componente.*

Componente	zi	mw	Tc (R)	Pc (Psi)	w	Vc (ft3/lbm)	Si
Benceno	0.1701	78.11	1013.12	890.40	0.2093	0.0531	-0.0487
Tolueno	0.5085	92.14	1066.47	595.50	0.2633	0.055	-0.01449
CO2	0.1481	44.01	87.91	1071.00	0.2667	0.0344	-0.0817
N2	4.1011	28.02	290.75	731.40	0.0372	0.0461	-0.1927
C1	49.8553	16.04	343.37	667.80	0.104	0.0988	-0.1927
C2	9.0320	30.07	550.09	707.80	0.0968	0.0783	-0.0817
C3	6.5676	44.09	666.01	616.30	0.1524	0.0727	-0.1288
I-C4	2.0093	58.12	734.98	529.10	0.1848	0.0714	-0.1595
N-C4	3.5396	58.12	765.65	550.70	0.201	0.0703	-0.1134
I-C5	1.5548	72.15	832.10	490.40	0.2223	0.0679	-0.0844
N-C5	1.2359	72.16	845.70	488.60	0.2539	0.0675	-0.0675
C6	1.3221	86.17	913.70	436.90	0.3007	0.0688	-0.0608
C7	2.0270	96.00	985.00	483.00	0.25	0.06395	-0.07647
C8	2.2213	107.00	1036.00	419.00	0.312	0.06262	-0.05768
C9	1.8141	121.00	1085.00	383.00	0.348	0.06273	-0.03678
C10	1.4452	134.00	1128.00	351.00	0.385	0.06273	-0.01975
C11	1.0525	147.00	1166.00	325.00	0.419	0.06291	-0.00454
C12	0.9120	161.00	1203.00	302.00	0.454	0.06306	-0.01018
C13	0.9945	175.00	1236.00	286.00	0.484	0.06311	-0.02349
C14	0.8322	190.00	1270.00	270.00	0.516	0.06316	-0.03643
C15	0.8897	206.00	1304.00	255.00	0.55	0.06325	-0.04899
C16	0.6800	222.00	1332.00	241.00	0.582	0.06342	-0.06047
C17	0.6091	237.00	1360.00	230.00	0.613	0.0635	-0.07039
C18	0.6383	251.00	1380.00	222.00	0.638	0.06362	-0.07901
C19	0.5351	263.00	1400.00	214.00	0.662	0.06372	-0.08596
C20	0.4660	275.00	1421.00	207.00	0.69	0.06384	-0.09256
C21	0.4230	291.00	1442.00	200.00	0.717	0.06394	-0.10085
C22	0.3951	305.00	1461.00	193.00	0.743	0.06402	-0.10768
C23	0.3664	318.00	1480.00	188.00	0.768	0.06408	-0.1137
C24	0.3372	331.00	1497.00	182.00	0.793	0.06417	-0.11945
C25	0.3241	345.00	1515.00	177.00	0.819	0.06431	-0.12535
C26	0.3030	359.00	1531.00	173.00	0.844	0.06438	-0.13098
C27	0.2925	374.00	1547.00	169.00	0.868	0.06443	-0.13673
C28	0.2576	388.00	1562.00	165.00	0.894	0.06454	-0.14186
C29	0.2640	402.00	1574.00	161.00	0.915	0.06468	-0.14679
C30+	1.8761	580.00	1926.79	475.74	0.0441	0.0136	-0.19607

En la Tabla 3 se presentan datos de propiedades del yacimiento necesarios para el comportamiento de fases.

*Tabla 3. Datos de inicio y propiedades del yacimiento.*

<b>Presión de Saturación (psi)</b>	4370
<b>Temperatura yacimiento (°F)</b>	263
<b>Gravedad API</b>	38
<b>MWC30+ (lbm/lbmol)</b>	580
<b>γC30+</b>	0,88

### 3.5.2 Resultados Curva Equilibrio de Fases

La presión de saturación del fluido de yacimiento es calculada mediante el modelo a la temperatura que se encuentre el yacimiento. En la Tabla 4 se presenta la predicción de la presión de saturación a 263°F y se compara con la presión de saturación experimental.

*Tabla 4. Resultados Presión de Saturación*

<b>Presión de saturación experimental</b>	4370 psi
<b>Presión de saturación simulada</b>	4331.497 psi
<b>Numero de iteraciones:</b>	160

Se calcula el Porcentaje de Error con la Ecuación 3.17.

$$\% Error = \frac{|P_{Sat,exp} - P_{Sat,simulada}|}{P_{Sat,exp}} * 100 \quad (3.17)$$

Se Obtiene un **%Error = 0,881 %**

Con el cálculo de las presiones de saturación a diferentes temperaturas de yacimiento se construye la curva de equilibrio de fases Presión -Temperatura. La curva de equilibrio se presenta en la Figura 7.



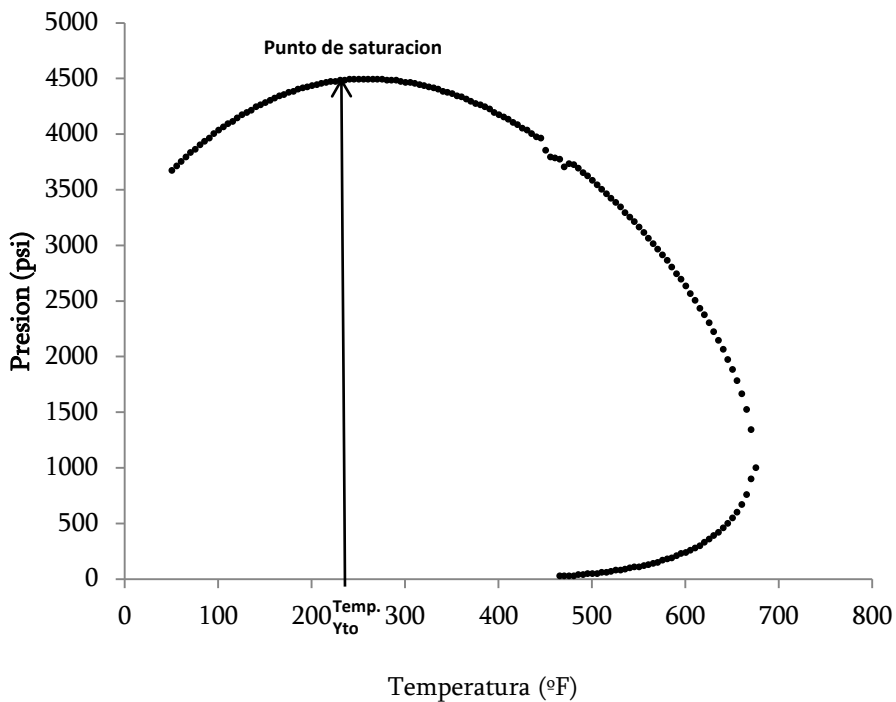


Figura 7. Diagrama de Fases P-T, Campo Colombiano.

La simulación del equilibrio líquido vapor muestra el comportamiento de fases del fluido de yacimiento.

En las Figuras 8 y 9 se presenta el comportamiento de las fracciones líquida y vapor del fluido de yacimiento de un pozo Colombiano con cambios de Presión, donde se observa que el fluido original está en fase líquida y cuando se despresuriza en la presión de saturación aparece la fase gas.

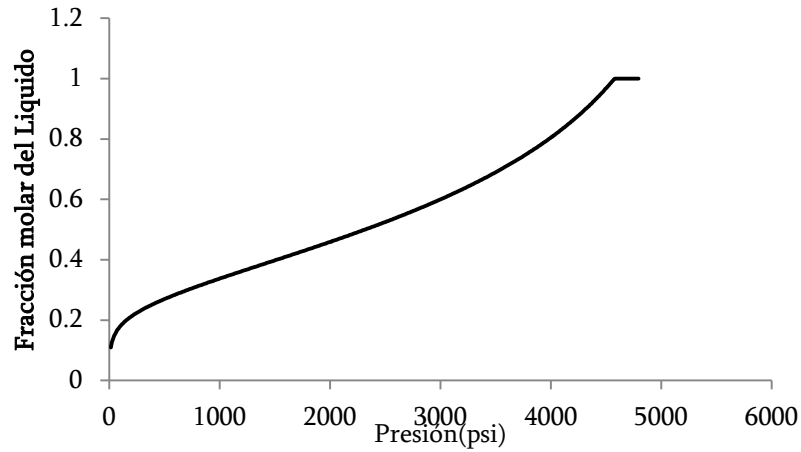


Figura 8. Fracción molar del líquido pozo Colombiano.

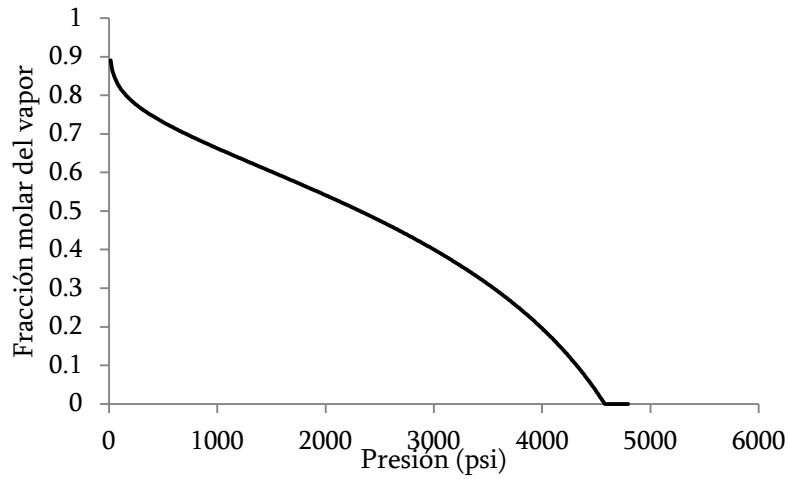


Figura 9. Fracción molar del vapor pozo Colombiano.

Al Desarrollar el equilibrio líquido vapor, las ecuaciones de estado estiman una variable importante para comprender el comportamiento del fluido de yacimiento como el factor de compresibilidad de la fase líquida y de la fase vapor. (Ver Figuras 10 y 11)

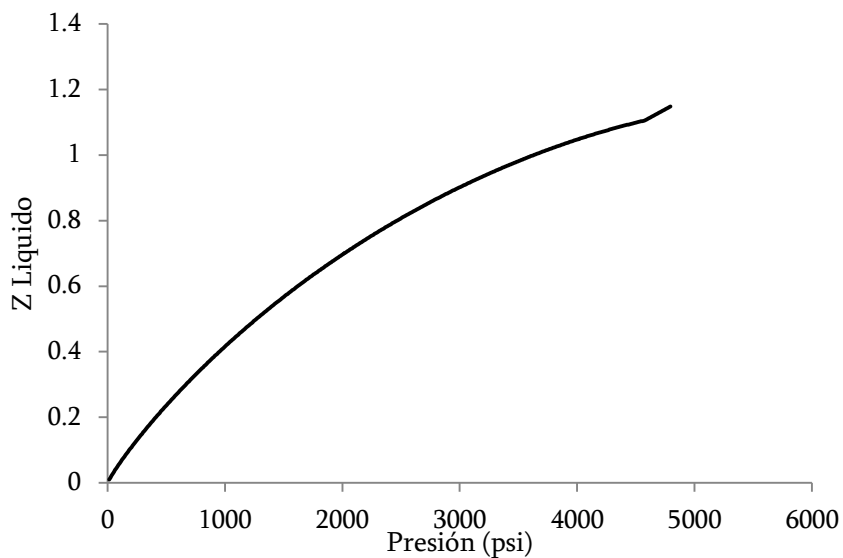


Figura 10. Factor de Compresibilidad de la fase líquida pozo Colombiano.

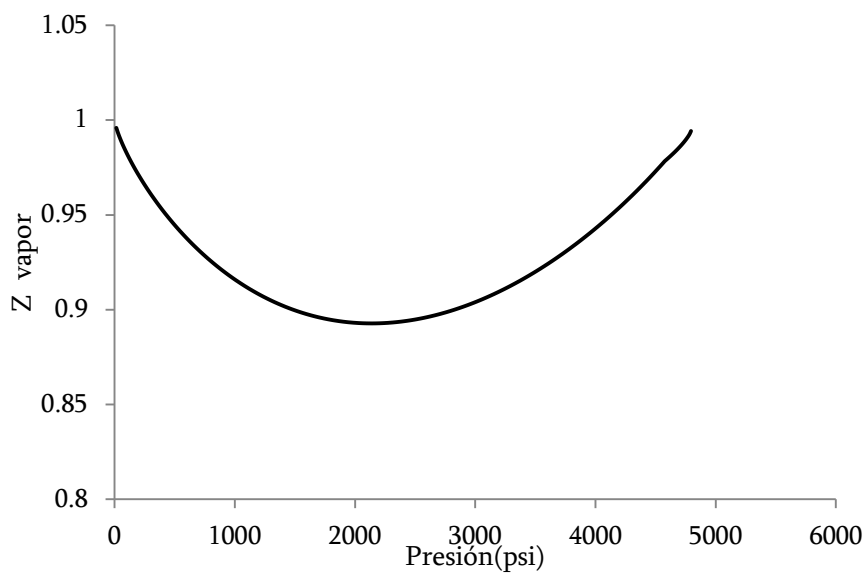


Figura 11. Factor de Compresibilidad de la fase vapor pozo Colombiano Sur.

Se calcula el volumen relativo del líquido del fluido de un pozo Colombiano, y se compara la curva simulada con datos experimentales suministrados por Ecopetrol. (Ver Figura 12).

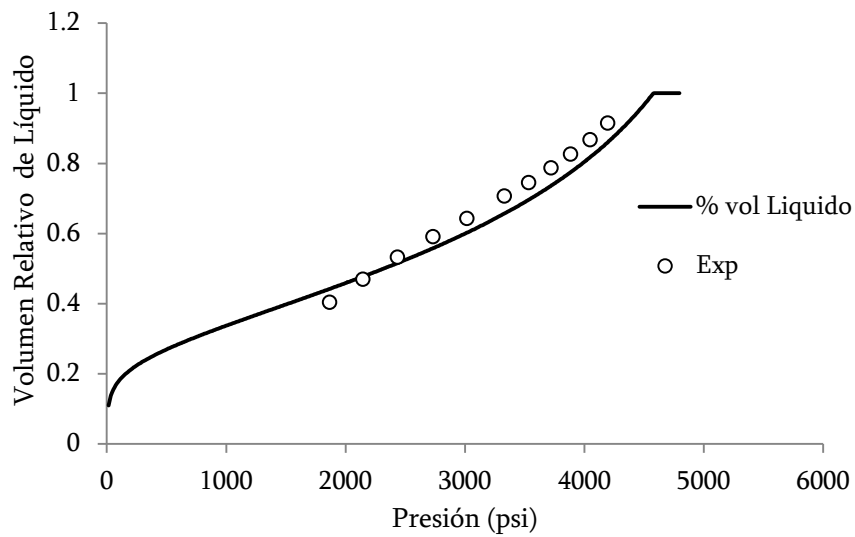


Figura 12. Volumen relativo Líquido pozo Colombiano.

Se estima el error de la curva simulada con la data experimental que se muestra en la Tabla 5.

Tabla 5. Porcentaje de Error volumen relativo líquido.

Presión	% vol. Liq. Exp.	% vol. Liq. Calc.	%Error
1868,01	0,404348	0,444444	9,91621079
2147,52	0,469565	0,475694	1,3052506
2436,34	0,532609	0,513889	3,5147735
2734,47	0,591304	0,559028	5,45844439
3018,63	0,643478	0,604167	6,10914437
3330,75	0,706522	0,659722	6,62399755
3535,71	0,745652	0,697917	6,40177992
3722,05	0,786957	0,739583	6,01989689
3885,09	0,826087	0,777778	5,84793127
4048,14	0,867391	0,826389	4,72704928
4197,2	0,915217	0,871528	4,77362199
<b>Error Promedio</b>			<b>5,52%</b>

En el comportamiento de fases son estimadas las propiedades físicas del fluido como, densidades, viscosidades, pesos moleculares, factores volumétricos, compresibilidades. Ver en el Anexo D los resultados de las propiedades físicas del gas y el aceite.

## 4. Modelo de Precipitación de Asfaltenos

Los modelos utilizados para cuantificar y caracterizar el daño ocasionado por asfaltenos en la industria del petróleo describen la precipitación, depositación, y taponamiento generado por asfaltenos alrededor de pozos productores con base a dos modelos. En este capítulo, un modelo acoplado se presenta para predecir el efecto de la precipitación de asfaltenos. El modelo de solubilidad de Hirschberg [3] se implementa para estimar la solubilidad de los asfaltenos en el crudo y cuantificar la cantidad de asfaltenos precipitados.

### 4.1 Modelo Termodinámico de Solubilidad

Se han desarrollado modelos de precipitación basados en ecuaciones de estado y en la termodinámica de los polímeros en solución que describen bastante bien el comportamiento de la fase asfalteno; incluso se emplean modelos que combinan ambas alternativas [3], [11], [12].

Para la precipitación de asfaltenos se asume que estos son de naturaleza molecular y se describe su comportamiento con un modelo de solubilidad basado en el esquema de Hirschberg 1984; el cual describe la precipitación de los asfaltenos combinando la Teoría de Flory-Huggings [2] para los polímeros en solución y el concepto del parámetro solubilidad de Hildebrand [44].

El modelo se simula para dos equilibrios: un equilibrio líquido-vapor del fluido total del yacimiento, y un equilibrio líquido-pseudolíquido entre el crudo (solvente) y una fase pura líquida asfáltenos.

### Suposiciones del modelo.

- Los asfáltenos se consideran una fase pura que está disuelta en el petróleo en un estado de solución real.
- La precipitación de los asfáltenos depende de la Temperatura, Presión y composición.
- La disolución/precipitación se considera un proceso termodinámico reversible.
- La precipitación de asfáltenos no afecta el Equilibrio Líquido-Vapor

Hirschberg presenta un modelo molecular el cual asume reversibilidad. Considera a las grandes moléculas de asfáltenos similares en estructura y funcionamiento a las moléculas de polímeros. Los otros componentes del crudo, más livianos, se pueden considerar como una fase solvente en la cual los asfáltenos están disueltos.

Hirschberg fue el primero en usar la teoría de solución de los polímeros para simular el proceso de precipitación. Hirschberg combina la teoría de Flory-Huggins para los polímeros en solución y el concepto de solubilidad de Hildebrand y obtiene la siguiente expresión:

$$\varphi_A = \exp \left[ \frac{V_A}{V_L} - 1 - \frac{V_A}{RT} (\delta_A - \delta_L)^2 \right] \quad (4.1)$$

Donde  $\varphi_A$  representa la fracción de volumen de asfaltenos solubles respecto a los asfaltenos totales.  $V_A$  y  $V_L$  el volumen molar de asfaltenos y la fase líquida respectivamente.  $\delta_A$  y  $\delta_L$  parámetro de solubilidad de asfaltenos y fase líquida respectivamente.

Para el parámetro de solubilidad de los asfaltenos Wang & Civan [19] implementan la siguiente expresión:

$$\delta_A = 20.04(1 - hT) \quad (4.2)$$

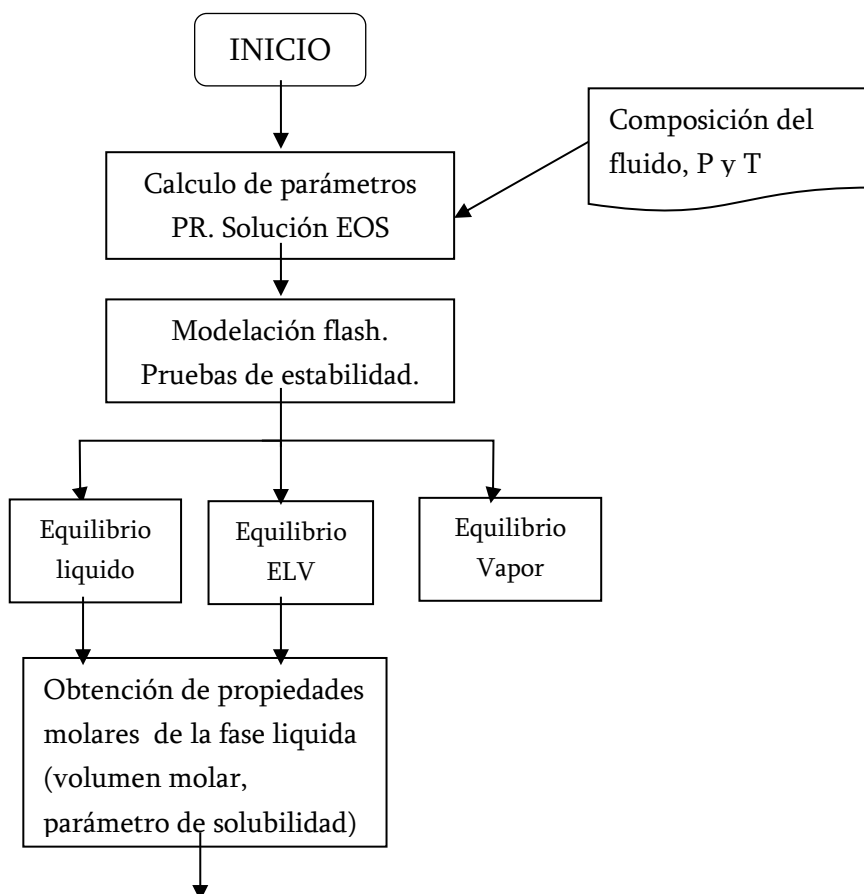
Donde T es la temperatura del sistema y h el parámetro experimental diferente para cada muestra de crudo.

A partir de La teoría de Hirschberg, y un análisis SARA [31] se obtiene la cantidad en masa del crudo precipitado con cambios en Presión y Temperatura mediante la siguiente expresión:

$$W_{AD} = W_A - \frac{\varphi_A \rho_A V_L}{M_L} \quad (4.3)$$

Donde  $W_{AD}$ : Cantidad en masa de asfalto precipitado,  $\rho_A$ : densidad del asfalto,  $M_L$ : Peso molecular del crudo.

El Diagrama de flujo del modelo de Precipitación en la Figura 13.





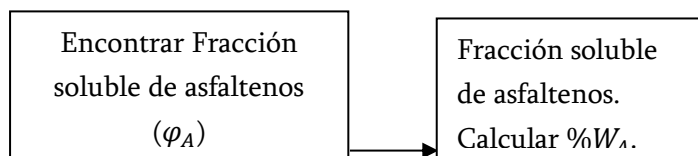


Figura 13. Diagrama de Flujo para encontrar la cantidad de asfalteno precipitado

## 4.2 Resultados Modelo de Precipitación de Asfaltenos

La simulación de la precipitación de asfaltenos se realiza a temperatura de yacimiento y se compara con datos experimentales.

Los datos para la simulación de precipitación de asfaltenos son los mismos datos que se utilizaron para el comportamiento de fases del pozo Colombiano. Otros datos necesarios se presentan en la Tabla 6.

Tabla 6. Datos Simulación Precipitación de Asfaltenos

<b>SARA Asfaltenos</b>	0.864% w/w
<b>Densidad Asfalteno</b>	1.2g/ml
<b>Parámetro de Solubilidad</b>	20 MPa <sup>1/2</sup>
<b>Asfalteno</b>	
<b>Volumen molar Asfalteno</b>	8 ft <sup>3</sup> /lbm

En la Figura 14 se presenta la validación de resultados del modelo de con información experimental de la fracción soluble de asfaltenos a temperatura de yacimiento. Los resultados de simulación se ajustan bastante bien a los datos experimentales a nivel cualitativo y cuantitativo. Se incluye una optimización de ajuste de los parámetros y se reporta el error.

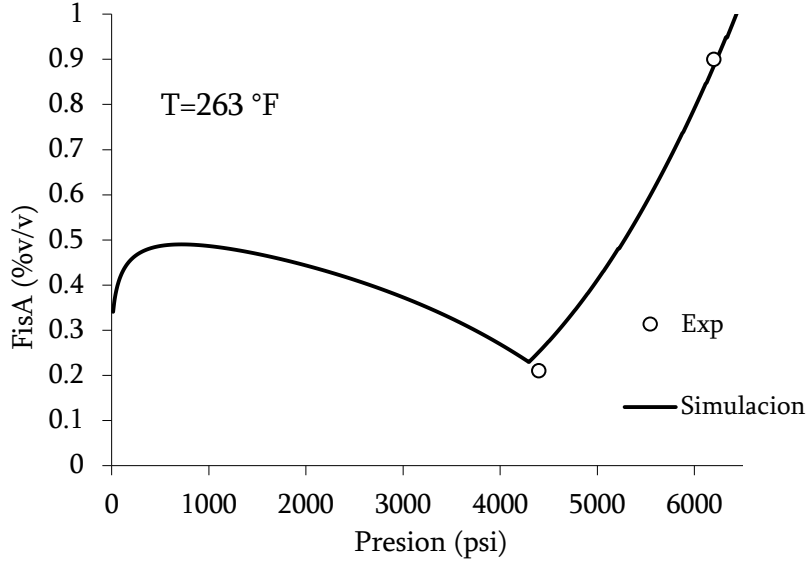


Figura 14. Validación fracción soluble de asfalteno.

El porcentaje de error de la simulación con datos experimentales se presenta en la Tabla 7.

Tabla 7. Porcentaje de Error - Fracción soluble de asfaltenos

Presión (psi)	Experimental	Simulada	% Error
4400	0.211	0.251	18
6200	0.901	0.887	1.5

En la Figura 15 se presentan la fracción másica de precipitado de asfalteno en función de la presión del yacimiento. Cercano al punto de saturación se encuentra la mayor cantidad de precipitado equivalente 0.7 %w/w de fluido de yacimiento para una temperatura de 263°F. A presiones inferiores a la de saturación se estima una redisolución de los asfaltenos en el crudo.

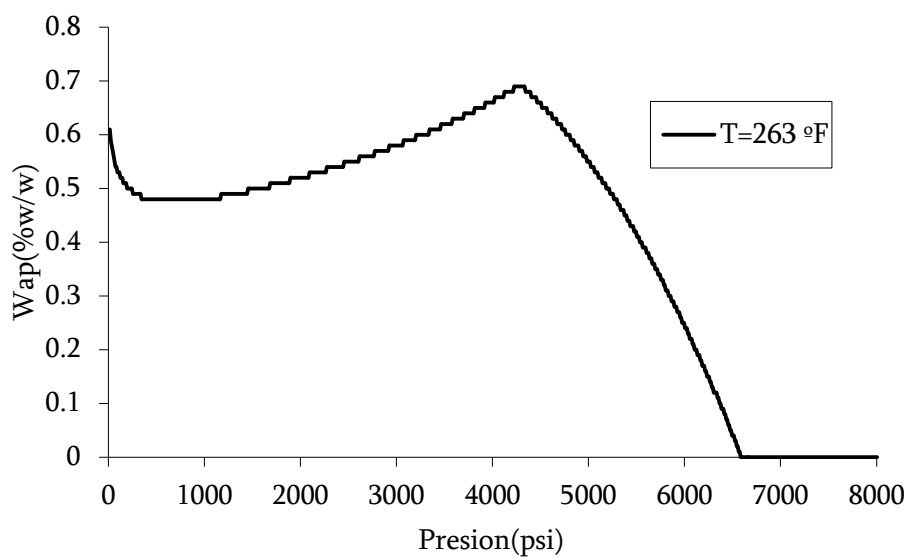


Figura 15. Cantidad precipitada de Asfalteno.

En las Figuras 16 y 17, se presenta la fracción soluble y la cantidad precipitada de asfaltenos con presión parametrizada a diferentes temperaturas.

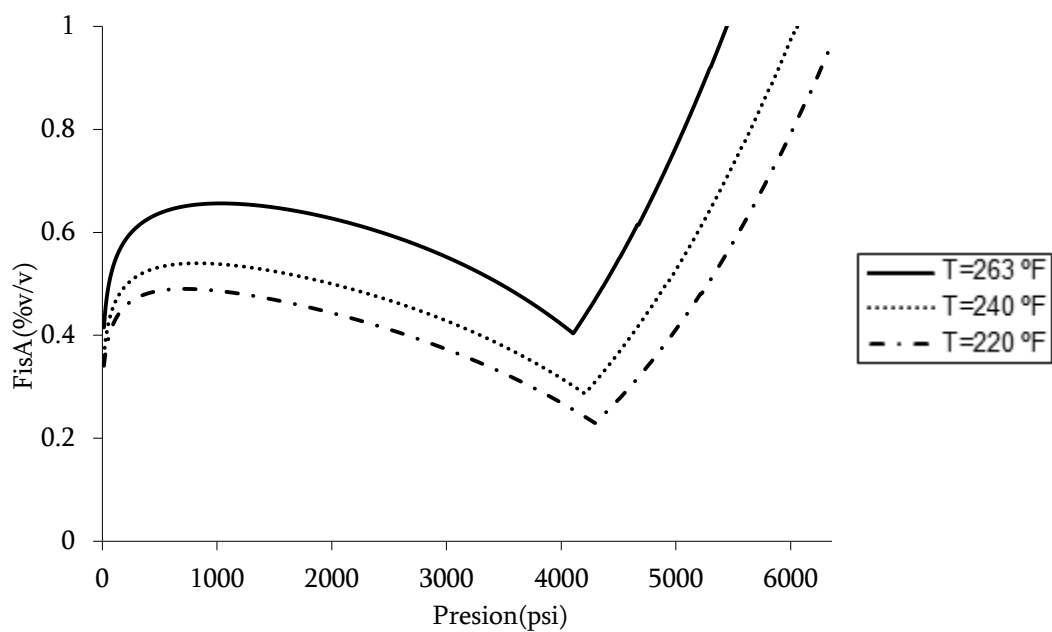


Figura 16. Fracción soluble de asfaltenos a diferentes Temperaturas.

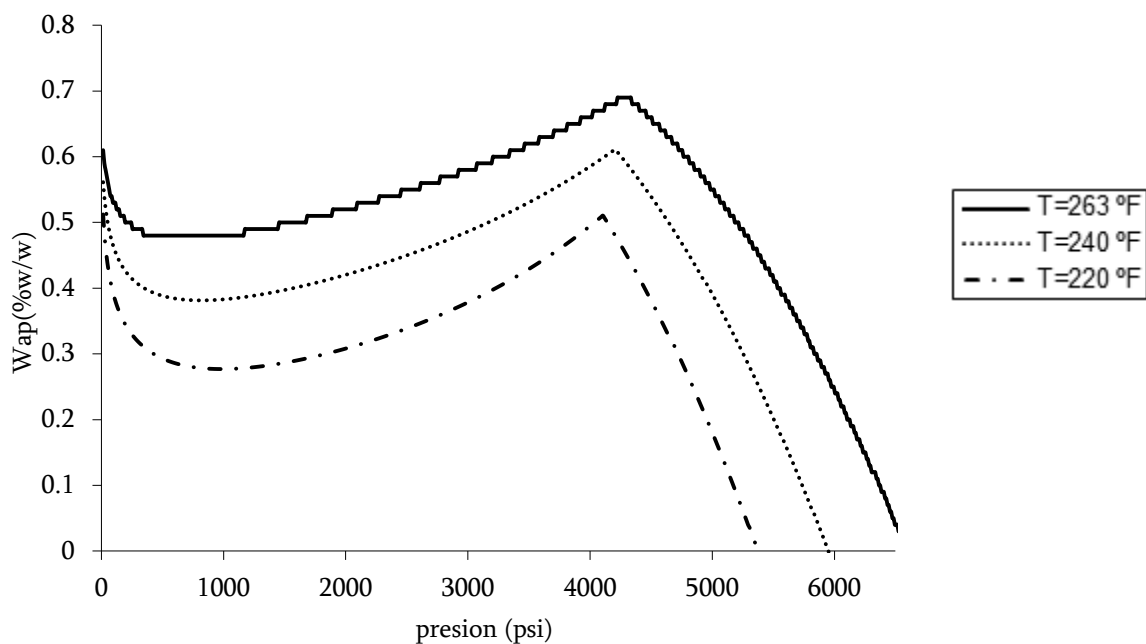


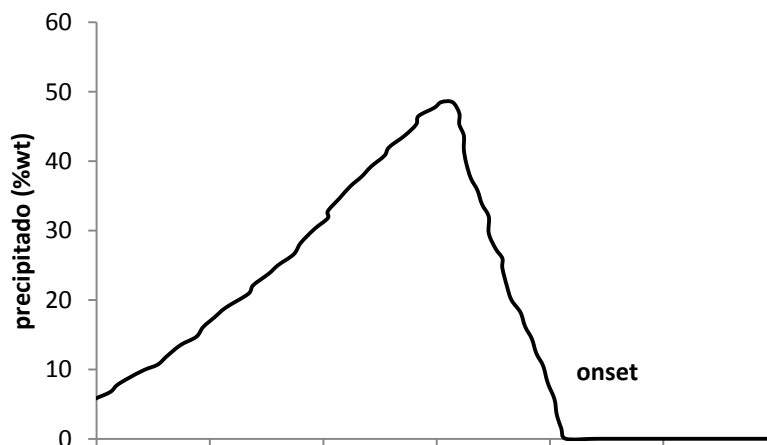
Figura 17. Cantidad Precipitada de asfaltenos a diferentes Temperaturas.

Con la variación de temperatura la estabilidad de los asfaltenos en la presión tiene la misma tendencia. Se observa que a mayor temperatura la cantidad de asfaltenos precipitada es mayor y la cantidad máxima de precipitación sigue siendo el punto de saturación del fluido.

## 5. Onset de Precipitación

El Onset de precipitación está definido como el punto en el cual los asfaltenos que se encuentran disueltos en el fluido de yacimiento empiezan a precipitarse debido a cambios en variables como presión, temperatura o composición. En este capítulo se desarrolla un modelo termodinámico para predecir la presión de Onset de los asfaltenos.

En el laboratorio se ha intentado calcular la presión de Onset. Novosad and Costain [45] predicen el Onset de precipitación mediante detección por cambios de intensidad de luz, MacMillan et al. [46], realizó experimentos en fluorescencia óptica y conductividad eléctrica, Escobedo and Mansoori [47], encontraron el Onset mediante mediciones de viscosidad e intensidad superficial del fluidos asfálticos (Ver Figura 18).



*Figura 18. Presión Onset de precipitación de asfaltenos.*

A medida que la presión desciende la cantidad de precipitado aumenta hasta un máximo como se observa en la figura 18. Siguiendo este mismo comportamiento la cantidad de asfalto precipitado alcanza su nivel más alto en la presión de saturación y por debajo la cantidad de asfalto precipitado disminuye.

Debido a la naturaleza del crudo, su composición y propiedades de yacimiento la presión Onset de precipitación es diferente en cada fluido de yacimiento y resulta complejo estimar el Onset para cada sistema. En este trabajo se desarrolla un modelamiento para predecir la presión Onset estimando el comportamiento y la estabilidad del asfalto en la fracción líquida aceite de un fluido de yacimiento.

## 5.1 Modelo Presión Onset de Precipitación

El punto Onset se modela a partir de los parámetros de solubilidad del líquido. Los puntos de estabilidad de los asfaltenos floculados se toman como partida para encontrar la presión Onset realizando un equilibrio líquido (asfaltenos) – líquido (aceite). Para cumplir con el equilibrio los potenciales químicos deben ser iguales cumpliendo la siguiente condición:

$$\frac{\mu_a - (\mu_a)_{ref}}{RT} = 0 \quad (5.1)$$

Donde  $\mu_a$  es el potencial químico asociado a la fracción de asfaltenos.

Realizando el equilibrio de fases mediante el modelo de Yang [48] y con la Ecuación 5.2 se obtiene la definición del factor  $F_0$ , llamado factor de estabilidad del asfalteno.

$$F_0 = \left[ 1 - \frac{V_A}{V_L} + \ln \left( \frac{x_A V_A}{V_L} \right) + \frac{V_A}{RT} (\delta_A - \delta_L)^2 \right] = 0 \quad (5.2)$$

Para los asfaltenos se necesitan sus propiedades volumen molar  $V_A$  y parámetro de solubilidad  $\delta_A$ . Se obtienen los parámetros de solubilidad del líquido (aceite)  $\delta_L$  y volumen molar de líquido  $V_L$ , del equilibrio líquido - líquido entre los componentes del SARA mediante el uso de una modificación de la ecuación de estado Peng Robinson PR [49] (Ecuación 5.3).

$$P = \frac{RT}{\bar{r}[V^l - (b - c)]} \frac{a}{(V^l + c)(V^l + c + b) + b(V^l + c - c)} \quad (5.3)$$

Donde a, b y c son parámetros de la ecuación de estado modificada, y  $V^l$  el volumen molar modificado. La modificación se realiza mediante el parámetro  $\bar{r}$  que se define como relación de pesos moleculares del asfalteno y de la fase líquida.

Los parámetros modificados se definen:

$$a = \bar{r}^2 a_m \quad b = \bar{r} b_m \quad c = \bar{r} c_m \quad V^l = V^l / \bar{r}$$

$a_m, b_m, c_m$  son parámetros de mezcla de la ecuación PR, y  $V^l$  volumen molar del líquido.

Para el procedimiento tenemos 4 componentes: Saturados, Aromáticos, resinas y asfaltenos. Las propiedades críticas y factor acéntrico de estos componentes se predicen mediante correlaciones propuestas por Avaulle et al. [50] y Riazi and Al-Sahhaf [51] que depende del peso molecular.

Para aromáticos, resinas y asfaltenos:

$$T_c(K) = 77.85M^{0.4708} \quad (5.4)$$

$$P_c(bar) = 1891M^{-0.7975} \quad (5.5)$$

$$w = c_f[0.5837 \ln(M) - 2.5389] \quad (5.6)$$

Para saturados:

$$\theta = \theta_\infty - \exp(A - BM^C) \quad (5.7)$$

Y la Tabla 8:

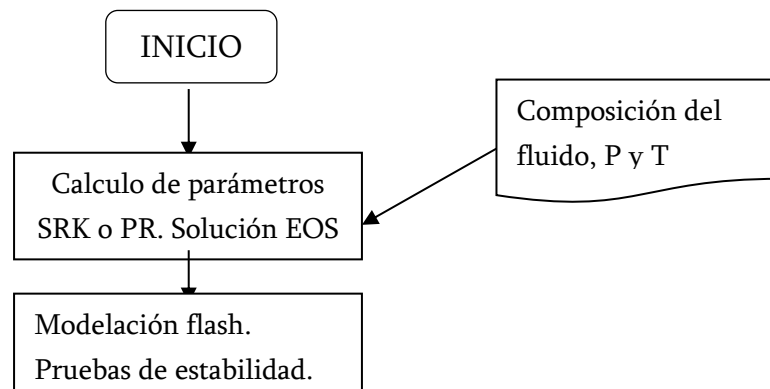
*Tabla 8. Constantes Correlación de Riazi para Saturados*

$\theta$	$\theta_\infty$	$A$	$B$	$C$
$T_b$	1.070	6.98291	0.02013	0.67
$T_b/T_c$	1..15	-0.41966	0.02436	0.58
$-P_c$	0	4.65757	0.13423	0.50
$-w$	0.3	-3.06826	-1.04987	0.20

Teniendo volumen molar y parámetro de solubilidad del asfaltenos se pueden usar las ecuaciones de estado para evaluar  $\delta_L$  y  $V_L$ . Se obtienen los parámetros de solubilidad al líquido conociendo los parámetros de la Ecuación de estado Peng Robinson. El valor del parámetro de solubilidad depende directamente del valor del volumen del líquido por lo que se recurre a un procedimiento iterativo. El proceso se describe a e a continuación:

1. Suponer presión Onset por encima de la presión de saturación.  $P_{os} > P_b$
2. Calcular parámetros a, b, y c de la EOS, Encontrar propiedades críticas de las fracciones SARA.
3. Solucionar EOS a partir de la presión Onset supuesta y la temperatura del sistema.
4. Calcular los volúmenes molares de la fracción líquida.
5. Encontrar parámetro de solubilidad.
6. Resolver  $F_o$ .
7. Si  $F_o < 0$ , los asfaltenos son estables,  $P_{os} = P_{os} - \Delta P$ , repetir los pasos 2- 6.
8. Si  $F_o > 0$ , los asfaltenos son inestables,  $P_{os} = P_{os} - \Delta P$ , repetir los pasos 2-6
9. Si  $F_o < \text{tol}$ , para el proceso e imprimir presión Onset.

El algoritmo del modelo de predicción de la presión Onset se presenta en la Figura 19.





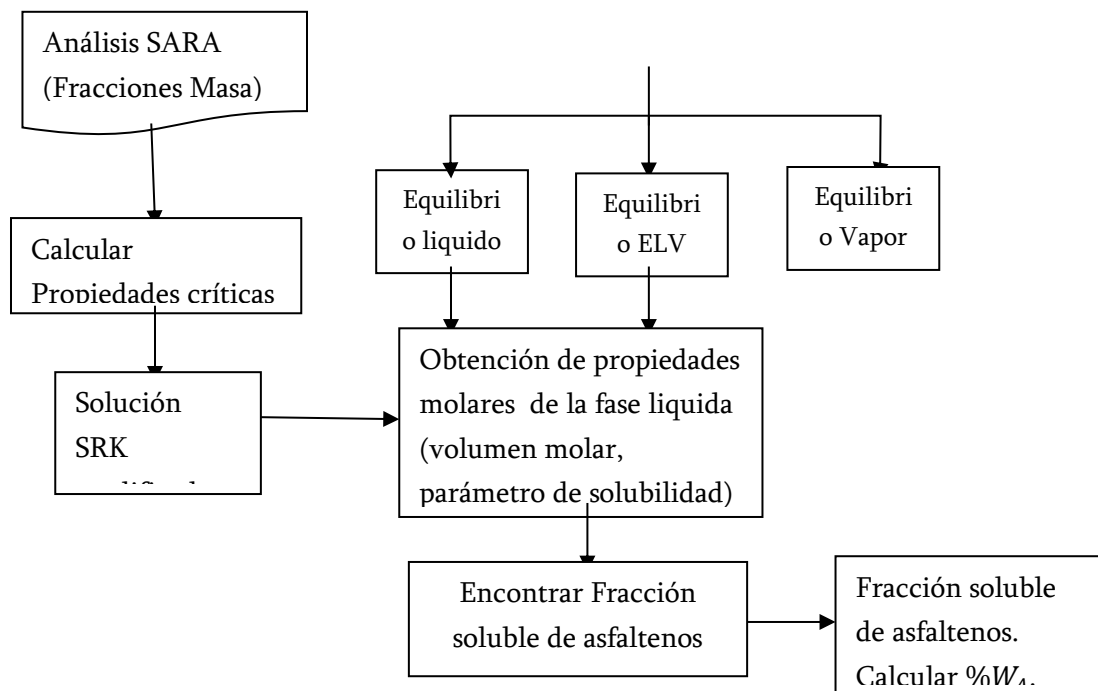


Figura 19. Diagrama de Flujo – Presión Onset de Precipitación.

## 5.2 Resultados de la Predicción de la Presión Onset

La información del fluido requerida para la validación del modelo de presión Onset de precipitación la misma suministrada por Ecopetrol del pozo Colombiano [44]. (Ver Tablas 9, 10 y 11).

Tabla 9. Presión de precipitación de asfaltenos.

Temperatura °F	Presión Onset Psi
263	5700
250	5650
220	5500
200	----

Los parámetros de solubilidad del asfaltenos se predicen a diferentes temperaturas con la correlación de Wang (Ecuación 4.2) y con  $h = 0.00005$  [25]. Se presentan en la Tabla 10.

Tabla 10. Parámetro de solubilidad de los asfaltenos a diferentes temperaturas.

Temperatura °F	263	250	220	200
<b>Parámetro Solubilidad (MPa<sup>1/2</sup>)</b>	19,497	19,524	19,586	19,627

Se realiza la simulación matemática termodinámica y se predice el parámetro de solubilidad del petróleo respecto a la presión a diferentes temperaturas (Figura 20). Se observa que el parámetro de solubilidad es menor con el aumento de la temperatura.

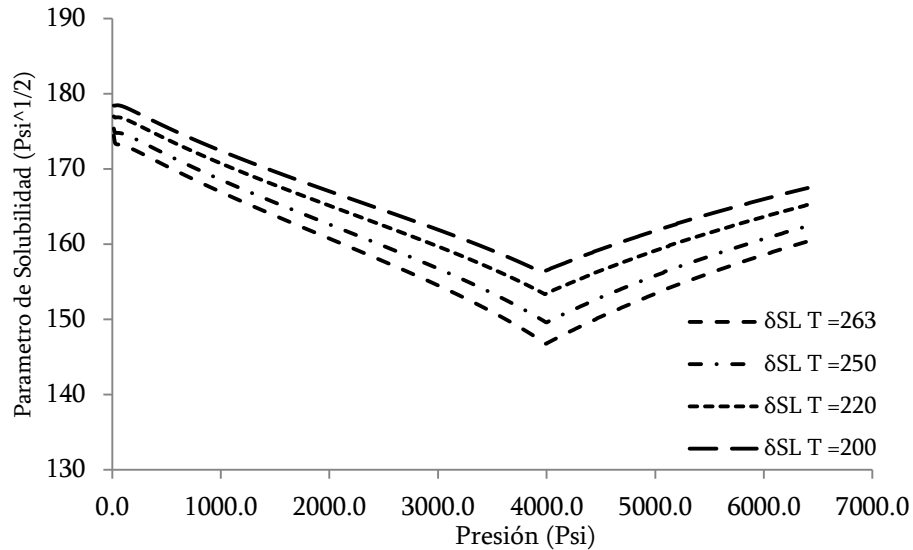
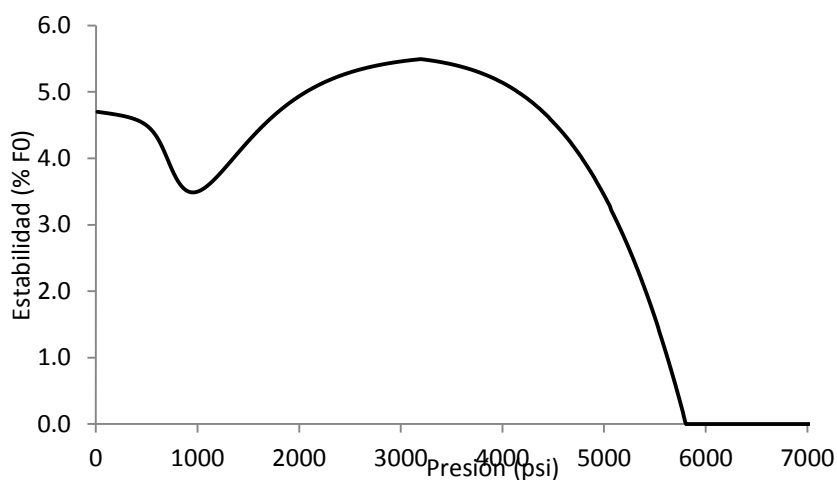


Figura 20. Parámetro de Solubilidad del fluido pozo Colombiano.

Se calcula el factor  $Fo$  con la ecuación de Yang (Ecuación 5.2) para observar la estabilidad de los asfaltenos. Cuando el factor  $Fo$  es mayor que cero los asfaltenos son inestables en el fluido y ya se encuentran precipitados en el medio poroso. Si el Factor  $Fo$  es menor que cero el fluido se encuentra a presiones mayores al punto de Onset y los asfaltenos están disueltos el fluido de yacimiento. El factor  $Fo$  es cero justo en el Onset de precipitación y esa presión es tomada como la Presión Onset del fluido simulada. (Ver Figura 21).



*Figura 21. Punto de estabilidad de los asfaltenos. Punto Onset de precipitación.*

La estabilidad de los asfaltenos puede variar según la composición y temperatura del sistema multicomponente de hidrocarburos. En la Figura 22 se observan la estabilidad de los asfaltenos y las presiones Onset a 3 diferentes temperaturas.

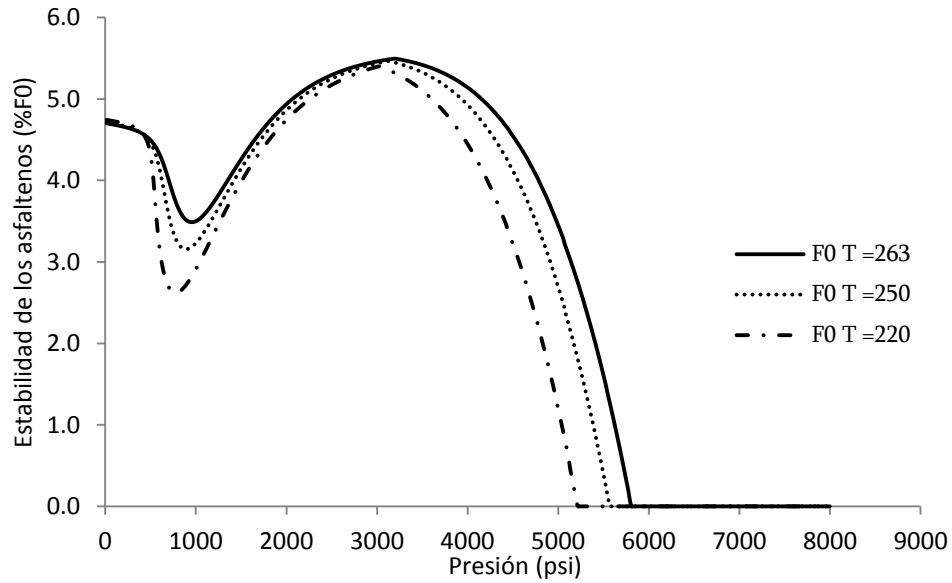


Figura 22. Variación de la estabilidad de los asfaltenos con la temperatura.

A partir de la Figura 22 se puede observar el comportamiento de las presiones Onset, y se puede realizar una comparación con el modelo experimental. La Tabla 11 presenta los valores de presión Onset experimental y calculada, donde el modelo reporta un error medio cuadrado menor a 2%.

Tabla 11. Comparación presión Onset experimental y calculada del pozo Colombiano.

Temperatura °F	Presión Onset Exp. Psi	Presión Onset Cal Psi	% Error
263	5700	5806,8	1.874
250	5650	5571,6	0.382
220	5500	5318,8	0.342
<b>% Error promedio</b>			<b>0.866%</b>

Se calcula el % Error con la ecuación

$$\% \text{ Error} = \frac{|P_{\text{Onset,exp}} - P_{\text{Onset,simulada}}|}{P_{\text{Onset,exp}}} * 100$$

Se grafica el Onset de precipitación con la presión a diferentes temperaturas de yacimiento diferentes (Figura 23).

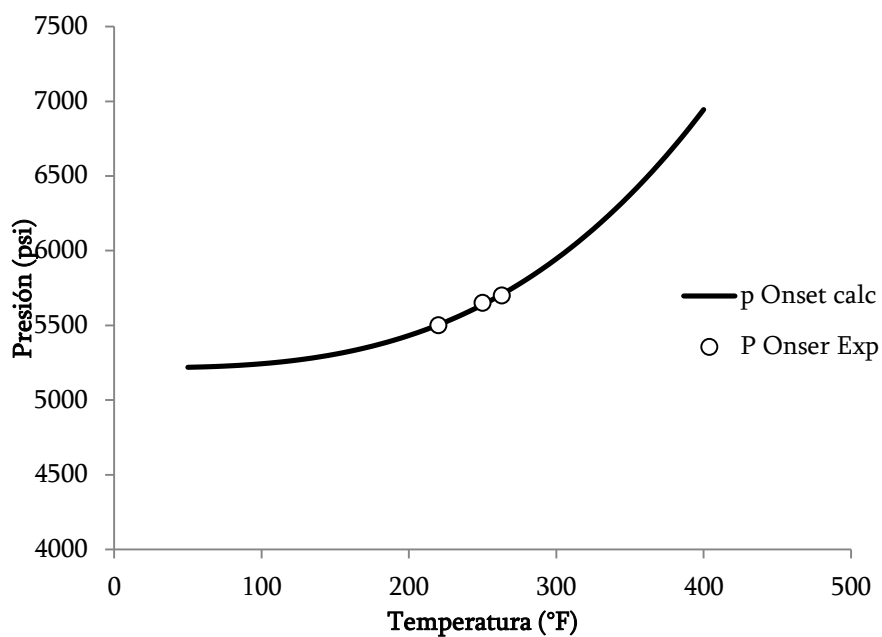


Figura 23. Presión Onset vs Temperatura del pozo Colombiano.

El resultado final después de realizar el comportamiento de fases, el modelo termodinámico de solubilidad de asfalteno, y la predicción de la presión Onset de precipitación es la construcción del diagrama de fases Asfalteno-Líquido-Gas de un fluido de yacimientos (Ver Figura 24).

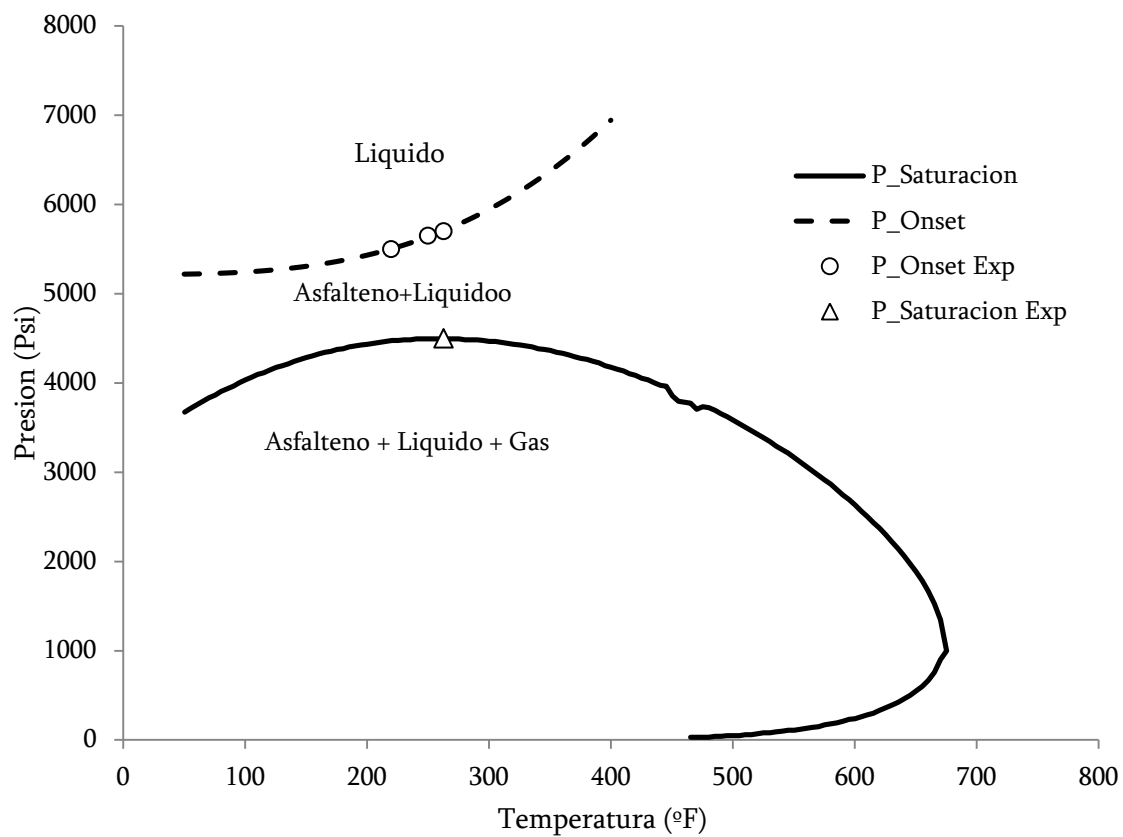


Figura 24. Diagrama de fases (Asfalteno - Líquido - gas)

## 6. Depositación de Asfaltenos en el Medio Poroso

El daño por presencia de asfaltenos en el fluido de yacimiento se debe principalmente a la depositación de éstos en el medio poroso o su adsorción en la superficie de la roca. Del Modelo Termodinámico de solubilidad de asfaltenos en el hidrocarburo se estima la cantidad de asfaltenos precipitados con cambios de presión, temperatura y composición. Para diferenciar la cantidad precipitada y depositada de asfaltenos del fluido en la roca yacimiento se desarrolla un modelo matemático de flujo monofásico de petróleo en un núcleo a condiciones de laboratorio donde los asfaltenos están presentes en el fluido de forma disuelta y precipitados suspendidos. El modelo de flujo tiene en cuenta los mecanismos de depositación de partículas de asfaltenos precipitados como depositación superficial, entrapamiento mecánico y taponamiento de poros, así como también el fenómeno fisicoquímico superficial de adsorción en la roca.

El comportamiento de asfalteno dentro del crudo se predice mediante equilibrios líquido-vapor y líquido-líquido obteniendo fracciones relativas de asfaltenos disueltos y precipitados, estos últimos pueden alterar la productividad de un yacimiento por cambios en las propiedades físicas de las arenas productoras. Civan[19], considera que “la precipitación de partículas orgánicas causa el taponamiento de poros que conlleva una reducción de permeabilidad” lo que da lugar a una alteración de la movilidad efectiva y finalmente a una disminución de la productividad de los pozos.

La cantidad de asfalteno precipitado está compuesta por asfaltenos precipitados-solubles y asfaltenos precipitados-depositados, los cuales se depositan por diferentes mecanismos dominantes, que experimentalmente se identifican (Danesh [11]) como el mecanismo de depositación superficial, el entrapamiento de asfaltenos en el medio poroso y el taponamiento del medio poroso. La depositación superficial se describe en los estudios de Gruesbeck y Collins [52] como un mecanismo directamente proporcional a la concentración de las partículas finas suspendidas presentes en el fluido; en 1995, Civan modifica este concepto y desarrolla un modelo que involucra partículas de asfalteno en balances de energía y de masas.

Una vez desarrollado los mecanismos de depositación aparecen los primeros modelos físicos que describen el comportamiento de las partículas de los asfaltenos en el líquido sobre un medio poroso, inicialmente los primeros modelos se desarrollaron para simular

la depositación de asfaltenos en regiones cercanas al pozo con periodos de flujo transiente y a caudales constantes (Nghiem[15]). En 1999 Wang [36], agrupa estas teorías y desarrolla un nuevo modelo a partir de un balance de masas en función de la concentración de asfaltenos disueltos y la depositación de asfaltenos adicionado a un término de adsorción, el cual se implementa como un fenómeno superficial por la afinidad polar del asfalteno con la roca.

## 6.1 Modelo Matemático

Se presenta un modelo de depositación y adsorción de los asfaltenos en un medio poroso para un núcleo.

El modelo matemático asume lo siguiente:

- La presión capilar es insignificante debido a que la precipitación y depositación de asfaltenos solo envuelve la fase líquida.
- Los efectos gravitacionales se consideran despreciables debido al flujo en una dimensión horizontal.
- Se supone que no hay agua connata en las pruebas de depositación de asfaltenos en núcleos.
- La temperatura es constante.

El modelo de depositación y adsorción de asfaltenos se desarrolla mediante balances de masa, Ecuación de flujo darciano en medios porosos, modelo termodinámico de precipitación, cinéticas de depositación y adsorción de asfaltenos, ecuación de reducción de porosidad y permeabilidad de la roca yacimiento (Figura 25).



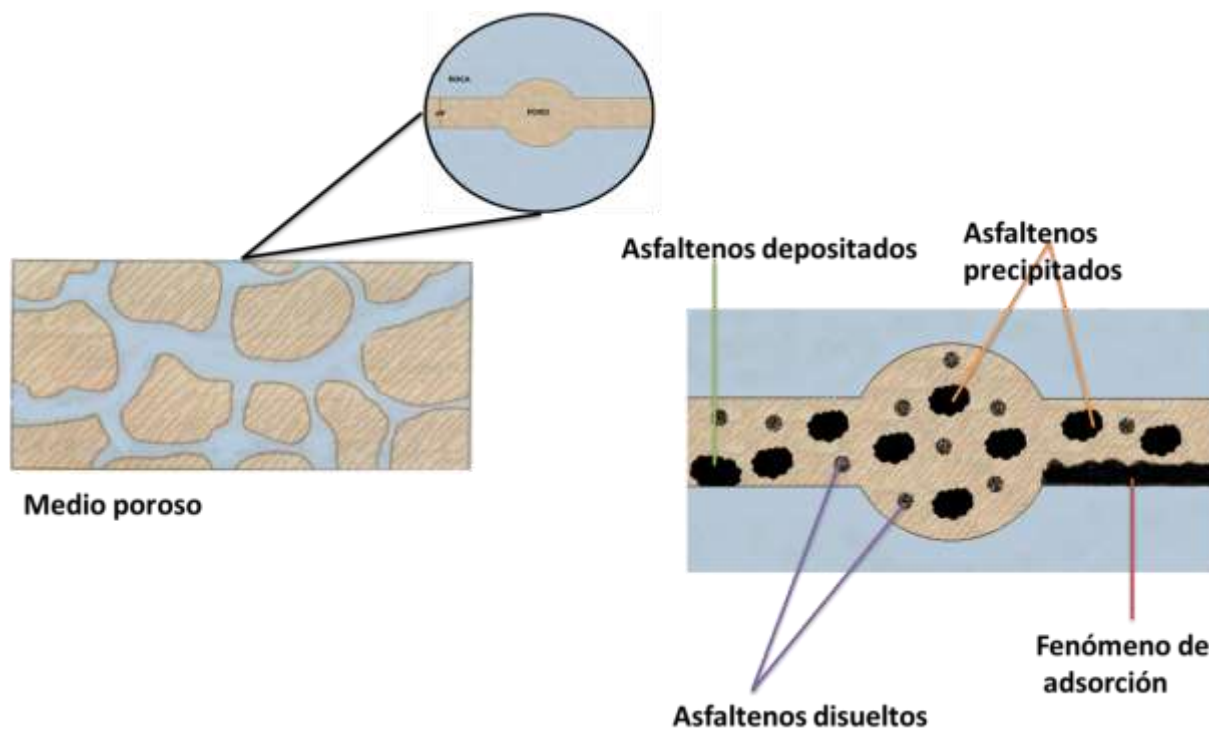


Figura 25. Deposición y adsorción de asfaltenos.

El balance de masa para el asfalteno se basa en el modelo de Wang and Civan [19]. Se define flujo monofásico de petróleo en el medio poroso con asfalteno presente disuelto en la fase líquida, suspendido como precipitado, depositado y adsorbido en el medio. (Ver Figura 30).

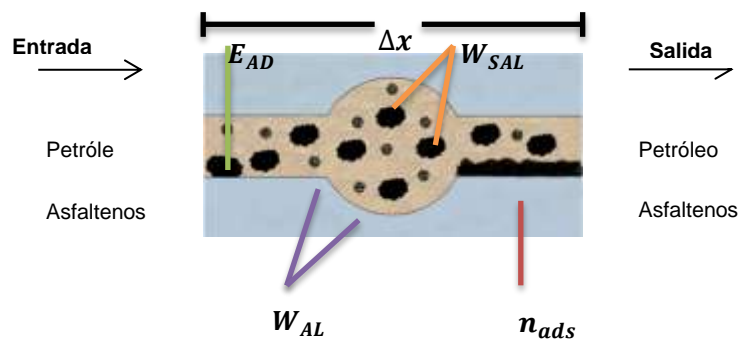


Figura 26. Esquema del balance de Materia.

### 6.1.1 Balance de materia para el Petróleo

$$\text{Entradas} - \text{Salidas} = \text{Acumulación en el Medio}$$

$$(Au\rho_L)_x - (Au\rho_L)_{x+\Delta x} = (A\phi\rho_L)_t^{t+\Delta t} \quad (6.1)$$

Donde A es el área, u es la velocidad del fluido,  $\rho_L$  es la densidad del petróleo y  $\phi$  es la porosidad del medio poroso.

El balance de la ecuación 8, se convierte en una ecuación diferencial:

$$\frac{\partial}{\partial x}(A\rho_L u) + \frac{\partial}{\partial t}(\phi A\rho_L) = 0 \quad (6.2)$$

Donde el primer término es convección, y el segundo término es acumulación. El término difusivo fue despreciado.

### 6.1.2 Balance de materia para el Asfalteno

$$\text{Entradas} - \text{Salidas} = \text{Acumulacion en el Medio}$$

*disueltos + suspendidos precipitados*

$$= \text{disueltos} + \text{suspendidos precipitados} + \text{depositados} + \text{adsorbidos}$$

Como el flujo es monofásico y los asfaltenos están en el fluido, la velocidad el asfalteno es igual a la velocidad del petróleo.

$$Au(W_{AL}\rho_L + W_{SAL}\rho_L)_x - Au(W_{AL}\rho_L + W_{SAL}\rho_L)_{x+\Delta x} = [\phi A(W_{SAL}\rho_L + W_{AL}\rho_L) + \Delta x A E_{AD}\rho_A + A(1 - \phi)\rho_R n_a]_t^{t+\Delta t} \quad (6.3)$$

Donde  $W_{AL}$  es la fracción másica de asfalteno disuelto en la fase líquida,  $W_{SAL}$  la fracción másica de asfalteno suspendido precipitado en la fase líquida,  $E_{AD}$  la fracción volumétrica de asfalteno depositado en el medio poroso,  $n_a$  la cantidad adsorbida de asfaltenos en la superficie de la roca,  $\rho_A$  y  $\rho_R$  las densidades de asfalteno y de la roca respectivamente.

El balance de la ecuación 6.3, se convierte en una ecuación diferencial:

$$-\frac{\partial}{\partial x}[Au(W_{AL}\rho_L + W_{SAL}\rho_L)] = \frac{\partial}{\partial t} \left[ \frac{\varphi A(W_{SAL}\rho_L + W_{AL}\rho_L) + AE_A\rho_A}{A(1-\varphi)\rho_R n_a} \right] \quad (6.4)$$

Donde el término del lado izquierdo es convección, y el término de la derecha es acumulación. El término difusivo fue despreciado.

### 6.1.3 Ecuación de Momento – Ecuación Darcy

Debido a que el flujo es medios porosos, la velocidad de flujo se define mediante la ecuación de Darcy de la siguiente manera:

$$u = -\frac{K \Delta P}{\mu \Delta x} \quad (6.5)$$

Donde K es la permeabilidad del medio poroso,  $\mu$  es la viscosidad del fluido,  $\Delta P$  y  $\Delta x$  son los deltas de presión y distancia en el sistema.

### 6.1.4 Asfaltenos Disueltos en el Petróleo

Los asfaltenos solubles en el petróleo se representan como  $W_{AL}$  y se definen como la cantidad másica de asfalteno disuelta en el fluido y es calculada del modelo termodinámico de precipitación.

$$W_{AL} = \varphi_A * ASF \quad (6.6)$$

Donde  $\varphi_A$  es la fracción volumétrica de asfaltenos soluble del total de asfaltenos presentes y ASF es la fracción SARA de asfaltenos.

### 6.1.5 Asfaltenos Suspendidos precipitados

Una parte de las partículas precipitadas del asfalteno se encuentran suspendidas en el fluido y se representan como  $W_{SAL}$  que se definen como la cantidad másica de asfaltenos suspendidos precipitados en la fase líquida.

$$W_{AL} = W_{AP} - E_{AD} \frac{\rho_A}{\rho_L} \frac{1}{\phi} \quad (6.7)$$

Donde  $W_{AP}$  es la fracción másica de asfaltenos precipitados totales en la fase líquida y se calculan con el modelo termodinámico de precipitación,  $E_{AD}$  es la fracción volumétrica de asfaltenos depositados que se detallará a continuación.

### 6.1.6 Asfaltenos Depositados

Cuando los asfaltenos se precipitan en el medio se consideran como partículas suspendidas en el medio poroso que tienden a depositarse. El bloqueo físico se considera el mecanismo dominante de la deposición de asfaltenos. Pero en experimentos de deposición de asfaltenos se pueden observar mecanismo de deposición superficial, bloqueo de poros y entrapamiento mecánico [53].

Con el modelo termodinámico de solubilidad se predice la cantidad precipitada de asfaltenos con cambios de presión a una temperatura constante, pero todo el asfalto precipitado no se deposita en la roca. Las partículas precipitadas pueden depositarse, ser arrastradas por la alta velocidad del fluido o juntarse hasta tener un aglomerado con un diámetro mayor al diámetro de las gargantas de poro y causar taponamiento. Además, los asfaltenos que continúan solubles en el crudo pueden ser adsorbidos por la roca debido a su gran afinidad y fuerzas intermoleculares presentes entre éstos. Estos mecanismos de deposición y el fenómeno superficial de adsorción conllevan cambios en las propiedades petrofísicas de la roca y el fluido como aumento en la viscosidad del fluido, cambio en la humectabilidad pero principalmente reducción de la porosidad y permeabilidad del medio poroso (Ver Figura 27).

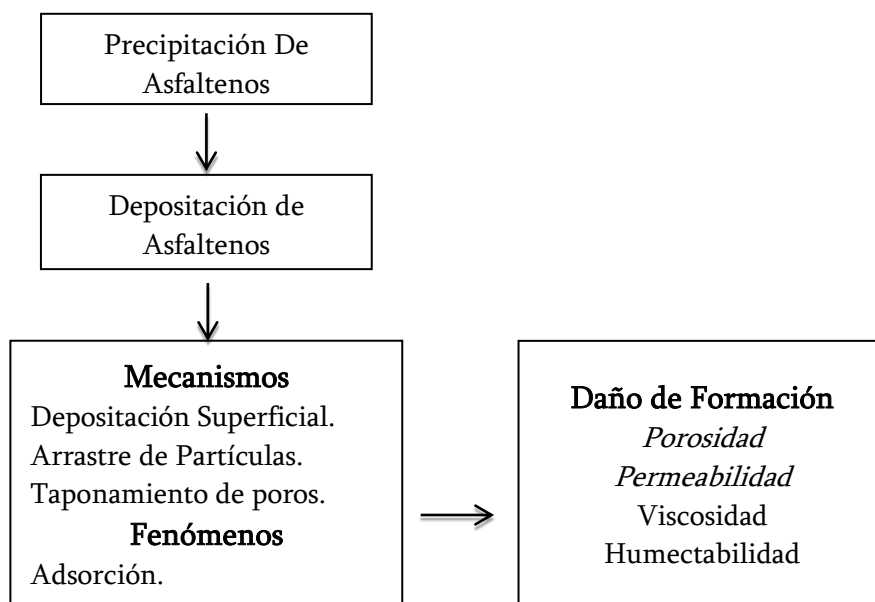


Figura 27. Mecanismos de deposición y Fenómeno de Adsorción.

El cambio de la cantidad depositada de asfaltenos con el tiempo se puede expresar de la siguiente manera:

$$\frac{\partial E_{AD}}{\partial t} = \alpha C_A \phi - \beta E_{AD} (v_l - v_{cri}) + \gamma u_l C_A \quad (6.8)$$

El primer término representa deposición superficial. El segundo término representa el arrastre de las partículas asfálticas por el flujo de la fase cuando la velocidad intersticial  $v_l$  es mayor que la velocidad intersticial crítica  $v_{cri}$ . El último término representa el taponamiento de la garganta de poro.

Donde  $\alpha$  es el coeficiente de deposición superficial,  $\beta$  el coeficiente de arrastre y  $\gamma$  el coeficiente de taponamiento. Estos coeficientes se obtienen de datos experimentales o literatura y se optimizan mediante algoritmos matemático-estadísticos.

$C_A$  es la fracción volumétrica de asfaltenos suspendidos precipitados y se define:

$$C_A = W_{SAL} \frac{\rho_L}{\rho_A} \quad (6.9)$$

### 6.1.7 Asfaltenos Adsorbidos

Los Asfaltenos disueltos en el petróleo que están en forma líquida tienen a adsorberse en la roca por su alta afinidad y la interacción de fuerzas intermoleculares entre asfalto y roca.

La adsorción de los asfaltenos en la roca se calcula de forma experimental mediante cinéticas de adsorción que se llevan a condiciones yacimiento por medio modelos matemáticos. Con los datos experimentales se encuentra un modelo matemático que predice la cantidad adsorbida de asfaltenos en la roca con el tiempo.

$$\frac{\partial n_{ads}}{\partial t} = K_a(n_{ads}^{eq} - n_{ads}) \quad (6.10)$$

Donde  $K_a$  es la constante cinética de adsorción con unidades de  $s^{-1}$ ,  $n_{ads}^{eq}$  es la cantidad adsorbida de asfaltenos en el equilibrio.

Para el desarrollo del modelo Matemático se presenta un Modelo Numérico para solución de la ecuación del petróleo, ecuación del asfalto y ecuaciones constitutivas de asfaltenos disueltos, suspendidos precipitados, depositados y adsorbidos

## 6.2 Modelo Numérico

La solución del modelo matemático se realiza utilizando expansiones de series de Taylor mediante diferencias finitas en el espacio y en el tiempo para discretizar las ecuaciones diferenciales de petróleo y asfalto. Se utilizó un esquema de aproximación implícito por tener un mejor criterio de estabilidad y un error de truncamiento menor. El sistema de los nodos es bloque centrado donde las variables dependientes son calculadas en el centro de cada bloque. El sistema se divide en  $N_x=50$  bloques tal como lo muestra la Figura 28, se consideran todos los bloques de igual longitud  $\Delta x$ .

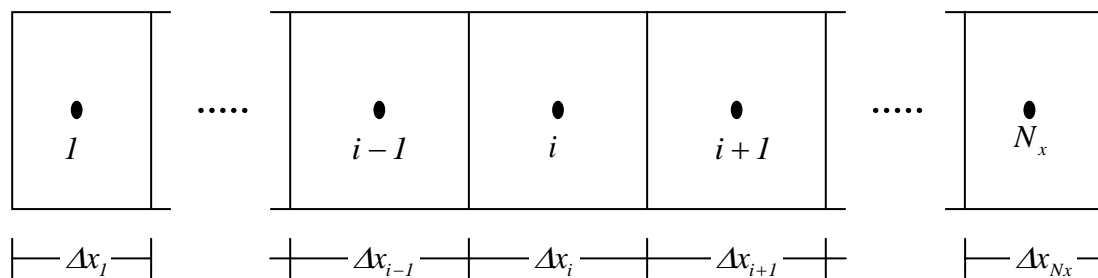


Figura 28. Discretización Lineal en Bloques– Malla de Bloque Centrado [58].

Para discretizar las ecuaciones diferenciales del petróleo y el asfalteno se define el concepto de transmisibilidad (Ver Anexo E).

### 6.2.1 Discretización de la ecuación del petróleo

Partiendo de la ecuación diferencial del petróleo y teniendo en cuenta que el fluido es levemente compresible se tiene:

$$\frac{\partial}{\partial x}(A\rho_L u) + \frac{\partial}{\partial t}(\phi A\rho_L) = 0 \quad (6.11)$$

O también:

$$-\left[\rho_L \frac{\partial}{\partial x}(Au) + Au \frac{\partial \rho_L}{\partial x}\right] = A \frac{\partial}{\partial t}(\phi \rho_L) \quad (6.12)$$

La ecuación de densidad para un fluido levemente compresible está dada por la ecuación 6.13.

$$\rho_L = \rho_o e^{c(P-P_o)} \quad (6.13)$$

Derivando la ecuación 6.13.

$$-\frac{\partial \rho_L}{\partial x} = \rho_o e^{c(P-P_o)} c \frac{\partial P}{\partial x} \quad (6.14)$$

$$\frac{\partial \rho_L}{\partial t} = \rho_o e^{c(P-P_o)} c \frac{\partial P}{\partial t} \quad (6.15)$$

Sustituyendo las ecuaciones 6.14, 6.15 y 6.138 e incluyendo la ecuación de Darcy (ecuación 6.15) en la ecuación 6.11 se tiene:

$$\rho_o \frac{\partial}{\partial x} \left( A \frac{K}{\mu} \frac{\partial P}{\partial x} \right) + A \frac{K}{\mu} \left( \frac{\partial P}{\partial x} \right)^2 = A \phi \rho_o \frac{\partial P}{\partial t} \quad (6.16)$$

Para un fluido levemente compresible, el segundo término del lado izquierdo en la ecuación anterior suele ser despreciable si se le compara con el primer término de la misma ecuación. Por lo anterior:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( A \frac{K}{\mu} \frac{\partial P}{\partial x} \right) = A \phi \frac{\partial P}{\partial t} \quad (6.17)$$

La expansión numérica del lado izquierdo de la Ecuación 6.17 está dada por la Ecuación 6.18:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{kA}{\mu} \frac{\partial p}{\partial x} \right)_i \cong \frac{T_{i+1/2} (P_{i+1} - P_i) - T_{i-1/2} (P_i - P_{i-1})}{\Delta x_i} \quad (6.18)$$

Ver las expresiones para las transmisibilidades  $T_{i+1/2}$  y  $T_{i-1/2}$  en el Anexo E.

La derivada  $\frac{\partial p}{\partial t}$  puede aproximarse mediante una aproximación progresiva, de la siguiente forma:

$$\frac{\partial p}{\partial t} = \frac{P_i^{n+1} - P_i^n}{\Delta t} \quad (6.20)$$

Llevando las Ecuaciones 6.19 y 6.20 a la Ecuación 6.17, y con un esquema de aproximación implícito se obtiene:

$$-\tau_{i-1/2} P_{i-1}^{n+1} - (\tau_{i-1/2} + \tau_{i+1/2}) P_i^{n+1} + \tau_{i+1/2} P_{i+1}^n = \frac{VC_o \phi_i}{\Delta t} (P_i^{n+1} - P_i^n) \quad (6.21)$$

O también:

$$\tau_{i-1/2} P_{i-1}^{n+1} - (\tau_{i-1/2} + \tau_{i+1/2} + \frac{\gamma_i}{\Delta t}) P_i^{n+1} + \tau_{i+1/2} P_{i+1}^n = \frac{\gamma_i}{\Delta t} P_i^n \quad (6.22)$$



La Ecuación 6.22 es la ecuación discretizada para el petróleo en diferencias finitas mediante aproximación implícita.

## 6.2.2 Discretización de la ecuación del asfalteno

Desarrollando las transmisibilidades para la ecuación del petróleo se tiene:

$$\tau_{i-1/2} = \frac{2K_i A_i W_{Ai} K_{i+1} A_{i+1} W_{Ai+1}}{\mu_i \Delta x_i K_{i+1} A_{i+1} W_{Ai+1} + \mu_{i+1} \Delta x_{i+1} K_i A_i W_{Ai}} \quad (6.23)$$

$$\tau_{i+1/2} = \frac{2K_i A_i W_{Ai} K_{i-1} A_{i-1} W_{Ai-1}}{\mu_i \Delta x_i K_{i-1} A_{i-1} W_{Ai-1} + \mu_{i-1} \Delta x_{i-1} K_i A_i W_{Ai}} \quad (6.24)$$

Donde  $W_A = W_{SAL} + W_{AL}$

Partiendo de la ecuación diferencial del asfalteno:

$$-\frac{\partial}{\partial x} (AuW_{APL}) = \frac{\partial}{\partial t} [\varphi A (W_{SAL} \rho_L + W_{AL} \rho_L) + AE_{AP} + A(1 - \varphi) \rho_R n_a] \quad (6.25)$$

Aplicando las definiciones de  $W_{SAL}$ ,  $W_{AL}$  ecuaciones 6.6 y 6.7, e incluyendo la ecuación de Darcy y la ecuación de densidad para fluidos levemente compresibles se tiene:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} \left( W_A A \frac{K}{\mu} \frac{\partial P}{\partial x} \right) = A \left[ (\varphi W_{AP} + ASF \varphi_A) C_o + SARA \varphi \frac{\partial \varphi_A}{\partial P} + \varphi \frac{\partial W_{AP}}{\partial P} \right] \frac{\partial P}{\partial t} \\ + (W_{AP} + ASF \varphi_A) \frac{\partial \varphi}{\partial t} + (1 - \varphi) \frac{\rho_R}{\rho_L} \frac{\partial n_a}{\partial t} \end{aligned} \quad (6.26)$$

Incluyendo las ecuaciones 6.23 y 6.24 en la ecuación 6.26 se tiene:

$$\begin{aligned} \tau_{i-1/2} P_{i-1}^{n+1} - \left( \tau_{i-1/2} + \tau_{i+1/2} + \frac{\omega_i}{\Delta t} \right) P_i^{n+1} + \tau_{i+1/2} P_{i+1}^{n+1} \\ = \frac{\omega_i}{\Delta t} P_i^n + \theta_i \frac{\partial \varphi_i}{\partial t} + \pi \frac{\partial n_a}{\partial t} \end{aligned} \quad (6.27)$$

Donde

$$\omega_i = V_i [(\varphi_i W_{APi} + SARA \varphi_i \varphi_{Ai}) C_o + SARA \varphi_i \frac{\partial \varphi_A}{\partial P} + \varphi \frac{\partial W_{AP}}{\partial P}] \quad (6.28)$$

$$\varphi_i = V_i (W_{APi} + SARA \varphi_{Ai}) \quad (6.29)$$

$$\pi = V_i(1 - \phi_i) \frac{\rho_R}{\rho_{Li}} \quad (6.30)$$

Las Ecuaciones 6.27, 6.28, 6.29 y 6.30 discretizan de la ecuación del asfalteno.

### 6.2.3 Discretización de la Ecuación de Depositación

Partiendo de la ecuación de depositación:

$$\frac{\partial E_{AD}}{\partial t} = \alpha C_A \phi - \beta E_{AD}(v_l - v_{cr,l}) + \gamma u_l C_A \quad (6.31)$$

Realizando diferencias finitas y expansión explícita se tiene la ecuación discretizada:

$$E_{AD}^{n+1} = \Delta t \left[ \alpha C_A^n \phi - \beta E_A^n \left[ \frac{U^n}{\phi} - v_{cr,L} \right] - \gamma C_A^n U^n \right] \quad (6.32)$$

Donde:

$$U^n = \frac{\left( \frac{K}{\phi \mu_L} \right)_{i+1}^{n+1} P_{i+1}^{n+1} - \left( \frac{K}{\phi \mu_L} \right)_{i-1}^{n-1} P_{i-1}^{n-1}}{\Delta x} \quad (6.33)$$

### 6.2.4 Discretización de la ecuación de adsorción

Partiendo de la ecuación adsorción:

$$\frac{\partial n_{ads}}{\partial t} = K_a(n_{ads}^{eq} - n_{ads}) \quad (6.34)$$

Realizando diferencias finitas y expansión explícita se tiene la ecuación discretizada:

$$n_{ads}^{n+1} = [K(n_{ads, eq} - n_{ads}^n)] \Delta t + n_{ads}^n \quad (6.35)$$

### 6.2.5 Ecuación de Porosidad

La porosidad se reduce debido a la cantidad de asfalto depositada y adsorbida en el medio poroso. La ecuación que representa la reducción de la porosidad es la siguiente:

$$\phi = \phi_o - E_{AD} - n_a \frac{\rho_R}{\rho_A} (1 - \phi) \quad (6.36)$$

Para solucionar el modelo se necesita la derivada de la porosidad respecto al tiempo:

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \frac{-\frac{\partial E_{AD}}{\partial t} - A \Delta x \frac{\rho_R}{\rho_A} \frac{\partial n_a}{\partial t} + \frac{\rho_R}{\rho_A} \frac{\partial n_a}{\partial t} A \Delta x \phi}{1 - \frac{\rho_R}{\rho_A} A \Delta x n_a} \quad (6.37)$$

### 6.2.6 Ecuación de Permeabilidad

El cambio de permeabilidad se predice mediante una correlación que depende del cambio de la porosidad del medio poroso [53].

$$K = f * K_o \left( \frac{\phi}{\phi_o} \right)^n \quad (6.38)$$

Donde  $K_o$  y  $\phi_o$  es la permeabilidad y porosidad inicial de sistema, f y n son parámetros.

## 6.3 Solución del Modelo

Para la solución de las ecuaciones diferenciales se necesita el concepto de stencil (Ver anexo F).

#### Datos Iniciales y parámetros para solución del modelo.

La solución de las ecuaciones diferenciales necesita datos iniciales y parámetros para empezar la simulación. Los datos que necesita el modelo son

$K_o, \phi_o, P_{inicial}, P_{onset}, \Delta x, \Delta t, \rho_R, \rho_L, \mu_L, W_{AL}, W_{SAL}, C_A, W_{AP}, \phi_A$ .

Los parámetros para la solución del modelo son:  $\alpha$  coeficiente de depositación superficial,  $\beta$  coeficiente de arrastre de partículas,  $V_{cr,L}$  velocidad intersticial crítica del fluido,  $\gamma$  coeficiente de taponamiento,  $Ka$  parámetro de cinética de adsorción y  $n_{ads}^{eq}$  cantidad adsorbida de asfalto en el equilibrio.

Estos parámetros deben ser ajustados a una prueba experimental mediante algoritmos matemático-estadísticos de optimización.

### 6.3.1 Condiciones Iniciales y de Frontera

Para iniciar la simulación se necesitan algunas condiciones iniciales de la depositación  $E_{ad}$ ,  $C_A$ ,  $n_{ads}$ , porosidad y permeabilidad presentadas continuación:

- $E_a = 0 \quad \rightarrow \quad t = 0$
- $W_{AL} = W_{AP} \quad \rightarrow \quad t = 0$
- $C_A = C_{A t=0} \quad \rightarrow \quad t = 0$
- $n_{ads} = n_{ads t=0} \quad \rightarrow \quad t = 0$
- $\phi = \phi_o \quad \rightarrow \quad t = 0$
- $k = k_o \quad \rightarrow \quad t = 0$

Para resolver ecuaciones diferenciales de segundo orden se necesitan dos condiciones de frontera. La condición de salida es una condición de frontera Dirichlet [58] con una presión constante y La condición de entrada es tipo Neumann [58] con velocidad de flujo constante a la entrada.

- $u_i = \frac{q}{A} \quad \rightarrow \quad x = 0, \quad t > 0$
- $P = P_{out} \quad \rightarrow \quad x = L, \quad t > 0$

### 6.3.2 Método de Solución

Para solucionar las ecuaciones del modelo de depositación ya expresadas en diferencias finitas se utiliza un método numérico directo de solución llamado Método de Thomas (Asiz y Settari, [59]).

### 6.3.3 Esquema del Algoritmo

Se presenta el procedimiento del algoritmo utilizado para la solución del modelo de depositación.

- 1) Se ingresan los datos iniciales y parámetros.
- 2)  $t_{\Delta t} = t_o + \Delta t$  se fija un delta de tiempo.
- 3) Suponer presiones al tiempo n+1.  $P^{n+1}$
- 4) Solucionar la ecuación del petróleo con el algoritmo de Thomas y obtener un perfil de presión con distancia al tiempo n+1. La cuáles serán las presiones supuestas para la solución de la ecuación del asfalteno.

$$\frac{\partial}{\partial x}(A\rho_L u) + \frac{\partial}{\partial t}(\phi A\rho_L) = 0 \quad (6.39)$$

- 5) Desarrollar modelo de adsorción a las presiones calculadas.

$$n_{ads}^{n+1} = [K(n_{ads, eq} - n_{ads}^n)]\Delta t + n_{ads}^n \quad (6.40)$$

- 6) Encontrar fracción de asfaltenos precipitada  $W_{AP}$  y la fracción de asfaltenos solubles  $\phi_A$  usando el modelo de precipitación de asfaltenos desarrolla por el Simulador APS al tiempo n con  $P^n$  y al tiempo n+1 con  $P^{n+1}$ .
- 7) Encontrar fracción volumétrica y másica de asfaltenos disueltos  $W_{AL}$  y  $C_A$  en el fluido al tiempo n.
- 8) Desarrollar modelo de depositación

$$E_{AD}^{n+1} = \Delta t \left[ \alpha C_A^n \phi - \beta E_A^n \left[ \frac{U^n}{\phi} - v_{cr,L} \right] - \gamma C_A^n U^n \right] \quad (6.41)$$

- 9) Encontrar las nuevas porosidades y permeabilidades.

- 10) Con  $P^{n+1}$  y  $P^n$  hallar  $W_{SAL}, W_{AL}$  y  $\frac{\partial \phi}{\partial t}$  al tiempo  $n$  y  $n+1$ .
- 11) Encontrar fracción volumétrica de asfaltenos suspendidos-precipitados  $C_A$  al tiempo  $n+1$
- 12) Calcular el término que acompaña la caída de Presión. (Transmisibilidad).
- 13) Se soluciona la ecuación del asfalteno con el algoritmo de Thomas para el perfil de presión.
- $$\tau_{i-1/2} P_{i-1}^{n+1} - \left( \tau_{i-1/2} + \tau_{i+1/2} + \frac{\omega_i}{\Delta t} \right) P_{i+1}^n + \tau_{i+1/2} P_{i+1}^n = -\frac{\omega_i}{\Delta t} P_i^n + \theta_i \frac{\partial \phi_i}{\partial t} + \pi \frac{\partial n_a}{\partial t} \quad (6.42)$$
- 14) Se comparan  $P_i^{n+1}$  calculada con la supuesta. Se itera hasta cierta tolerancia.
- 15) Se actualizan valores de  $P_i^{n+1}$  y  $E_i^{n+1}$
- 16) Se avanza en el tiempo. Y se imprimen resultados.

Si  $n_a = 0$  no hay adsorción entonces la ecuación del asfalteno es la siguiente:

$$\tau_{i-1/2} P_{i-1}^{n+1} - \left( \tau_{i-1/2} + \tau_{i+1/2} + \frac{\omega_i}{\Delta t} \right) P_{i+1}^n + \tau_{i+1/2} P_{i+1}^n = -\frac{\omega_i}{\Delta t} P_i^n - \varphi_i \frac{\partial E_A}{\partial t} \quad (6.43)$$

Donde:

$$\varphi = \varphi_o - E_A \quad (6.44)$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = -\frac{\partial E_A}{\partial t} \quad (6.45)$$

El modelo de depositación necesita parámetros para su solución. Estos parámetros se estiman mediante pruebas de laboratorio y un algoritmo estadístico de optimización de parámetros.

## 6.4 Modelo Estadístico para estimar parámetros del Modelo de Depositación

Para obtener una solución para el modelo de depositación se requiere estimar los parámetros participantes en las ecuaciones de cinética de depositación y adsorción. Para estimar estos coeficientes se aplica alguna técnica numérica de análisis de respuestas observadas o un modelo estadístico de búsqueda, ajuste y optimización que permita sincronizar los resultados de un modelo de simulación dado con los observados en laboratorio de la simulación física del fenómeno [60].

Un modelo estadístico de regresión no lineal se describe y se propone para sintonizar las respuestas del modelo de depositación de partículas con las observaciones obtenidas en ensayos de laboratorio a condiciones controladas del fenómeno de depositación. Con el modelo estadístico se desarrolla un procedimiento automático para optimizar la estimación de parámetros y obtener una simulación en el tiempo del fenómeno de depositación.

El modelo utilizado para estimar los parámetros es el propuesto por Levenberg - Marquardt. La descripción del modelo de por Levenberg -Marquardt está en el Anexo G.

En el análisis Estadístico sobre los Valores Estimados de los Parámetros para el mismo medio poroso y la misma solución fluida se obtienen estimativos distintos con la variación del caudal de flujo. A su vez, por la naturaleza iterativa del ajuste, los valores estimados resultan dependientes de los valores iniciales utilizados para iniciar el ciclo de iteración. Al modificar los valores iniciales, se pueden estimar, para la misma prueba de laboratorio, una tripleta distinta de valores con la misma calidad de ajuste anterior. Se dificulta establecer una base estadística para correlacionar los estimativos obtenidos cada vez.

Un análisis de sensibilidad de ajuste de parámetros mediante modelo de por Levenberg -Marquardt se presenta en el anexo H.

## 6.5 Validación del Modelo de Depositación

Para validar el modelo de depositación de asfaltenos en un medio poroso se necesita una prueba de desplazamiento de fluido en un medio poroso en laboratorio donde se

calcule la caída de permeabilidad en el tiempo debido a los mecanismos de deposición y adsorción de asfaltenos en la roca.

### 6.5.1 Procedimiento Experimental

Se plantean pruebas experimentales para predecir al cantidad depositada y adsorbida de asfaltenos en la superficie de la roca. Para estimar la deposición se realiza una prueba experimental de desplazamiento de fluidos en un medio poroso en núcleo de muestra de roca yacimiento conocida sus propiedades petrofísicas de porosidad, permeabilidad y previa caracterización de la litología de la muestra. El sistema se somete a una inyección a velocidad constante de un petróleo con contenido de asfaltenos disueltos. La condición de salida del sistema es una presión constante. El flujo se sostiene contante aumentando la presión de entrada debido a la reducción de porosidad y permeabilidad del medio poroso por la deposición de asfaltenos en la roca. El proceso se mantiene inyectando volúmenes porosos de petróleo hasta que el perfil de presión no varíe o la permeabilidad del sistema permanezca constante en el tiempo. El montaje de la muestra experimental se presenta en la Figura 29.

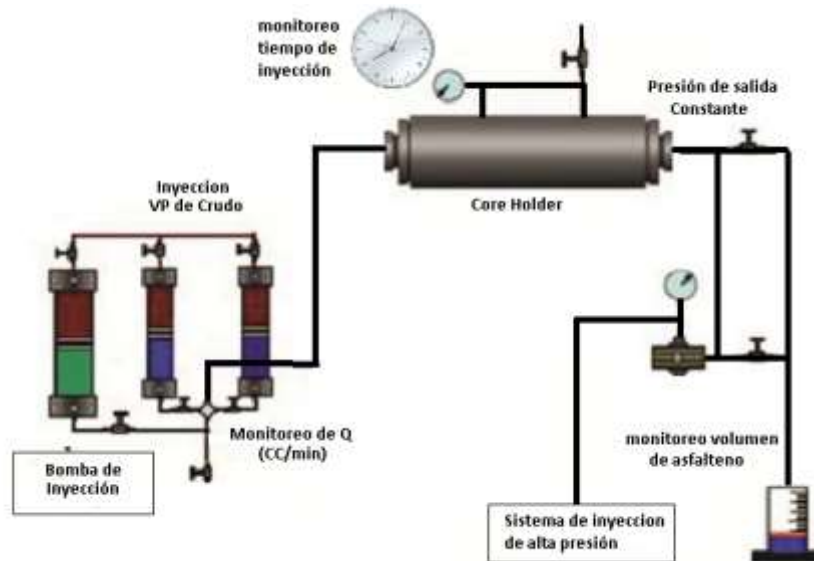


Figura 29. Montaje experimental dinámico de flujo deposición asfaltenos [54].



Los datos obtenidos después de realizar una prueba experimental es el cambio de la permeabilidad respecto a los volúmenes porosos inyectados de crudo asfáltenico para una muestra de roca. (Figura 30).

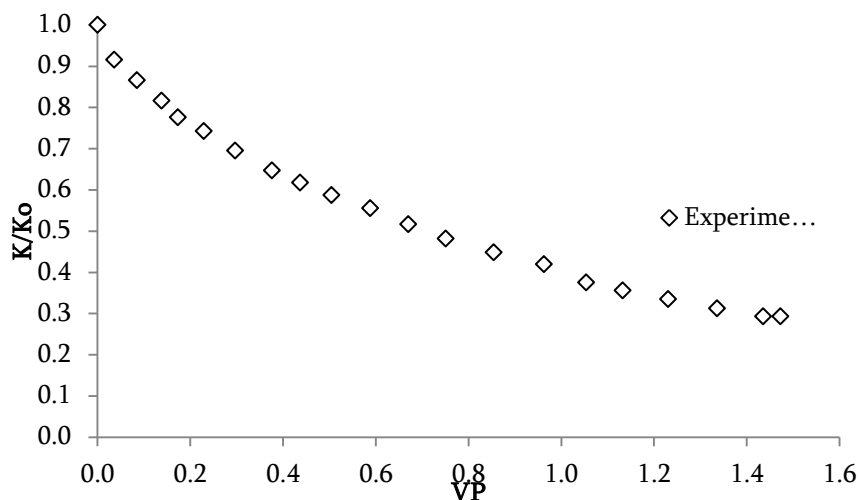


Figura 30. Resultados Prueba Experimental tomada de Literatura. Kord et al. [54]

Para observar la adsorción de asfaltenos en la roca se realiza una prueba estática, donde se prepara una solución de asfaltenos en tolueno a la concentración del Sara asfaltenos wt%. Mediante un espectrofotómetro UV (longitud d onda 400nm) se mide la adsorbancia de la solución a medida que se agrega partículas de roca lavada, hasta llegar a la cantidad máxima adsorbida [62]. La prueba se realiza a varias temperaturas y el resultado se presenta en la figura 31.

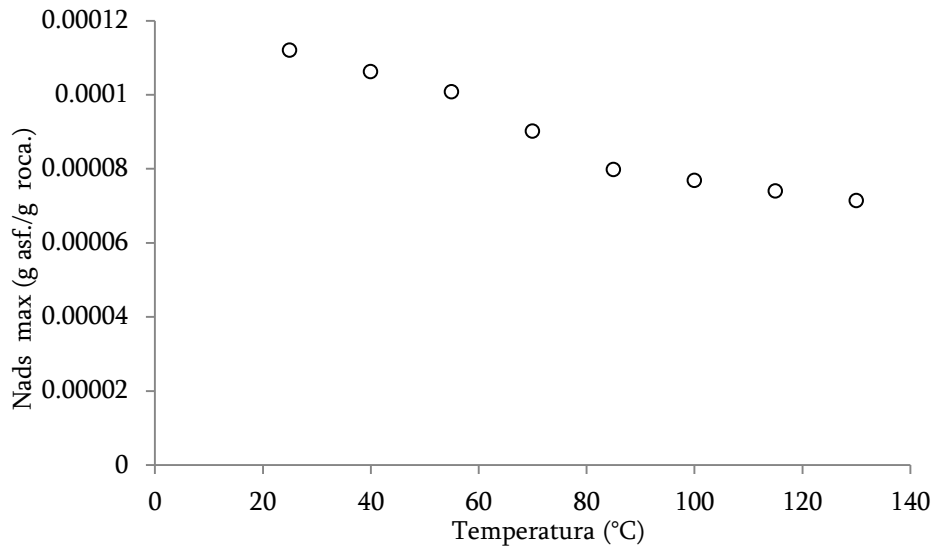


Figura 31. Adsorción de Asfaltenos en roca a diferentes temperaturas.

Cuando la cantidad SARA %wt del asfaltenos es muy pequeña la cantidad adsorbida es mínima, y su efecto en la reducción de la permeabilidad es despreciable.

### 6.5.2 Procedimiento de Validación

Debido a que todavía no se cuenta con una prueba de desplazamiento experimental real de un fluido de yacimiento y una muestra específica de roca, se realizaron simulaciones con datos de literatura para validar este modelo. El estudio simulado fue presentado por Kord et al 2012 [61]. Los datos necesarios para el modelamiento son presentados a continuación.

La prueba experimental tomada del artículo es la muestra RT4-5 realizada con el crudo B presentado en el estudio.

La composición del fluido se presenta en la Tabla 12.

Tabla 12. Composición Crudo B [61]

Crudo B	Composición (%)
---------	-----------------

<b>H2S</b>	0.16
<b>N2</b>	0.45
<b>CO2</b>	1.55
<b>C1</b>	22.9
<b>C2</b>	7.64
<b>C3</b>	5.5
<b>iC4</b>	1.16
<b>nC4</b>	2.74
<b>iC5</b>	0.93
<b>nC5</b>	1.12
<b>C6</b>	4.27
<b>C7</b>	7.29
<b>C8</b>	4.29
<b>C9</b>	3.31
<b>C10</b>	2.95
<b>C11</b>	2.72
<b>Total</b>	100

El análisis SARA de este crudo se presenta en la Tabla 13.

*Tabla 13. Análisis SARA [61]*

	<b>Unidad</b>	<b>Crudo B</b>
<b>Saturados</b>	wt. %	43,67
<b>Aromáticos</b>	wt. %	52,09
<b>Resinas</b>	wt. %	0,49
<b>Asfaltenos</b>	wt. %	3,75

Las propiedades generales del yacimiento se muestran en la Tabla 14.

*Tabla 14. Propiedades yacimiento [61]*

	<b>Unidad</b>	<b>Crudo B</b>
<b>Profundidad</b>		
<b>referencia</b>	m	3350

<b>Presión yto.</b>	Mpa	41
<b>Temperatura Yto</b>	°C	106
<b>Presión de saturación</b>	Mpa	11,087
<b>GOR</b>	Sm <sup>3</sup> /Sm <sup>3</sup>	67,8
<b>Bo @ Pres. Yto</b>	m <sup>3</sup> /Sm <sup>3</sup>	1,283
<b>Densidad del aceite</b>	g/cc	0,799
<b>Gravedad residual aceite</b>	API	20,750
<b>Viscosidad del aceite</b>	Cp	2,030

Las propiedades petrofísicas del núcleo RT4-5 se reportan en la Tabla 15.

Tabla 15. Propiedades petrofísicas. [61]

	<b>RT4-5</b>
<b>API</b>	21
<b>Contenido Asfaltenos (wt. %)</b>	3,75
<b>Viscosidad (cp)</b>	2
<b>Porosidad (Fracción)</b>	0,1404
<b>Permeabilidad (md)</b>	18
<b>Longitud (cm)</b>	8,93
<b>Diámetro (cm)</b>	3,81
<b>caudal de Inyección (cc/min)</b>	0,2
<b>Temperatura (°C)</b>	87,78
<b>Presión de salida</b>	3,75

Los parámetros dados por el artículo para la solución del modelo se presentan Tabla 16.

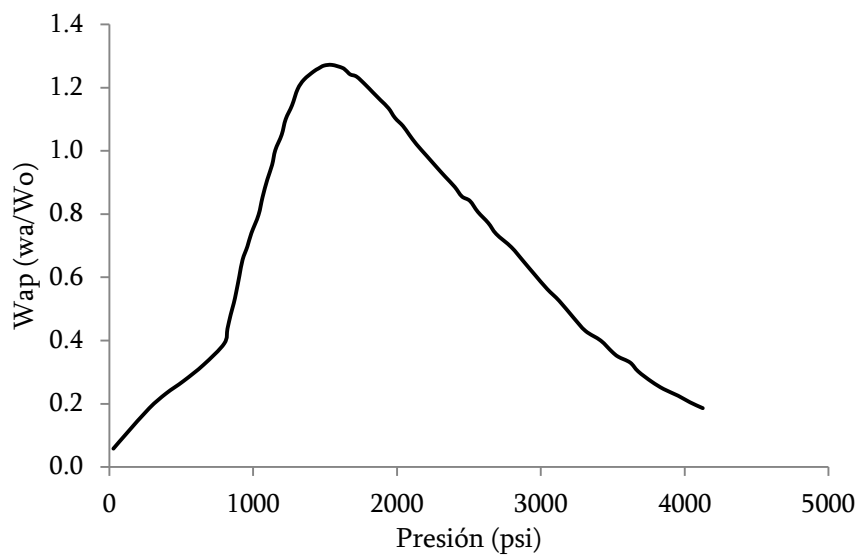
Tabla 16. Parámetros [61].

<b>Parámetros</b>	<b>Unidades</b>	<b>RT4-5</b>
<b>Vcr</b>	cm/s	0,00015872
<b>α</b>	1/seg	0,0035
<b>β</b>	1/cm	0,05

---

$\gamma$	1/cm	0,25
$\sigma$	Constante	45
$F$	Constante	1

Con la composición del fluido y con el módulo termodinámico de solubilidad se obtiene la fracción soluble y la cantidad precipitada de asfaltenos con cambio de presión. (Ver Figura 32 y 33).



*Figura 32. Cantidad precipitada de Asfaltenos*

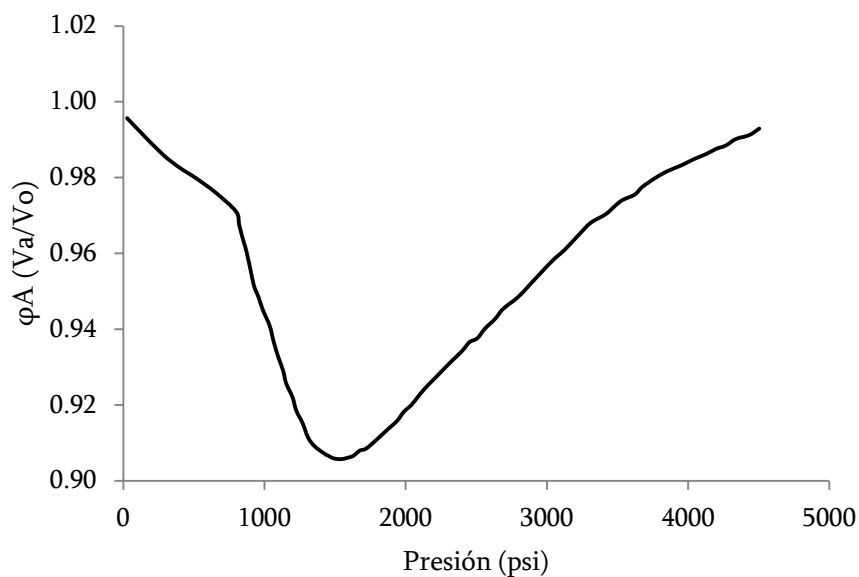


Figura 33. Fracción Soluble de Asfaltenos

Después se realizó la simulación del modelo de deposición y se estima el cambio de permeabilidad respecto a los volúmenes porosos inyectados y un ajuste con el modelo estadístico se obtiene una gran aproximación con los datos experimentales de la prueba de desplazamiento reportando un error medio cuadrado alrededor del 3%. (Ver Figura 34).

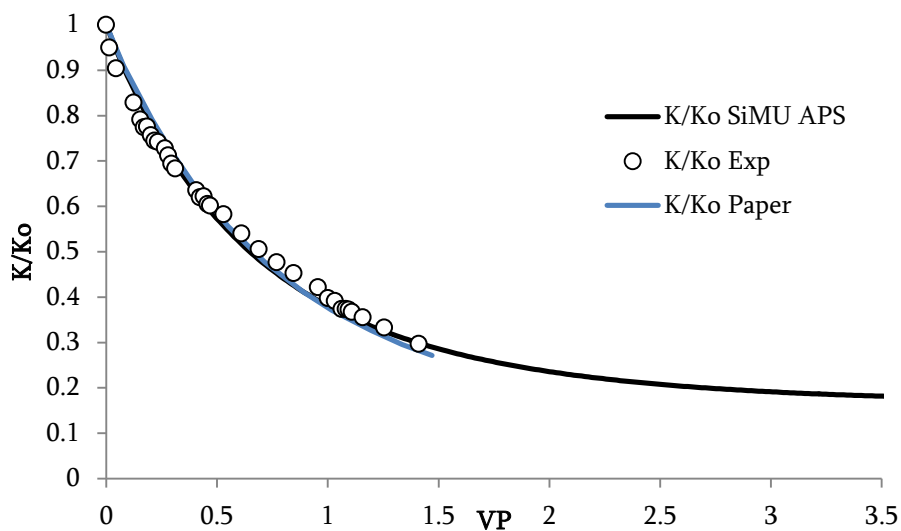


Figura 34. Cambio de Permeabilidad

A medida que la porosidad del núcleo disminuye debido a que los asfaltenos se depositan en las gargantas de poro, la presión de entrada aumenta en el tiempo (Ver Figura 35). Los perfiles de presión en la distancia muestran cómo se presenta el flujo en el núcleo y como la presión de entrada va aumentando para sostener constante el caudal de inyección del fluido, hasta llegar a un tiempo donde la permeabilidad permanece constante ya que el sistema se encuentra en estado estacionario (Ver Figura 36).

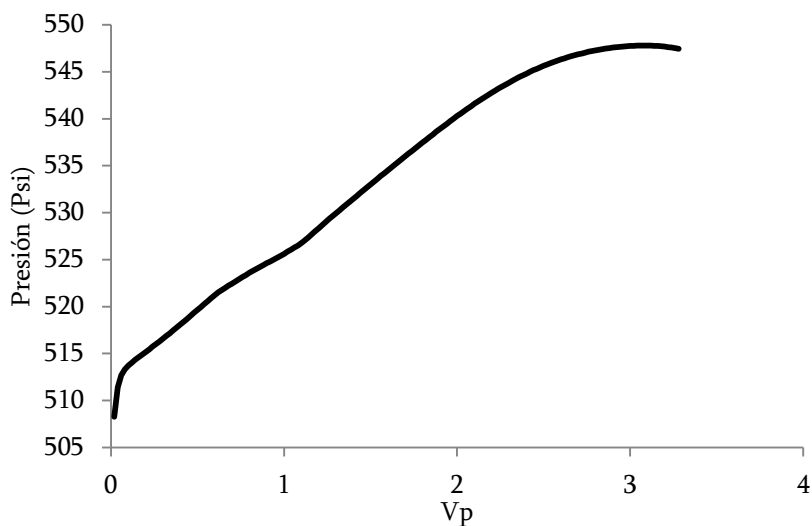


Figura 35. Presión de Entrada.

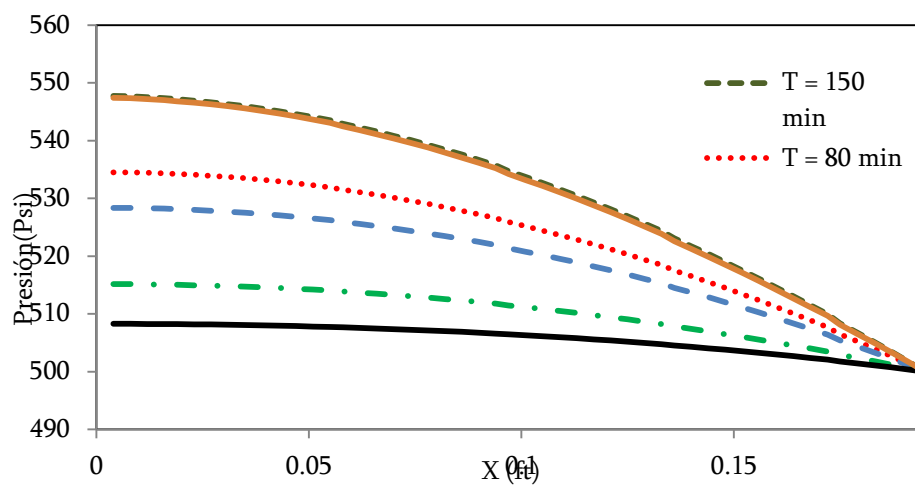


Figura 36. Perfiles de Presión

Al comparar La cantidad depositada y precipitada de asfaltenos, ambas se llevan a las mismas unidades (volumen asfalteno/ volumen total) y son llamadas Ead y Eap respectivamente y se grafican respecto a los volúmenes porosos inyectados. (Ver Figura 37)

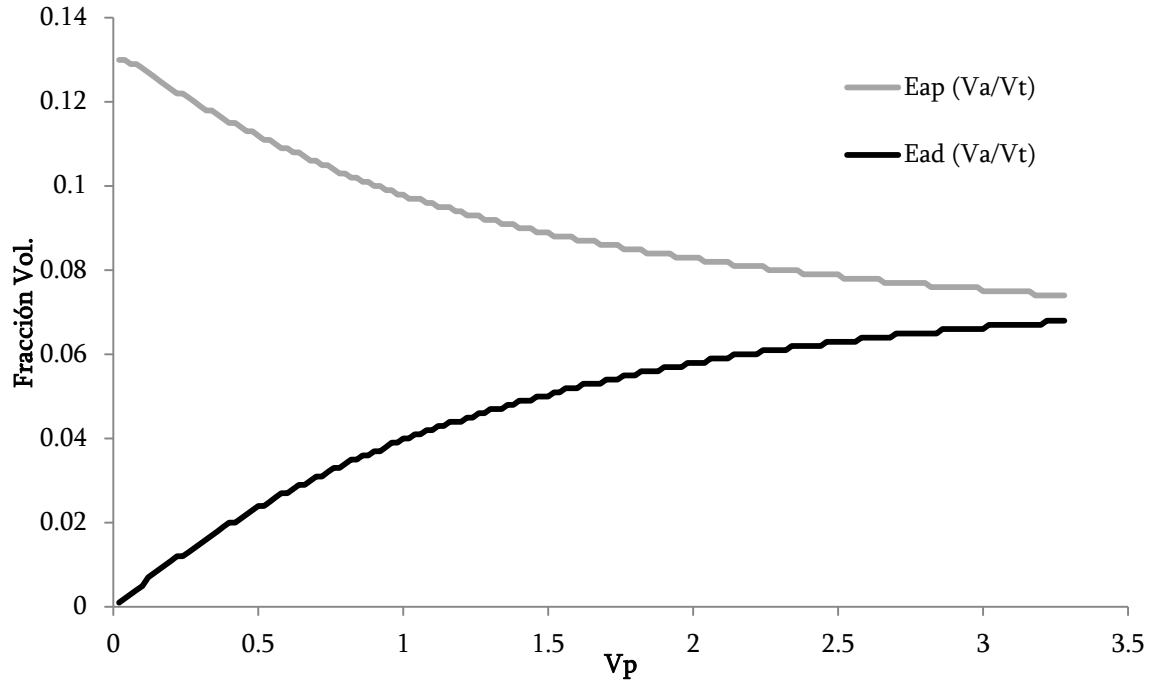


Figura 37. Precipitación y Deposición respecto a volúmenes porosos inyectados.

En la Figura 37 se observa en el tiempo que la cantidad precipitada disminuye debido a la deposición de asfaltenos en el medio poroso. A más de 3 VP la cantidad precipitada y depositada tienden a estabilizarse debido a que la permeabilidad permanece constante.



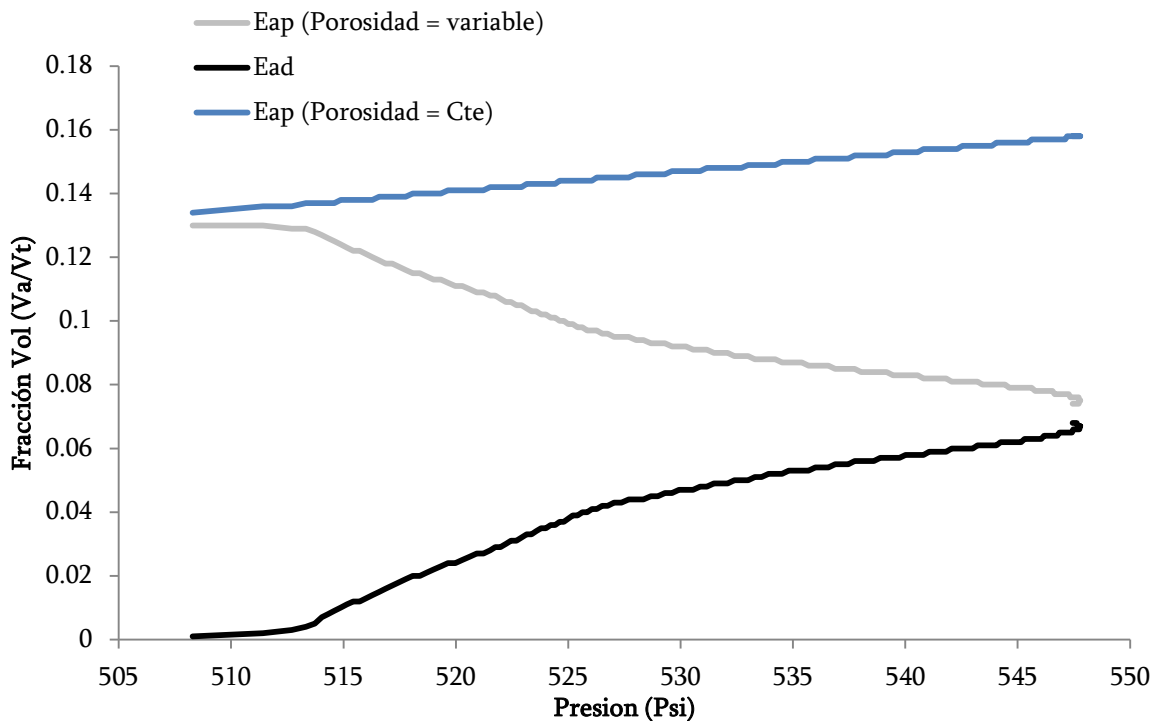


Figura 38. Precipitación y deposición de asfaltenos con la presión.

En la Figura 38 se observa la comparación de precipitación y deposición respecto a los cambios en presión. La cantidad precipitada que no ha sido afectada por la reducción de porosidad (Eap porosidad constante) es el comportamiento que tiene la precipitación con el modelo termodinámico en el fluido. Debido a que la cantidad depositada (Ead) aumenta con la presión y disminuye la porosidad, la cantidad precipitada se ve afectada y tiene el comportamiento mostrado (Eap Porosidad variable).

Para predecir el comportamiento de la deposición y precipitación de los asfaltenos en el medio poroso para amplios rangos de presión se varían las condiciones flujo del sistema y se realizan varias corridas. Se toman valores promedios de cada corrida, se grafican con respecto a la presión y se logra tener la diferencia entre la cantidad precipitada y la cantidad depositada de los asfaltenos en el medio (Figura 39).

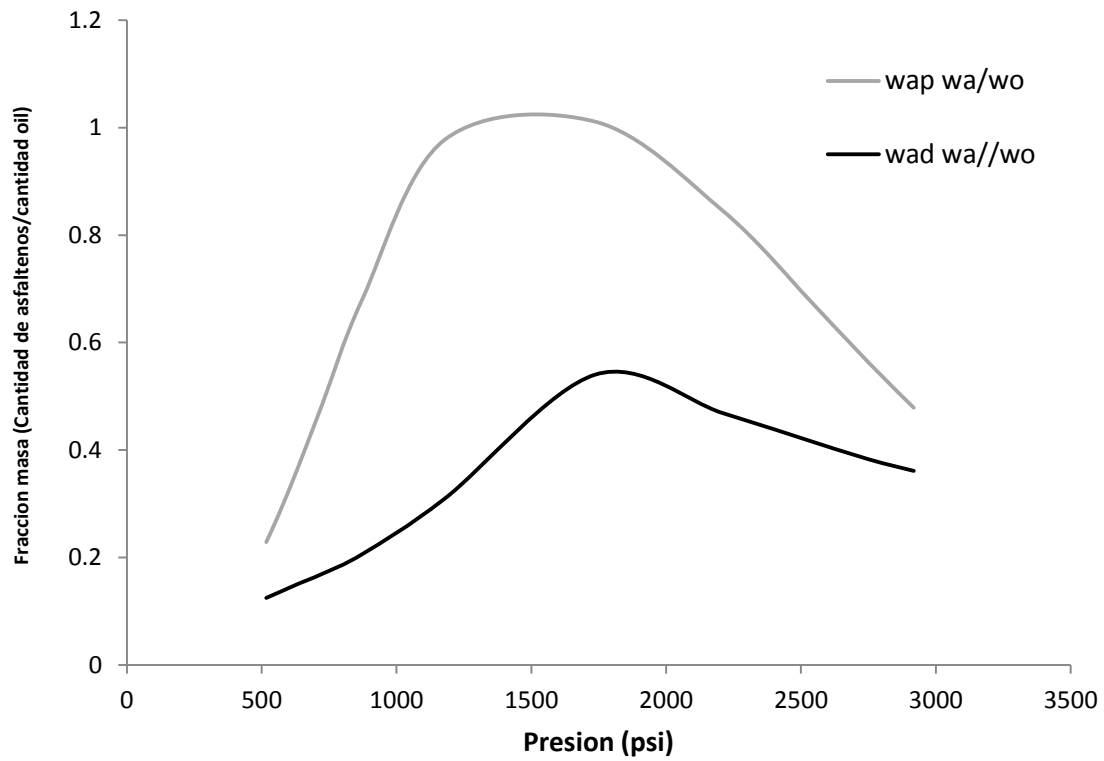


Figura 39. Diferencia entre precipitado y depositado con la presión.

## 7. Escalamiento de Daño por Precipitación de Asfaltenos

El escalamiento del daño generado por la precipitación de asfaltenos consiste en asociar una serie de elementos como modelación termodinámica, resultados de daño obtenidos en laboratorio por precipitación de asfaltenos y ecuación de difusividad.

El modelo termodinámico calcula la cantidad de precipitado de asfaltenos con cambio de presión a diferentes temperaturas. Del laboratorio se obtiene el daño que genera una cantidad de asfaltenos depositados. Con la ecuación de difusividad se construye los perfiles de distribución de presión en el yacimiento para unas condiciones de producción.

### 7.1 Ecuación de Difusividad – Perfil de Presión

Partiendo de los resultados de la parte termodinámica del fluido; es decir, la relación entre presión y la cantidad precipitada de asfalten (W/W%) se realiza un escalamiento de dichos resultados de precipitación – depositación para varios radios en un tiempo de producción fijo.

El perfil de presión se obtuvo para diferentes radios utilizando la solución analítica de la ecuación de difusividad en coordenadas radiales (Ecuación 24).

$$P_r - P_{wf} = -\frac{70.6 q B_o \mu}{Kh} E_i \left( \frac{-948 \phi \mu c r^2}{kt} \right)$$

Donde;

$P_r$  : Presión inicial de yacimiento, Psi

$P_{wf}$  : Presión de fondo de pozo, Psi

$q$  : Caudal, BPD

$B_o$  : Factor volumétrico del petróleo, BY/BN

$\mu$  : Viscosidad, cp

$K$  : Permeabilidad (mD)

$h$  : Espesor de la formación, pies

$\phi$  : Porosidad

$t$  : Tiempo de producción, horas

$r$  : Radio de evaluación desde el pozo al interior de la formación, pies

$c$  : Compresibilidad isotérmica total,  $\text{psi}^{-1}$

## 7.2 Datos de laboratorio de daño por Precipitación de Asfaltenos

En laboratorio se encuentra cual es el daño de formación debido al cambio de permeabilidad a diferentes cantidades de asfalteno depositado de un fluido de yacimiento. Se estima la reducción de la permeabilidad efectiva al petróleo  $K_o$  como una función de los asfaltenos depositado en los medios de poro. N-heptano se inyecta en el núcleo de roca saturado con petróleo y la masa de asfaltenos en la entrada y salida se mide para cada volumen inyectado.  $K_o$  se mide después de cada inyección de n-heptano para obtener varios punto y construir la curva final (ver Figura 40).

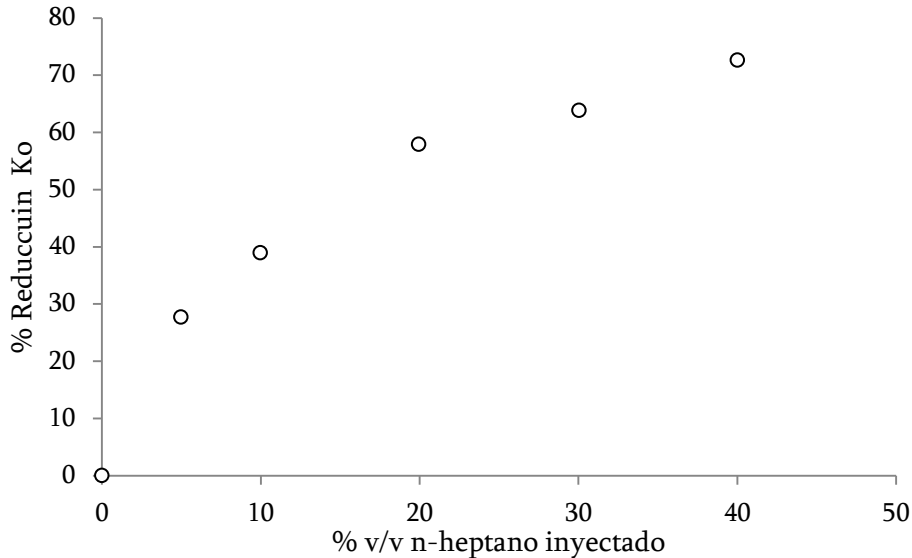


Figura 40. Reducción  $K_o$  con inyección n-heptano [55].

En las Figuras 41 y 42 se presentan los esquemas de los sistemas utilizados para las mediciones de  $K_o$  y la determinación del contenido de asfaltenos. Coreholder

convencional, bomba de desplazamiento positivo y transductores se utilizan para la determinación de  $K_o$ . La técnica gravimétrica se aplica mediante la norma ASTM D2007-80 para medir el contenido de asfaltenos en la entrada y en la salida de la coreholder para estimar %wt de asfaltenos depositado en el medio poroso para cada volumen de *n*-heptano inyectado.

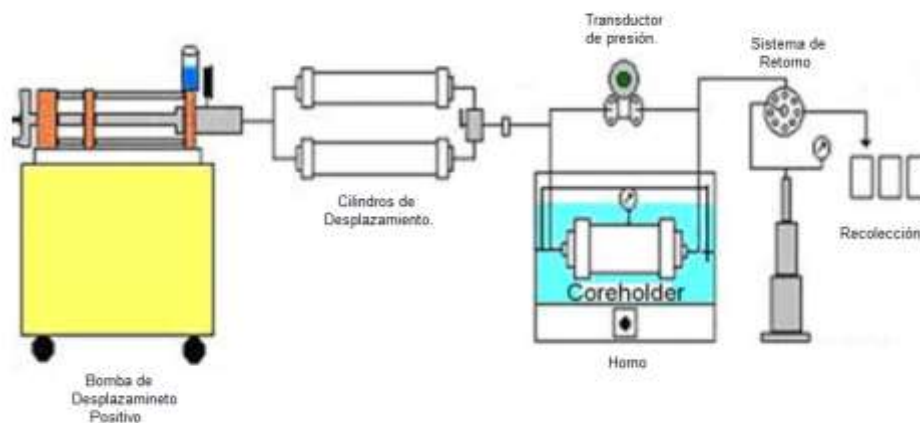


Figura 41. Prueba experimental deposición asfaltenos con inyección *n*-heptano [55].



Figura 42. Experimental set up for ASTM D2007-80 [55].

### 7.3 Procedimiento de Metodología del Escalamiento

Mediante una metodología que se muestra a continuación se escala el daño generado por precipitación – deposición de asfaltenos (Ver Figura 43).

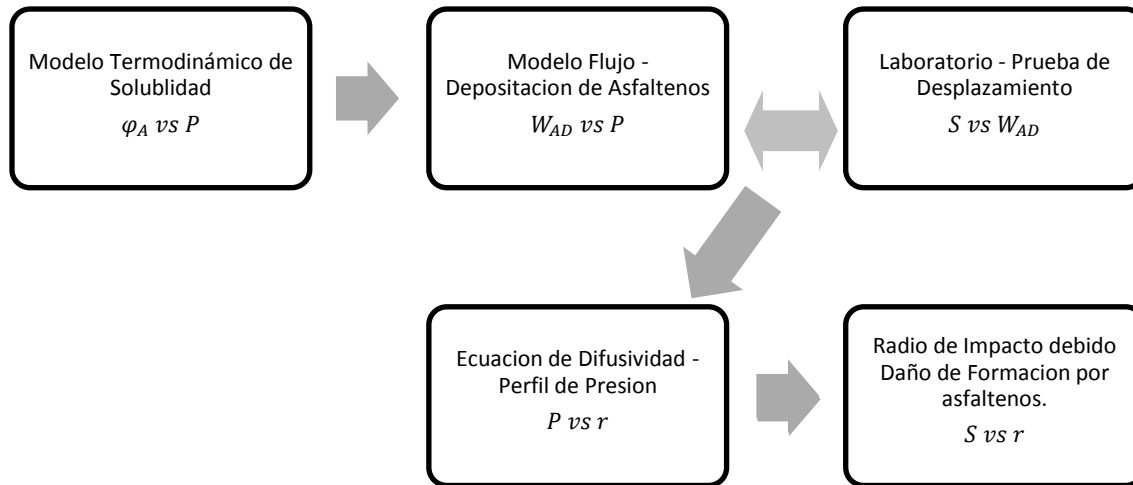
Del modelo de precipitación de asfaltenos se obtiene la cantidad de asfaltenos precipitados  $\varphi_A$  con cambios de presión.

Con el modelo de flujo de fluidos se estima la cantidad de asfaltenos depositados  $W_{AD}$  con cambios de presión.

En el laboratorio se realiza una prueba de desplazamiento y se obtiene cuales s el daño de formación  $S$  que una cantidad de asfaltenos depositados  $W_{AD}$  produce.

Con la ecuación de difusividad para el yacimiento y fluido que se está estudiando se traza un perfil de presión al tiempo de producción.

Mediante el siguiente algoritmo se relacionan las variables de cada modelo y laboratorio y se obtiene el radio de impacto del daño de formación debido a presencia de asfaltenos:



*Figura 43. Procedimiento Escalamiento del Daño por Asfaltenos*

## 7.4 Resultados del escalamiento de daño de formación

En la simulación del Escalamiento se utilizaron los datos mostrados en la Tabla 17.

Tabla 17. Datos Escalamiento Daño por Precipitación de Asfaltenos. Pozo Colombiano.

Datos Escalamiento	
Caudal (BPD)	3000
Bo (BY/BN)	3
U (cp)	0,25
K (mD)	6
H (pies)	100
Ø (fracción)	0,05
C (psi-1)	4,22E-04
Pr (psi)	6400
t (horas)	500

### 7.4.1 Prueba de Laboratorio

Se obtiene una aproximación del daño de formación por precipitación de asfaltenos mediante el Contenido de Asfaltenos en el fluido de yacimiento de un pozo Colombiano (Análisis SARA) y se grafica porcentaje de daño con cantidad precipitada de asfaltenos. (Ver Figura 44).

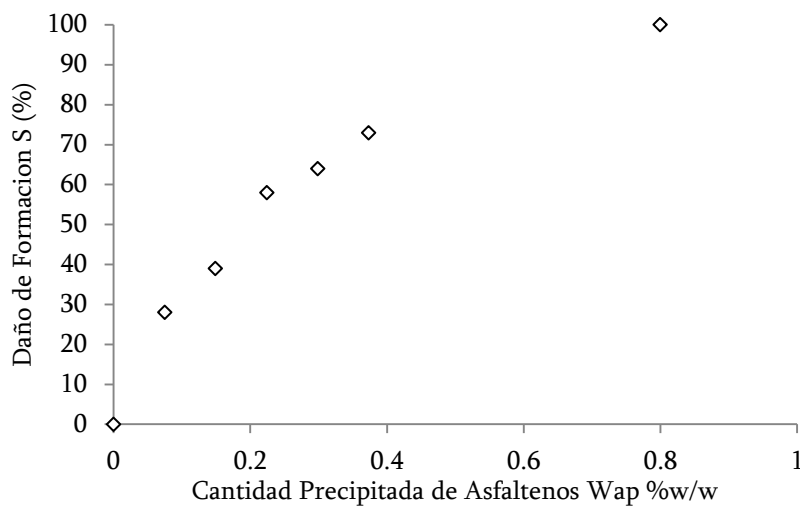


Figura 44. Daño de formación debido a precipitación de asfaltenos en laboratorio.

### 7.4.2 Perfil de presión a partir de la ecuación de difusividad

En la simulación del perfil de Presión de un campo Colombiano sur se utiliza la solución analítica de la ecuación de difusividad y se obtiene el siguiente comportamiento. (Ver Figura 45)

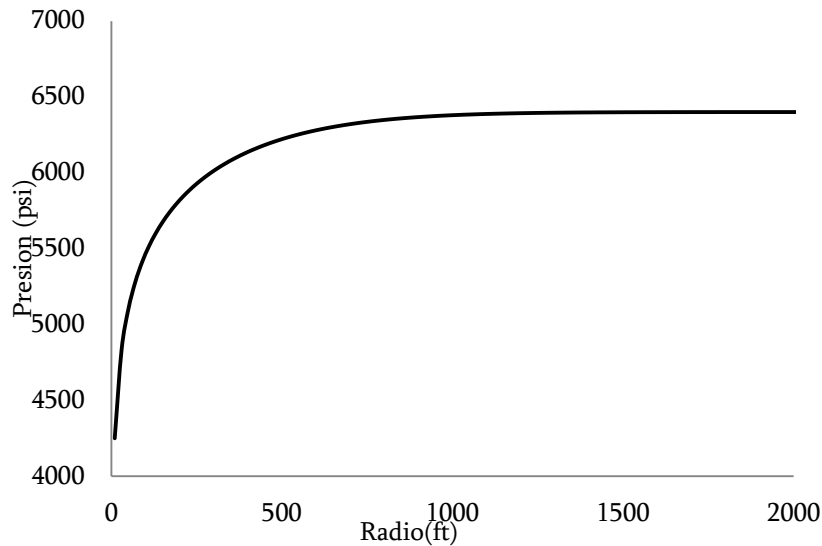


Figura 45. Perfil de Presión de un pozo Colombiano.

### 7.4.3 Cantidad depositada de asfaltenos

Con la simulación de la precipitación de Asfaltenos se estima la cantidad de asfaltenos precipitada con cambios de presión.

Debido a que no se tiene la prueba experimental de depositación para un pozo Colombiano para encontrar los parámetros del modelo se asumen tres porcentajes de cantidad depositada (50,60 y70 %) de la cantidad precipitada con cambios de presión y se presenta la Figura 46.



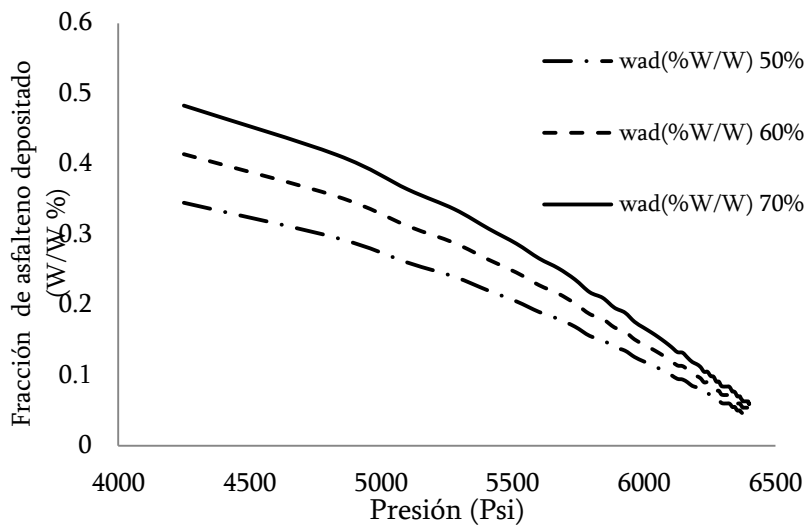


Figura 46. Cantidad de Asfaltenos Depositados de un pozo Colombiano.

Siguiendo La metodología del escalamiento de daño por asfaltenos, Se presenta los siguientes resultados finales:

#### 7.4.4 Daño de Formación con cambios de presión de un pozo Colombiano

En la figura 47 se observa que empieza a presentarse daño de formación desde la presión Onset, y este daño aumenta a medida que la presión va disminuyendo por la cantidad de asfaltenos depositados en la formación.

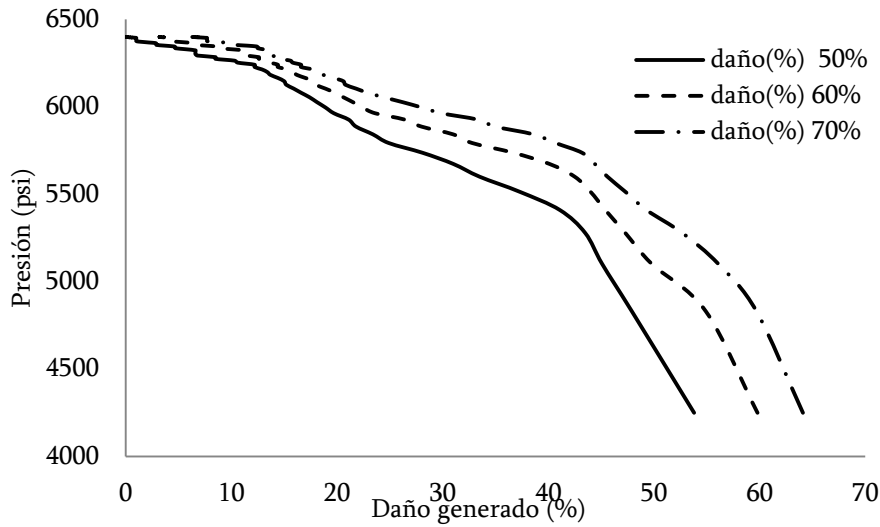


Figura 47. Daño de formación vs Presión de un pozo Colombiano.

### 7.4.5 Radio de Impacto del daño por precipitación de asfaltenos

El mayor daño de formación debido a presencia de asfaltenos se presenta en las cercanías al pozo. A medida que se aumenta la distancia al pozo el daño disminuye hasta el daño inicial del yacimiento, distancia donde se encuentra el Onset de asfaltenos (Ver Figura 48).

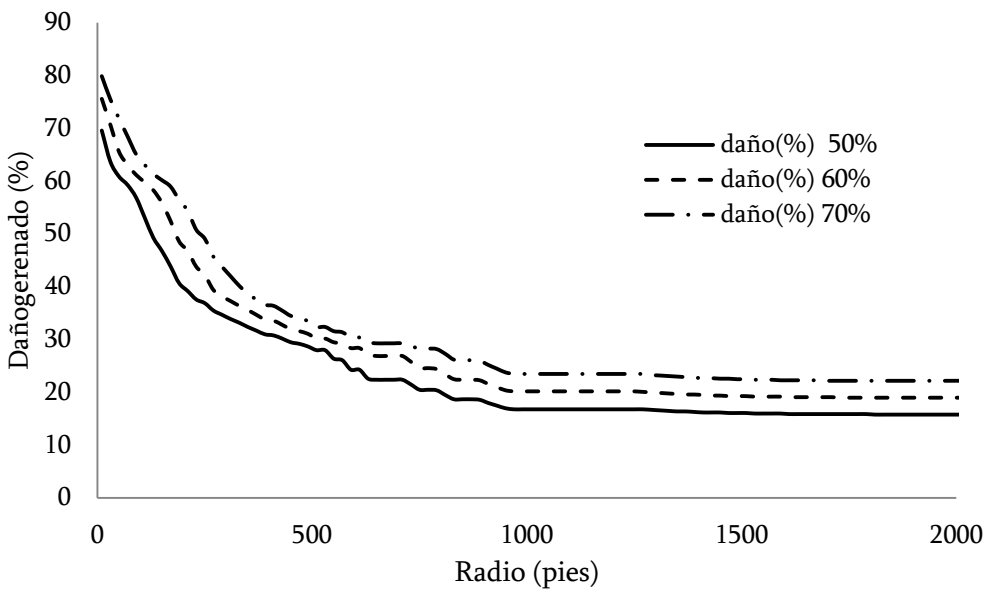


Figura 48. . Daño generado vs radio de un pozo Colombiano.

## 8. Simulador APDS

El simulador APDS (Asphaltene Precipitación Deposition Software) se realiza en lenguaje de programación Fortran 90. El software integra varios módulos para el cálculo de comportamiento de fases (ELV, ELL, Diagrama de fases), predicción de la precipitación de asfaltenos mediante modelo termodinámicos, Calculo de la presión Onset de precipitación, modelo de flujo para estimar la depositación de asfaltenos y modelo escalada para predecir el radio de impacto del daño de formación en el yacimiento.

### 8.1 Datos iniciales del simulador

Los datos que requiere el simulador para su ejecución comprenden:

- Propiedades del fluido de yacimiento

Presión del yacimiento.

Composición del crudo.

Temperatura del yacimiento.

Propiedades críticas de cada componente.

Factor Acéntrico de cada componente.

Peso molecular y gravedad específica de la Fracción Pesada.

- Propiedades del asfalto

Peso Molecular.

Volumen Molar.

Parámetro de Solubilidad a temperatura de yacimiento.

Densidad.

Cantidad de Asfalteno presente en el crudo (Análisis SARA)

Presión de Onset.

- Propiedades del Yacimiento

Permeabilidad

Porosidad

Factor de daño e formación

Viscosidad

Caudal de Producción

Factor de geometría del yacimiento

Compresibilidades

Espesor del estrato

El simulador también requiere parámetros de ajuste, y datos experimentales para la optimización de estos parámetros.

## 8.2 Modelo Computacional

El modelo computacional del simulador APDS se compone de varias partes, como se muestra a continuación:

- Caracterización de La fracción Pesada de un fluido yacimiento.
- Calculo de las presiones de rocío y de burbuja para la construcción de la curva de equilibrio Presión – Temperatura
- Un Equilibrio Liquido Vapor para la predicción de fracción líquida y vapor de un fluido de yacimiento con cambios de presión y temperatura.
- Estimación de las propiedades físicas del fluido de yacimiento.
- Predicción de la cantidad precipitada de asfaltenos a medida que la presión va disminuyendo en un yacimiento a temperaturas constantes.

- Estimación de la presión Onset de precipitación de asfaltenos.
- Un modelo de flujo de fluidos para predecir la cantidad depositada de asfaltenos y su diferencia con la cantidad precipitada.
- Un algoritmo de ajuste de parámetros del modelo de depositación.
- Un escalamiento de procedimientos de laboratorio de daño por precipitación de asfaltenos a condiciones de yacimiento.

### 8.3 Descripción del Simulador

Se presenta una descripción de los Módulos del simulador APS:

#### *Módulo Comportamiento de fases.*

En esta parte del simulador se realiza la caracterización del fluido y su fracción pesada, un análisis de estabilidad de fases, un equilibrio líquido – vapor para estimar la composición del sistema a presión y temperatura. También se calculan las propiedades PVT del fluido de yacimiento.

#### *Módulo Curva de equilibrio.*

Se calculan las presiones de saturación, ya sean de burbuja o rocío a varias presiones y temperaturas de yacimiento para construir un diagrama de fases. Se obtiene el punto crítico del fluido, el punto cricondentérmico y el punto cricondenbarico del sistema. También se clasifica el fluido como gas condensado, aceite volátil o petróleo pesado.

#### *Módulo Termodinámico de Precipitación*

Se predice la cantidad soluble y precipitada de asfaltenos a condiciones de temperatura y presión mediante el desarrollo de un equilibrio líquido líquido en teorías de solubilidad.

#### *Módulo presión Onset.*

Se desarrolla un modelo termodinámico para encontrar la presión Onset de precipitación a la temperatura de yacimiento y se construye la curva Onset estimando esta presión a varias temperaturas.

*Módulo de Depositación.*

Un modelo de flujo de fluidos mediante balance de materiales, y con una prueba de laboratorio para predecir la cantidad de asfaltenos depositados a condiciones de presión.

*Modulo Escalamiento.*

Se utilizan los cálculos de los otros módulos, la ecuación de difusividad y datos experimentales de daño de formación para estimar el radio de impacto del daño de formación por precipitación - depositación de asfaltenos en un yacimiento.

## **9. Conclusiones y recomendaciones**

### **9.1 Conclusiones**

Se construye un modelo termodinámico de solubilidad para estimar la cantidad precipitada de asfaltenos con presión, temperatura y composición que incluye el comportamiento de fases del fluido de yacimiento mediante equilibrio de fases con la ecuación de estado Peng Robinson.

Se presenta la construcción de un diagrama de fase presión temperatura con presencia de asfaltenos, petróleo y gas. Se predice la presión Onset de precipitación mediante un módulo termodinámico y las presión de saturación burbuja y rocío realizando un análisis de estabilidad de fases líquido gas.

Se desarrolla un modelo numérico de flujo monofásico 1D en un medio poroso para predecir mecanismos de depositación de asfaltenos y el fenómeno de adsorción. Se presenta la diferencia entre cantidad precipitada y deposita de asfaltenos respecto a la presión. Para estimar los parámetros de depositación se implementa un modelo estadístico de optimización de ajuste a una prueba experimental.

Se presenta pruebas de laboratorio y los montajes requeridos que permitan simular en laboratorio el fenómeno de daño de formación en medios porosos y se desarrolla una solución analítica de la ecuación de difusividad. Con esto y con los modelos termodinámicos y de flujo se presenta una metodología que permite escalar el daño de formación por presencia de asfaltenos a condiciones de yacimiento.

Se construye el simulador APDS (Asphaltene Precipitation Deposition Software) en lenguaje FORTRAN con interfaz gráfica que permite obtener una herramienta ingenieril útil de daño de formación por presencia de asfaltenos.

## 9.2 Recomendaciones

Algunas recomendaciones orientadas al avance futuro de presente estudio.

- Construcción de modelo de yacimientos en Coordenadas Radiales con Modelo de Depositación en dos fases 2D. Se recomienda acoplar los modelos termodinámicos y comportamiento de fases, así como también el algoritmo estadístico.
- Se recomienda una buena caracterización del asfalteno (densidad, volumen molar, peso molecular,...) del fluido de yacimiento del yacimiento a escalare l daño de formación
- Debido a que el algoritmo estadístico LM depende de los valores iniciales definidos para los parámetros fenomenológicos. Se requiere simular distintas pruebas de depositación para sensibilizar al analista en la selección de dichos valores. Se recomienda la utilización de algoritmos genéticos para la estimación de estos parámetros.
- Diseñar las Pruebas de laboratorio con crudo vivo a las Condiciones de Flujo en Campo para fortalecer la aplicación del *Simulador APDS*. A condiciones de Campo se requiere mediar, previo, un estudio escalado de las condiciones de caudal en un campo Productor de Hidrocarburos en Colombia.







## A. Anexo: Ecuación de Estado

### A.1 Ecuación Cúbica Peng Robinson

$$Z^3 + (B - 1)Z^2 + (A - 2B - 3B^3)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (\text{A1})$$

Donde A y B se definen mediante las siguientes expresiones:

$$A = \frac{a_m P}{R^2 T^2} \quad B = \frac{P}{RT}$$

Para los n-esimos componentes de la mezcla a y b se resuelve con las siguientes reglas de mezclas:

$$a_m = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N z_i z_j (a_i a_j)^{1/2} (1 - \delta_{ij}) \quad b_m = \sum_{j=1}^N z_j b_j$$

$a_i$  y  $b_i$  se toman como parámetros de cada componente o agrupación de la mezcla que depende de las propiedades críticas y de los factores acéntricos.

$$a_i = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} [1 + m(1 - \sqrt{T_r})]^2 \quad b_i = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c}$$

Si  $w \leq 0.49$

$$m = 0.37464 + 1.5422w - 0.2699w^2$$

Si  $w > 0.49$

$$m = 0.3796 + 1.485w - 0.1644w^2 + 0.01667w^2$$

## A.2 Matriz de Coeficientes de Interacción binaria

Se requiere de una matriz ó una serie de parámetros de la ecuación de estado sobre la interacción que se presenta entre algunos pares de moléculas. Especialmente entre moléculas polares e hidrocarburos o moléculas de hidrocarburos livianos y moléculas de hidrocarburos pesados.

Para obtener los  $\delta_{ij}$  se tiene una de las mayores incertidumbres en la aplicación de ecuaciones de estado a mezclas. Se puede decir que cada investigador que haya trabajado el tema propone un método diferente para resolver el problema de obtención de los  $\delta_{ij}$ . Generalmente se considera que los  $\delta_{ij}$  entre moléculas de hidrocarburos pequeñas es cero. Además, los coeficientes de interacción cumplen con las siguientes propiedades:

$$\delta_{ij} = \delta_{ji}$$

$$\delta_{ij} < \delta_{i,j+1} \quad \text{ó} \quad \delta_{ij} < \delta_{i+1,j}$$

$$\delta_{ii} = \delta_{ij} = 0$$

El método más apropiado para calcular los  $\delta_{ij}$  que se propone por la CMG para usar en las ecuaciones PR y SRK, se muestra en la siguiente expresión:

$$\delta_{ij} = 1 - \left[ \frac{2 \left( V_{ci}^{1/3} - V_{cj}^{1/3} \right)}{V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3}} \right]^\theta$$

Donde  $\theta$  se define como un parámetro que se puede modificar con el fin de obtener ajuste en la presión. El valor de  $\theta$  normalmente se escoge de 1.8 para componentes livianos (hasta C<sub>7</sub>), y de 2.1 para componentes pesados.

## A.3 Método de Solución de la Ecuación de Estado

La solución de la ecuación cubica de estado se elabora por un método analítico planteado por Cardano.

**Método de Cardano.**

Método de resolución que puede resumirse en sendas formulas; con este método completamente analítico se obtiene una buena solución a ecuaciones cubicas ya que muestra las 3 raíces, reales o imaginarias.

Se debe de tener la ecuación de estado de la siguiente forma:

$$x^3 + ax^2 + bx + c$$

Se calcula los siguientes parámetros.

$$p = \frac{3b - a^2}{3} \quad q = \frac{2a^3 - 9ab + 27c}{27} \quad \Delta = \left(\frac{q}{2}\right)^2 + \left(\frac{p}{3}\right)^3$$

El signo del parámetro  $\Delta$  determina que tipo de raíces se tienen:

Si  $\Delta = 0$  se tiene raíces reales, y al menos dos de ellas son iguales. Para que esto ocurra hay dos posibilidades:

- $p = q = 0$  , entonces la ecuación tiene una raíz triple.

$$x = -\frac{a}{3}$$

- $pq \neq 0$  entonces la ecuación tiene una raíz doble y una raíz simple dada respectivamente por:

$$x = -\frac{3q}{2p} - \frac{a}{3}; \quad x = -\frac{4p^2}{9q} - \frac{a}{3}$$

Si  $\Delta > 0$  la ecuación tiene una raíz real y dos raíces imaginarias.

- La raíz real viene dada por.

$$x = \sqrt[3]{-\frac{q}{2} + \sqrt[2]{\Delta}} + \sqrt[3]{-\frac{q}{2} - \sqrt[2]{\Delta}} - \frac{a}{3}$$

- Las dos raíces imaginarias están dadas por.

$$x = -\frac{\sqrt[3]{-\frac{q}{2} + \sqrt[2]{\Delta}} + \sqrt[3]{-\frac{q}{2} - \sqrt[2]{\Delta}}}{2} - \frac{a}{3} \pm \frac{\sqrt[2]{3}}{2} \left( \sqrt[3]{-\frac{q}{2} + \sqrt[2]{\Delta}} + \sqrt[3]{-\frac{q}{2} - \sqrt[2]{\Delta}} \right) i$$

Si  $\Delta < 0$  la ecuación tiene tres raíces reales simples.

- Las tres raíces simples están dadas por.

$$x = 2\sqrt[2]{-\frac{p}{3}} \cos\left(\frac{\theta + 2k\pi}{3}\right) - \frac{a}{3}$$

Donde  $k = 0,1,2$  y el ángulo  $0 < \theta < \pi$  está determinado por:

$$\cos\theta = \frac{-\frac{q}{2}}{\sqrt[2]{-\left(\frac{p}{3}\right)^3}}$$

Así que el valor de Z se escoge de acuerdo a lo siguiente: para el vapor se escoge el Z mayor de los Z hallados para la fracción vapor y para el líquido, se escoge el Z menor de los Z hallados para la fracción líquida.

#### A.4 Corrección de Volumen de La ecuación cúbica de estado

Las ecuaciones de estado fueron esencialmente limitadas en los cálculos del volumen molar de la fase líquida. Esta limitación causa problemas como en zonas cercanas al puntos críticos donde se tiene la dificultad de distinguir entre fase líquida o gaseosa. Se

han presentado modificaciones respecto al volumen dependiendo del tipo de ecuación de estado.

### Corrección Parámetro de Traslación de Volumen ( $s_i$ ).

En 1979 Martin propuso un nuevo concepto en la ecuación cubica de Peng Robinson, llamado Volumen de traslación o volumen shift ( $s_i$ ), esta corrección no afecta los cálculos de equilibrio para componente puros o mezclas.

El volumen de traslación resuelve problemas principales de predicción de las propiedades del líquido de la ecuación de Peng Robinson.

$$v = v^{EOS} - c$$

$$c_i = s_i b_i \quad c = \sum_{i=1}^N z_i c_i$$

Donde;  $v$  el volumen molar corregido.  $v^{EOS}$  el volumen molar de la ecuación de estado.  $c$  el Volumen de corrección. Los  $b_i$ , parámetros tabulados para cada componente.

## A.5 Contantes de equilibrio.

La constante de equilibrio se define:

$$K_i = \frac{\varphi_i^L}{\varphi_i^V} = \frac{y_i}{x_i}$$

Para el equilibrio de fases. Se deben estimar valores iniciales de las constantes de equilibrio que además; determinan las composiciones iniciales del sistema de hidrocarburos. Para tal objetivo, se hace uso de la correlación de Whitson Torps.

Whitson y Torpe (1981) reformulan la ecuación de Wilson para obtener resultados aceptables de la contantes iniciales a altas presiones.

$$K_i = \left[ \frac{P_{ci}}{P_k} \right]^{A-1} \frac{P_{ci}}{P} \exp \left( 5.3727(1-w) \left( 1 - \frac{T_{ci}}{T} \right) \right)$$

$$A = 1 - \left[ \frac{P}{P_k} \right]^{0.7}$$

Donde  $P_k$  se conoce como la Presión de Convergencia y se define como:

$$P_k = -2381.8542 + 46.341487(M\gamma)_{C7+} + \sum_{i=1}^3 a_i \left[ \frac{(M\gamma)_{C7+}}{T - 460} \right]^i$$

Donde

$(M)_{C7+}$  = Peso molecular de la fracción  $C_{7+}$

$(\gamma)_{C7+}$  = Gravedad específica de la fracción  $C_{7+}$

T = temperatura en °R

$a_1 = 6124.3049$

$a_2 = -2753.2538$

$a_3 = 415.4209$



## B. Anexo: Cálculo de las derivadas de fugacidad

La definición de fugacidad según Peng-Robinson está dada por:

$$\ln \varphi_{ij} = \frac{b_i}{b_{m,j}} (Z_j - 1) - \ln(Z_j - B_j) - \frac{A_j}{2\sqrt{2}B_j} \left( \frac{2}{a_{m,j}} \sum_{m*1}^{nc} x_{mj} a_{mj} - \frac{b_i}{b_{m,j}} \right) \ln \left[ \frac{Z_j + (1 + \sqrt{2})B_j}{Z_j + (1 - \sqrt{2})B_j} \right]$$

Cambiando términos para simplificar la ecuación.

$$\ln \varphi_{ij} = \ln C_{ij} + D_{i,j} + E_{ij} \ln G_j$$

Donde

$$C_{ij} = \frac{1}{Z_j - B_j}$$

$$D_{i,j} = \frac{b_i}{b_{m,j}} (Z_j - 1)$$

$$E_{ij} = \frac{A_j}{2\sqrt{2}B_j} \left( \frac{2}{a_{m,j}} \sum_{m*1}^{nc} x_{mj} a_{mj} - \frac{b_i}{b_{m,j}} \right)$$

$$G_j = \ln \left[ \frac{Z_j + (1 + \sqrt{2})B_j}{Z_j + (1 - \sqrt{2})B_j} \right]$$

Derivando con respecto a la presión se tiene

$$\frac{\partial \ln \varphi_{ij}}{\partial P} = \frac{1}{C_{ij}} \frac{\partial C_{ij}}{\partial P} + \frac{\partial D_{i,j}}{\partial P} + \frac{E_{ij}}{G_j} \frac{\partial G_j}{\partial P}$$

Derivando cada una de las variables que aparecen en la ecuación:

$$\frac{\partial C_{ij}}{\partial P} = \frac{\left(\frac{\partial Z_j}{\partial P} - \frac{\partial B_j}{\partial P}\right)}{(Z_j - B_j)}$$

$$\frac{\partial D_{ij}}{\partial P} = \frac{b_i \partial Z_j}{b_j \partial P}$$

Y

$$\frac{\partial G_j}{\partial P} = \frac{2\sqrt{2}}{[Z_j + (1 + \sqrt{2})B_j]^2} \left( Z_j \frac{\partial B_j}{\partial P} - B_j \frac{\partial Z_j}{\partial P} \right)$$

Las derivadas restantes se calculan de la siguiente forma

$$\frac{\partial B_j}{\partial P} = \frac{b_{m,j}}{RT}$$

$$\frac{\partial Z_j}{\partial P} = \frac{1}{P} \frac{A_j(B_j - Z) + B_j(A_j - 2B_j - 3B_j^2 + 2(3B_j + 1)Z - Z^2)}{3Z_j^2 - 2Z_j(1 - B_j) + (A_j - 3B_j^2 - 2B_j)}$$

## C. Anexo: Propiedades Físicas de un fluido de Yacimiento

### C.1 Gravedad Específica

$$Y_g = \sum M_{w_i} Y_i / M_{w_{aire}} \quad (\text{A.1})$$

$$Y_o = \frac{141.5}{GAPI + 131.5} \quad (\text{A.1})$$

### C.2 Pesos Moleculares.

$$M_o = \sum M_{w_i} X_i \quad (\text{A.3})$$

$$M_g = \sum M_{w_i} Y_i \quad (\text{A.4})$$

### C.3 Volumen Molar.

#### Volumen Molar del Líquido con Corrección.

$$v_L = \frac{Z_L RT}{P} - \sum_i c_i X_i \quad (\text{A.5})$$

#### Volumen Molar del Gas con Corrección.

$$v_G = \frac{Z_G RT}{P} - \sum_i c_i Y_i \quad (\text{A.6})$$

## C.4 Densidad del gas y el Aceite.

Para el cálculo de la densidad a partir de los resultados del simulador se utilizan Z de líquido, la presión y temperatura además de una corrección de volumen de líquido:

$$\rho_o = \frac{M_o}{v} = \frac{M_o}{\frac{Z_L RT}{P} - \sum_i c_i z_i} \quad (\text{A.7})$$

$$\rho_g = \frac{M_g}{v} = \frac{M_g}{\frac{Z_G RT}{P} - \sum_i c_i z_i} \quad (\text{A.8})$$

### Corrección de la Gravedad Específica del Gas.

Vázquez M.E. y Beggs H.D.

$$\gamma_{cg} = \gamma_g \left[ 1 + 5.912 \times 10^{-5} \gamma_{API} (T_{sp} - 459.67) \log\left(\frac{p_{sp}}{114.7}\right) \right] \quad (\text{A.9})$$

Donde;

$\gamma_{cg}$ : Gravedad específica del gas corregida a 114.7., (aire=1)

$T_{sp}$ : Temperatura del separador, Rankine

$p_{sp}$ : Presión del separador, lpca.

## C.5 Gas Disuelto en el Petróleo.

Notación utilizada:

$RS$ : Razon de gas disuelto en el petróleo, PCN/BN

$p$ : Presion de interés, lpca

$T$ : Temperatura del yacimiento, Rankine

$\gamma_g$ : Gravdad específica del gas (aire=1)

$\gamma_{API}$ : Gravedad del petróleo, °API

$$R_s = 5.615 \left( \frac{Z_{gCN} Z_{o\ yto}}{Z_{oCN} P_{Yto} V_{o\ Yto}} \right) \left( \frac{V_{gCN} P_{CN}}{Z_{gCN}} - \frac{V_{g\ Yto} P_{Yto}}{Z_{g\ Yto}} \right) \quad (A.10)$$

Donde,

$Z_{ij}$ : Factor de compresibilidad de la fase i a la presión j

P: Presión, lpcá

$V_{ij}$ : Volumen de la fase i a la presión j, bbl

### Correlación de Standing, M.B.

$$RR_s = \gamma_g \left[ \left( \frac{P}{18.2} + 1.4 \right) 10^{(0.0125\gamma_{API} - 0.00091(T - 459.67))} \right]^{1.2048} \quad (A.11)$$

### Correlación de Vasquez, M.E. y Beggs, H.D

$$RR_s = C_1 \gamma_{cg} P^{C_2} \exp \left[ C_3 \left( \frac{API}{T} \right) \right] \quad (A.12)$$

Donde;

$C_1 = 0.0362$   $C_2 = 1.0937$   $C_3 = 25.724$  cuando  $\gamma_{API} \leq 30$

$C_1 = 0.0178$   $C_2 = 1.1870$   $C_3 = 23.931$  cuando  $\gamma_{API} > 30$

### Correlación de Glaso, O

$$R_s = \gamma_g \left( F \frac{\gamma_{API}^{0.989}}{(T - 459.67)^{0.172}} \right)^{1.2255} \quad (A.13)$$

donde;

$$F = 10^{[2.8869 - (14.1811 - 3.3093 \log(P))^{0.5}]}$$

### Correlación de la Total, C.F.P

$$R_s = \gamma_g \left[ \frac{P}{C_1} 10^{(C_2 \gamma_{API} - C_3 (T - 459.67))} \right]^{C_4} \quad (A.14)$$

Donde;

$$C_1 = 12.2651 \quad C_2 = 0.030405 \quad C_3 = 0 \quad C_4 = 0.9669 \quad \text{cuando } \gamma_{API} \leq 10$$

$$C_1 = 15.0057 \quad C_2 = 0.0152 \quad C_3 = 4.484 \times 10^{-4} \quad C_4 = 1.0950 \quad \text{cuando } 10 < \gamma_{API} \leq 35$$

$$C_1 = 112.925 \quad C_2 = 0.0248 \quad C_3 = -1.469 \times 10^{-3} \quad C_4 = 1.1290 \quad \text{cuando } 35 < \gamma_{API} \leq 45$$

**Correlación de Al – Marhoun, M.A. :**

$$R_s = [185.84321 p \gamma_g^{1.87784} \gamma_0^{-3.1437} (T)^{-1.32657}]^{1.3984} \quad (\text{A.15})$$

**Correlación de Dolka, M.E. y Osman, M.E. :**

$$R_s = [0.11956 \times 10^{-3} p \gamma_g^{1.01049} \gamma_0^{-0.107991} (T)^{0.952584}]^{1.3811} \quad (\text{A.16})$$

**Correlación de Petrosky-Farshad:**

$$R_s = \left[ \left( \frac{P}{112.727} + 12.340 \right) \gamma_g^{0.8439} 10^{7.916(10^{-4})(API)^{1.5410} - 4.561(10^{-5})(T-460)^{1.3911}} \right]^{1.73184} \quad (\text{A.17})$$

**Correlación de Kartotmodjo, T. y Schmidt, Z.**

$$R_s = C_1 \gamma_{cg}^{C_2} p^{C_3} 10^{\frac{1}{C_4}} \left( \frac{C_3 \gamma_{API}}{T} \right) \quad (\text{A.18})$$

Donde;

$$C_1 = 0.05958 \quad C_2 = 0.7972 \quad C_3 = 13.1405 \quad C_4 = 0.9986 \quad \text{cuando } \gamma_{API} \leq 30$$

$$C_1 = 0.03150 \quad C_2 = 0.7587 \quad C_3 = 11.2895 \quad C_4 = 0.9143 \quad \text{cuando } \gamma_{API} > 30$$

## C.6 Factores Volumétricos

### Factor Volumétrico del Gas

Partiendo de la definición del factor volumétrico del gas y asumiendo las condiciones normales se llega a la siguiente ecuación:

$$B_g = 0.00502 \frac{ZT}{P} \quad (\text{A.19})$$

Donde;

$B_g$  : Factor volumétrico del gas, BY/PCN

### Factor Volumétrico del petróleo.

El factor volumétrico del petróleo,  $B_o$ ., se define como el volumen que ocupa a condiciones de yacimiento un barril normal de petróleo más su gas en solución.

$$B_o = \frac{\rho_{oCN}}{\rho_{oYTO}} \quad (\text{A.20})$$

Donde;

$\rho_{oCN}$  : Densidad del aceite a condiciones normales, lbm/ft<sup>3</sup>

$\rho_{oYto}$  : Densidad del aceite a condiciones yacimiento, lbm/ft<sup>3</sup>

### Correlación de Standing, M.B :

$$B_o = 0.9759 + 12 \times 10^{-5} \left( R_s \sqrt{\frac{\gamma_g}{\gamma_o}} + 1.25(T - 459.67) \right)^{1.2} \quad (\text{A.21})$$

### Correlación Vasquez y Beggs.

$$B_o = 1 + (C_1 R_s) + \left( (T - 519.67) \left( \frac{GAPI}{\gamma_{cg}} \right) (C_2 + C_3 R_s) \right) \quad (\text{A.22})$$

T = Temperatura en grados Rankine

Donde:

$$C_1 = 4.670 * 10^{-4} C_2 = 1.100 * 10^{-5} C_3 = 1.337 * 10^{-9} \text{ cuando } GAPI > 30$$

$$C_1 = 4.677 * 10^{-4} C_2 = 1.751 * 10^{-5} C_3 = -1.811 * 10^{-9} \text{ cuando } GAPI \leq 30$$

### Correlación de Glaso, O.:

$$B_o = 1 + 10^{-6.58511 + 2.91329 \log(F) - 0.27683(\log F)^2} \quad (\text{A.23})$$

donde;

$$F = R_s \left( \frac{\gamma_g}{\gamma_o} \right)^{0.526} + 0.968(T - 459.67)$$

**Correlación de la TOTAL, C.F.P:**

$$B_o = 1.022 + 4.857 \times 10^{-4} R_s \quad (A.24)$$

$$+ (17.569 \times 10^{-9} R_s - 2.009 \times 10^{-6}) \left[ (T - 519.67) \left( \frac{\gamma_{API}}{\gamma_g} \right) \right]$$

**Correlación de Al-Marhoun, M.A.:**

$$B_o = 0.497069 + 0.862963 \times 10^{-3} T + 0.182594 \times 10^{-2} F + 0.318099 \times 10^{-5} F^2 \quad (A.25)$$

Donde;

$$F = R_s^{0.74239} \gamma_g^{0.323294} \gamma_o^{-1.20204}$$

**Correlación de Dokla, M.E. y Osman, M.E. :**

$$B_o = 0.431935 \times 10^{-1} + 0.156667 \times 10^{-2} T + 0.139775 \times 10^{-2} F + 0.380525 \times 10^{-5} F^2 \quad (A.26)$$

$$F = R_s^{0.7735572} \gamma_g^{0.40402} \gamma_o^{-0.882606}$$

**Correlación de Petrosky-Farshad<sup>3</sup>:**

$$B_o = 1.0113 + 7.2046(10^{-5}) \left[ R_s^{0.3738} \left( \frac{\gamma_g^{0.2914}}{\gamma_o^{0.6265}} \right) + 0.24626(T - 460)^{0.5371} \right]^{3.0936} \quad (A.27)$$

**Correlación de Kartoatmodjo, T. y Schmidt, Z. :**

$$B_o = 0.98496 + 1.0 \times 10^{-4} F^{1.5} \quad (A.28)$$

donde;

$$F = R_s^{0.755} \gamma_{cg}^{0.25} \gamma_o^{-1.5} + 0.45(T - 459.67)$$



## C.7 Viscosidad del petróleo y el Gas.

**Correlación de Lee, A.L., González, M.H. y Eakin, B.E. :**

$$\mu_g = 10^{-4} K \exp \left[ X \left( \frac{\rho_g}{62.4} \right)^Y \right] \quad (\text{A.29})$$

donde;

$$K = \frac{(9.379 + 0.01607M_g)T^{1.5}}{(209.2 + 19.26M_g + T)}$$

$$X = 3.448 + \frac{986.4}{T} + 0.01009M_g$$

$$Y = 2.447 - 0.2224X$$

**Viscosidad del Aceite.**

**Correlación de Beals:**

$$\mu_{od} = \left( 0.32 + \frac{1.8(10^7)}{API^{4.53}} \right) \left( \frac{360}{T - 260} \right)^a \quad (\text{A.30})$$

Donde;  $a = 10^{(0.43 + \frac{8.33}{API})}$

**Correlación de Chew, J.N. y Connally, C.A., Jr.:**

$$\mu_{ob} = A\mu_{od}^b \quad (\text{A.31})$$

donde;

$$A = 10^{Rs(2.2 \times 10^{-7} Rs - 7.4 \times 10^{-4})}$$

$$b = \frac{0.68}{10^{8.62 \times 10^{-5} Rs}} + \frac{0.25}{10^{1.1 \times 10^{-3} Rs}} + \frac{0.062}{10^{3.74 \times 10^{-3} Rs}}$$

$\mu_{od}$  : Viscosidad del petróleo muerto calculada a partir de la correlación de Beals.,  
centipoises

$\mu_{ob}$  : Viscosidad del petróleo a condiciones yacimiento ( $P \leq P_b$ ) , centipoises

## C.8 Compresibilidad del Petróleo.

$$C_o = -\frac{1}{V_o} \frac{\partial V_o}{\partial P}_{T=cte} \quad (\text{A.32})$$

**Correlación de Petrosky, G.E, Jr. y Farshad, F.F. ( $p > p_b$ ) :**

$$C_o = 1.705 \times 10^{-7} R_s^{0.69357} \gamma_g^{0.1885} \gamma_{API}^{0.3272} (T - 459.67)^{0.6729} p^{-0.5906} \quad (\text{A.33})$$

**Correlación de McCain, W.D., Jr., Rollins, J.B. y Villena – Lanzi, A. J. <sup>6</sup> ( $p \leq p_b$ ) :**

$$c_o = e^{-7.573 - 1.45 \ln p - 0.383 \ln p_b + 1.402 \ln T + 0.256 \ln \gamma_{API} + 0.499 \ln R_{sb}} \quad (\text{A.34})$$

## D. Anexo: Resultados propiedades físicas de un pozo colombiano

Se realiza la simulación de las propiedades físicas de la fase líquida y fase vapor del fluido de yacimiento de un pozo Colombiano:

### Volumen Molar Total

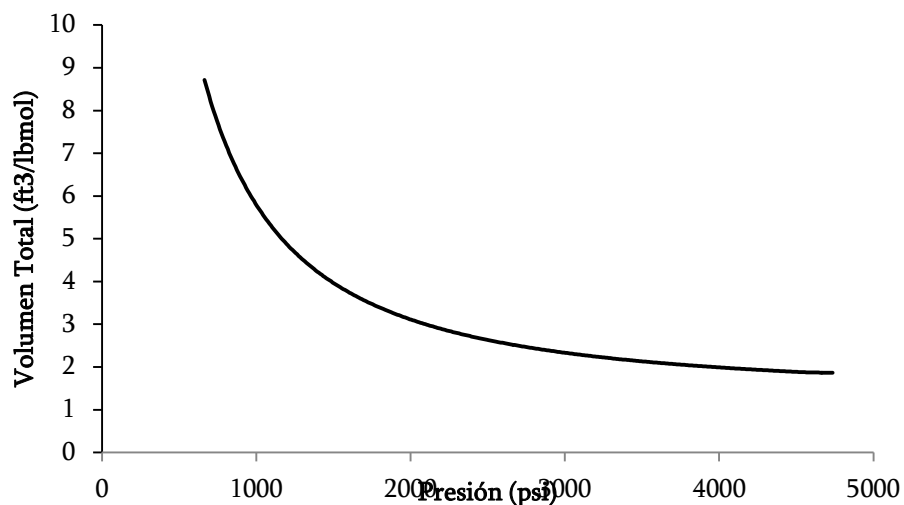


Figura 49. Volumen molar Total de un pozo Colombiano.

### Peso Molecular

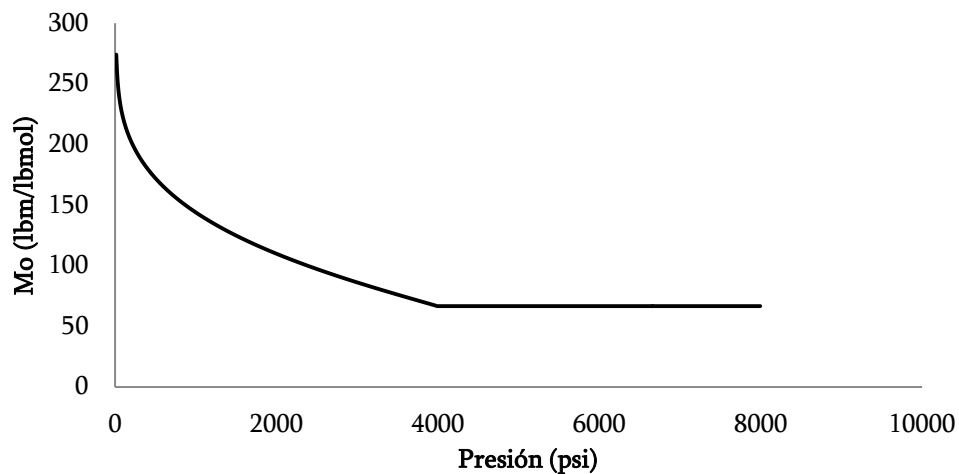


Figura 50. Peso Molecular Fase Líquida de un pozo Colombiano.

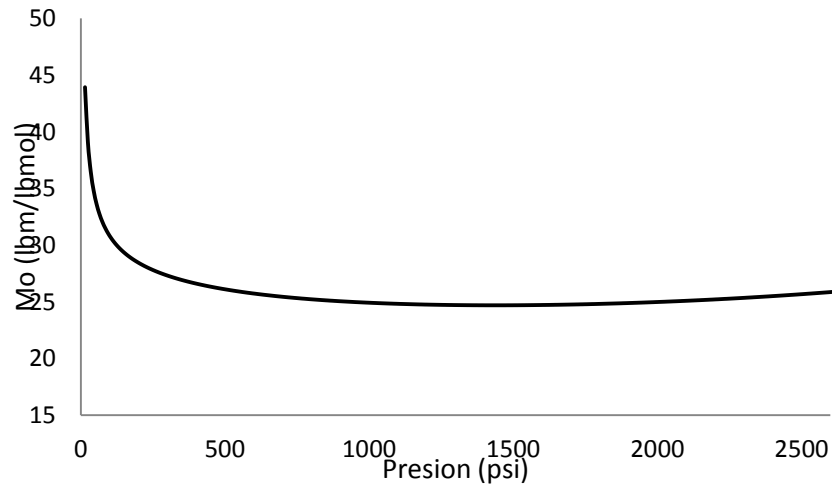


Figura 51. Peso Molecular Fase Vapor de un pozo Colombiano.

### Densidad

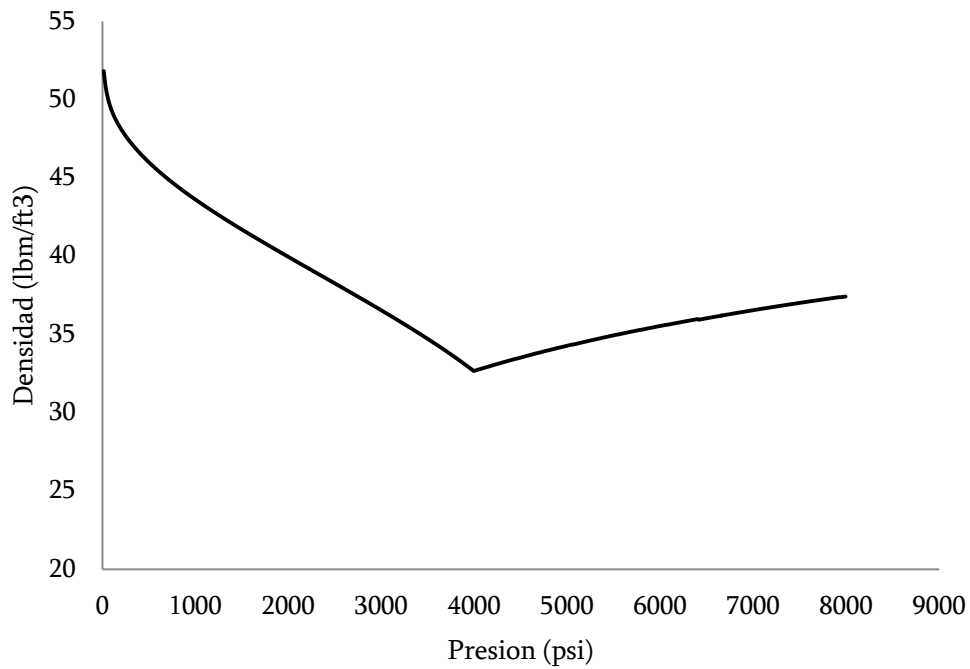


Figura 52. Densidad Fase Líquida de un pozo Colombiano.

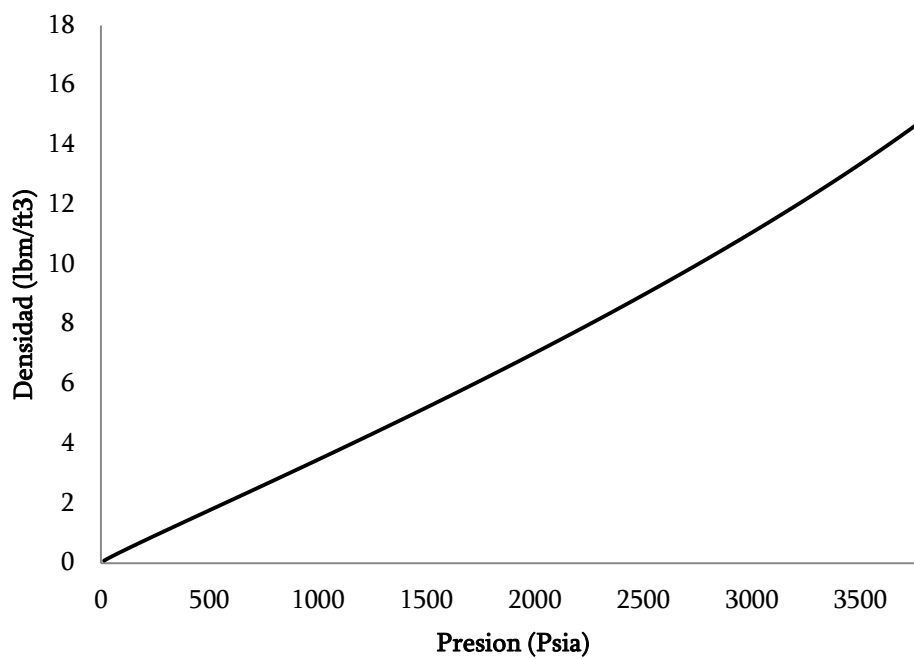


Figura 53. Densidad Fase Vapor de un pozo Colombiano.

### Viscosidad

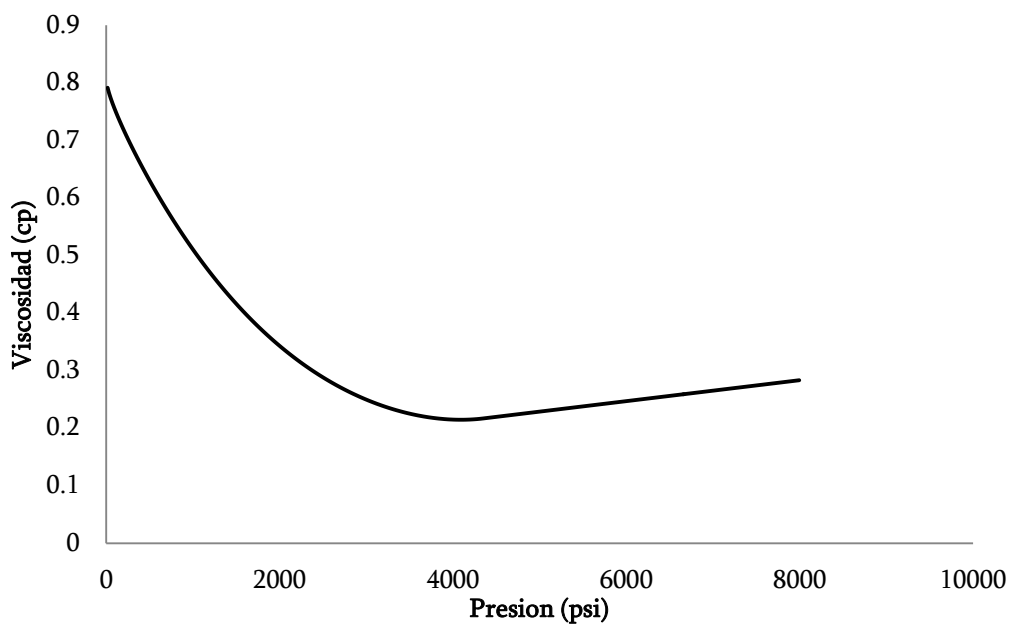


Figura 54. Viscosidad Fase Liquida de un pozo Colombiano.

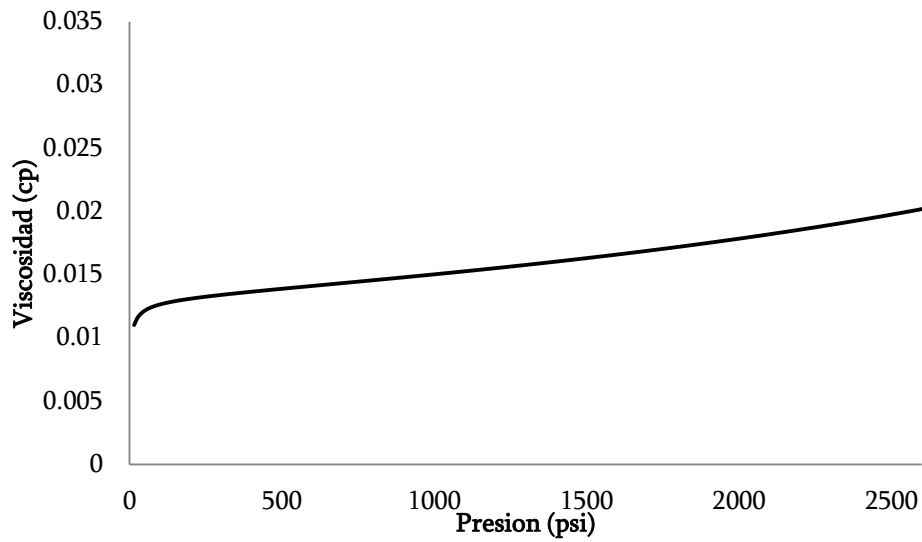


Figura 55. Viscosidad Fase Vapor de un pozo Colombiano.

### Compresibilidad

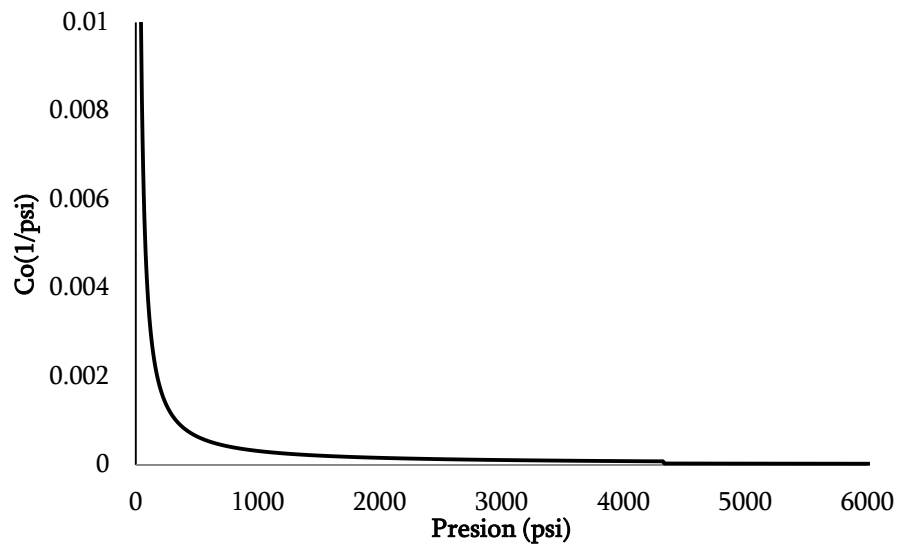


Figura 56. Compresibilidad Fase Líquida de un pozo Colombiano.

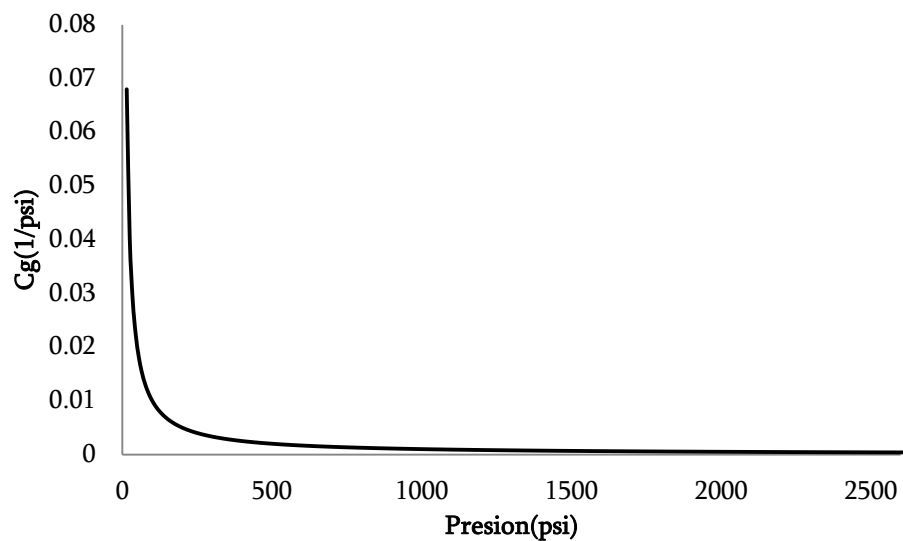


Figura 57. Compresibilidad Fase de un pozo Colombiano.

### Factor Volumétrico

Se utilizan varias correlaciones para el cálculo del factor volumétrico del aceite.

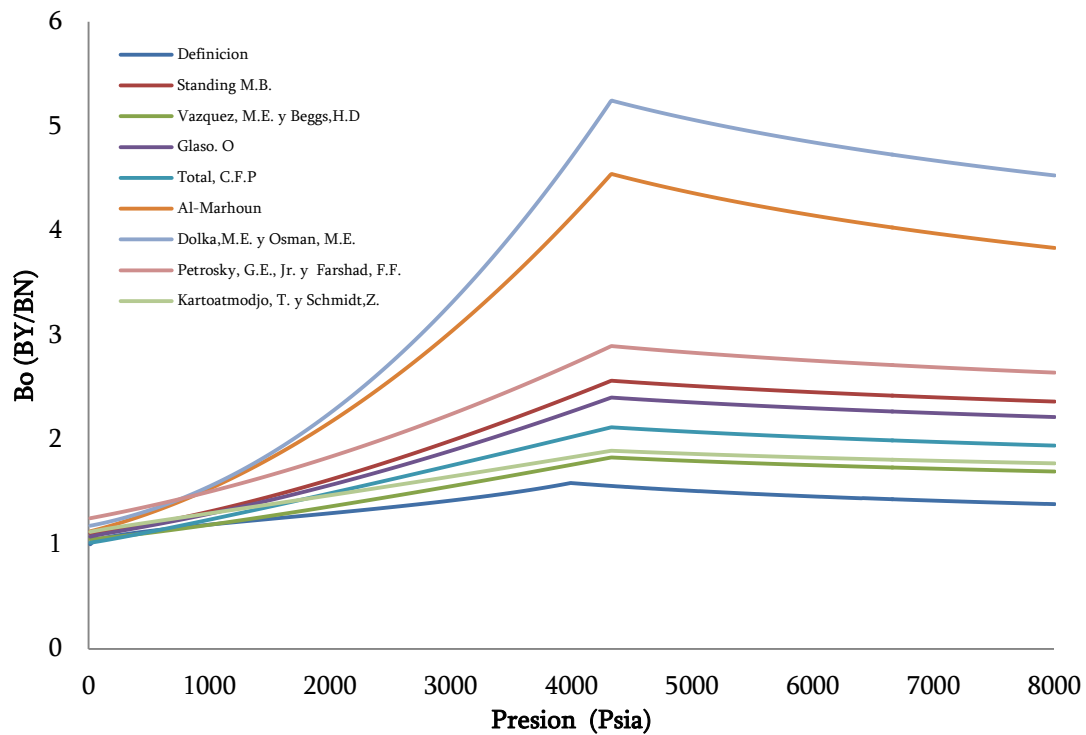


Figura 58. Factor Volumétrico Fase Líquida de un pozo Colombiano.

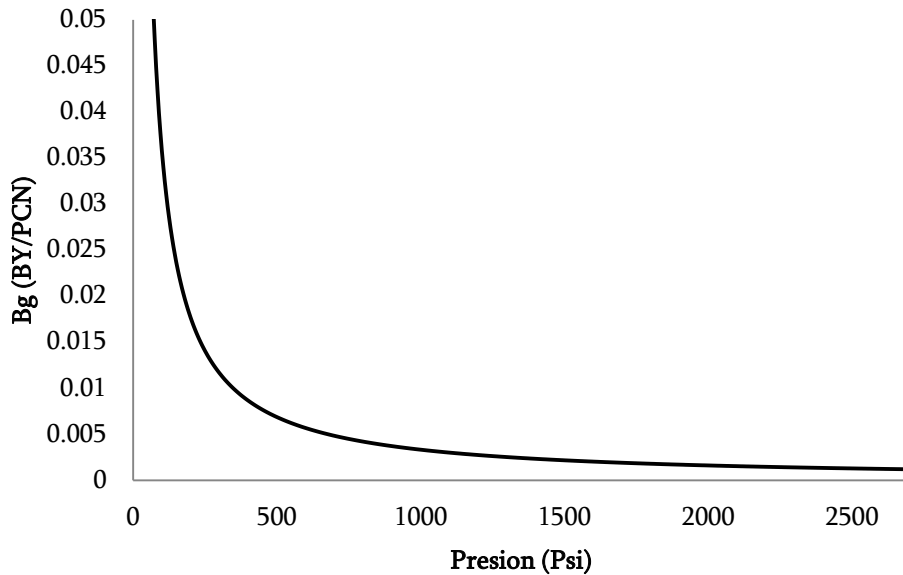


Figura 59. Factor Volumétrico Fase Vapor de un pozo Colombiano.

### Solubilidad del gas

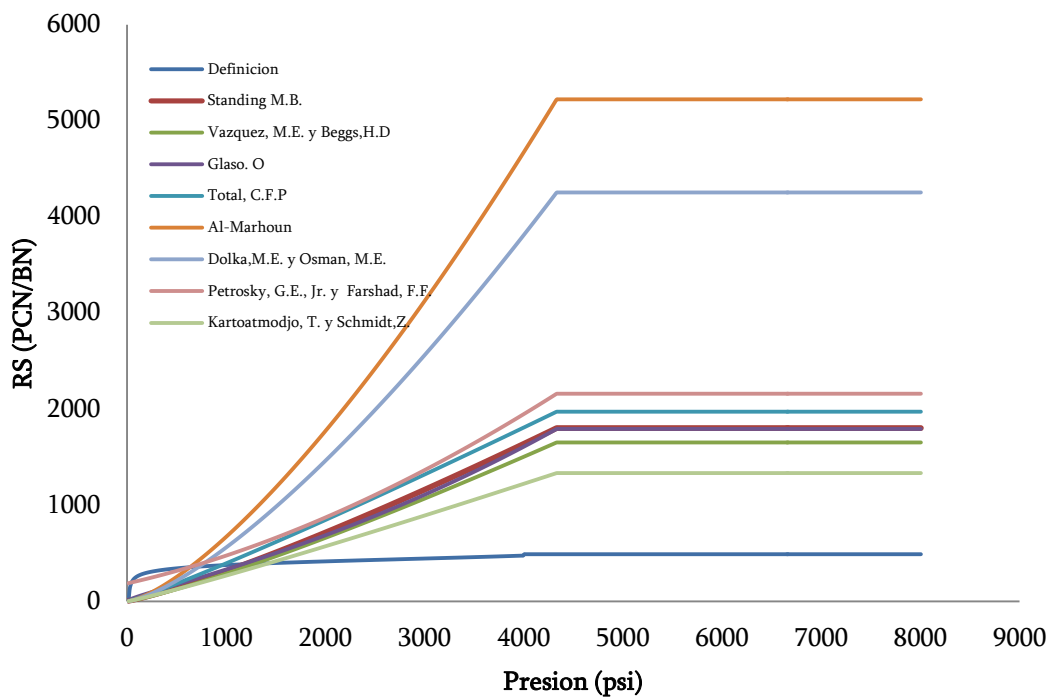


Figura 60. Solubilidad del gas de un pozo Colombiano



## E. Anexo: Concepto de Transmisibilidad

En general, se conoce como transmisibilidad al término que multiplica la caída de presión en una ecuación de flujo. Por consiguiente, la transmisibilidad da una idea acerca de la facilidad del medio para permitir el flujo de fluidos a través de él y de la facilidad del fluido para desplazarse a través del medio.

Considérese el esquema ilustrado en la Figura 34 De la ley de Darcy, la rata de flujo desde el punto  $x_i$  al punto  $x_{i+\frac{1}{2}}$  está dado por:

$$q_{i,i+\frac{1}{2}} = -\left(\frac{kA}{\mu}\right)_i \left(\frac{P_{i+\frac{1}{2}} - P_i}{\Delta x_i/2}\right) \quad (\text{E.1})$$

Por lo anterior,

$$P_i - P_{i+\frac{1}{2}} = \frac{q_{i,i+\frac{1}{2}} \cdot \Delta x_i}{2\left(\frac{kA}{\mu}\right)_i} \quad (\text{E.2})$$

Similarmente, la rata de flujo desde el punto  $x_{i+\frac{1}{2}}$  al punto  $x_{i+1}$  será:

$$q_{i+\frac{1}{2},i+1} = -\left(\frac{kA}{\mu}\right)_{i+1} \left(\frac{P_{i+1} - P_{i+\frac{1}{2}}}{\Delta x_{i+1}/2}\right)$$

Por tanto,

$$P_{i+\frac{1}{2}} - P_{i+1} = \frac{q_{i+\frac{1}{2},i+1} \cdot \Delta x_{i+1}}{2\left(\frac{kA}{\mu}\right)_{i+1}} \quad (\text{E.3})$$

Sumando las Ecuaciones 19 y 20, se obtiene:

$$P_i - P_{i+1} = q \left[ \frac{\Delta x_i}{2 \left( \frac{kA}{\mu} \right)_i} + \frac{\Delta x_{i+1}}{2 \left( \frac{kA}{\mu} \right)_{i+1}} \right] \quad (\text{E.4})$$

En la Ecuación 21 se asume que  $q_{i,i+\frac{1}{2}} = q_{i+\frac{1}{2},i+1} = q$ . La Ecuación 21 puede ser escrita de la siguiente forma:

$$P_i - P_{i+1} = \frac{q}{2} \left[ \frac{\mu_i \Delta x_i k_{i+1} A_{i+1} + \mu_{i+1} \Delta x_{i+1} k_i A_i}{k_i A_i k_{i+1} A_{i+1}} \right]$$

Solucionando para  $q$ , se obtiene:

$$q = \left[ \frac{2k_i A_i k_{i+1} A_{i+1}}{\mu_i \Delta x_i k_{i+1} A_{i+1} + \mu_{i+1} \Delta x_{i+1} k_i A_i} \right] \cdot (P_i - P_{i+1})$$

De acuerdo a la definición de transmisibilidad, y notando a la transmisibilidad entre los puntos  $i$  e  $i+1$  como  $T_{i+\frac{1}{2}}$ , la rata de flujo del punto  $i$  al punto  $i+1$  estará dada por:

$$q = T_{i+\frac{1}{2}} \cdot (P_i - P_{i+1}) \quad (\text{E.5})$$

De las Ecuación 22 se obtiene:

$$T_{i+\frac{1}{2}} = \left[ \frac{2k_i A_i k_{i+1} A_{i+1}}{\mu_i \Delta x_i k_{i+1} A_{i+1} + \mu_{i+1} \Delta x_{i+1} k_i A_i} \right] \quad (\text{E.6})$$

Siguiendo un desarrollo similar se obtiene:

$$T_{i-\frac{1}{2}} = \left[ \frac{2k_{i-1} A_{i-1} k_i A_i}{\mu_{i-1} \Delta x_{i-1} k_i A_i + \mu_i \Delta x_i k_{i-1} A_{i-1}} \right] \quad (\text{E.7})$$

## F. Anexo: Concepto de Stencil

El concepto de *stencil* permite expresar los modelos numéricos en forma generalizada. Con la finalidad de ilustrar el concepto de *stencil*, considérese un sistema lineal conformado por  $N_x$  celdas, tal como se ilustra en la Figura 12, cada una de las cuales tiene sus propias características (permeabilidad, área, longitud, etc.). Debido a la característica de generalidad propia de los *stencils*, aquellos asociados a las celdas (nodos) internas tienen la misma forma que los asociados a las condiciones de frontera. Sin embargo, los *stencils* internos se definen de manera diferente que los de frontera.

Para  $i = 1$ :

$$T_{\frac{1}{2}}P_0 - (T_{\frac{1}{2}} + T_{\frac{3}{2}})P_1 + T_{\frac{3}{2}}P_2 = Q_1 \quad (\text{F.1})$$

La Ecuación E.1 conecta el nodo 1 con los nodos 0 y 2 a través de los lados *Oeste* y *Este*, respectivamente. Esta conexión suele generalizarse expresando la Ecuación E.1 de la siguiente forma:

$$W_1P_0 + C_1P_1 + E_1P_2 = F_1 \quad (\text{F.2})$$

En la Ecuación E.2,  $W$ ,  $C$  y  $E$  representan las orientaciones *Oeste*, *Central* y *Este*, respectivamente,  $F$  indica término independiente y el subíndice 1 de  $W$ ,  $C$  y  $E$  indica que se trata de la ecuación para el nodo o celda 1.

En general, para cualquier  $i$ :

$$T_{i-\frac{1}{2}}P_{i-1} - (T_{i-\frac{1}{2}} + T_{i+\frac{1}{2}})P_i + T_{i+\frac{1}{2}}P_{i+1} = Q_i \quad (\text{F.3})$$

O bien,

$$W_iP_{i-1} + C_iP_i + E_iP_{i+1} = F_i, \quad i = 1, 2, \dots, N_x - 1, N_x \quad (\text{F.4})$$

## G. Anexo: Ajuste de parámetros mediante el método de Levenberg-Marquardt

El método de Levenberg-Marquardt consiste en un método de naturaleza iterativa, que intenta optimizar parámetros de un modelo de ajuste mediante la minimización de una alguna función de error conocida. Así, supóngase que se desean optimizar los parámetros de un modelo dado por:

$$y(t) = f(t; \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_{NP}) \quad [\text{G.1}].$$

Donde  $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_{NP}$  corresponden a los parámetros del modelo y  $t$  corresponde a la variable independiente. Supóngase además que se tiene un conjunto de datos de entrada para la variable dependiente e independiente:

$$y_{EXP} \begin{pmatrix} t_{EXP,1} \\ \vdots \\ t_{EXP,ND} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} y_{EXP,1} \\ \vdots \\ y_{EXP,ND} \end{pmatrix} \quad [\text{G.2}].$$

Definiendo el vector  $\beta$  con el vector que almacena los parámetros, se tiene:

$$\beta = [\beta_1 \quad \dots \quad \beta_{NP}] \quad [\text{G.3}].$$

El Método de Levenberg-Marquardt plantea de este modo el siguiente procedimiento:

1. Se inician las variables  $\lambda=0.1$ ,  $dnorm=1.0$ . Se genera la matriz identidad:

$$Iden = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & \ddots & \ddots & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}_{NP \times NP} \quad [G.4].$$

Además se asignan valores iniciales a los parámetros a estimar, esto es:

$$\beta_o = [\beta_{1,o} \quad \dots \quad \beta_{NP,o}] \quad [G.5].$$

2. Se define una tolerancia para comparar el cociente de normas infinitas entre la corrección a los parámetros,  $\Delta\beta_j$ , en cualquier iteración y los parámetros  $\beta_j$ . Este cociente se denomina *dnorm* y es calculado de la siguiente manera:

$$dnorm = \frac{\|\Delta\beta\|_{\infty}}{\|\beta\|_{\infty}} = \frac{\text{máx}\{\Delta\beta_1, \dots, \Delta\beta_{NP}\}}{\text{máx}\{\beta_1, \dots, \beta_{NP}\}} \quad [G.6].$$

Así se definió la tolerancia como:

$$tol = e^{0.5} * \text{máx}\{\beta_{1,o}, \dots, \beta_{NP,o}\} \quad [G.7].$$

3. Ahora bien, mientras el *dnorm* sea inferior a la tolerancia se realizan los siguientes procedimientos:

- 3.1 Se calculan un espaciamiento respecto a cada parámetro considerablemente inferior a este con el fin de evaluar posteriormente derivadas por el método de diferencias finitas:

$$H_i = B_i / 100000, 1 \leq i \leq NP \quad [G.8].$$

Se calcula ahora los valores del parámetro desviados superiormente  $H_i$  una y dos veces, esto es:

$$d\beta_{i,1} = \beta_i + H_i, 1 \leq i \leq NP \quad [\text{G.9}].$$

$$d\beta_{i,2} = \beta_i + 2H_i, 1 \leq i \leq NP \quad [\text{G.10}].$$

3.2 Usando diferencias finitas se calcula:

$$\frac{\partial f(t(k); \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_i, \dots, \beta_{NP})}{\partial \beta_i} \approx \frac{-f(t(k); \dots, \beta_i + 2H_i, \dots) + 4f(t(k); \dots, \beta_i + H_i, \dots) - 3f(t(k); \dots, \beta_i, \dots)}{2H_i} \quad [\text{G.11}].$$

Esta derivada debe ser calculada para todos los datos  $t(k)$ . Por otro lado se almacena la diferencia entre los valores del modelo iniciales y los valores calculados con los parámetros de la iteración, para todos los datos:

$$\Delta y(k) = y_{EXP}(k) - f(t(k); \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_{NP}) \quad [\text{G.12}].$$

3.3 Se construye una matriz  $J$  que contiene las derivadas de la función en cada punto correspondiente a cada fila, respecto a cada parámetro correspondiente cada columna. Así el orden de esta matriz será Número de datos x Número de parámetros.

$$J = \begin{bmatrix} \frac{\partial f(t(1); \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_{NP})}{\partial \beta_1} & \dots & \frac{\partial f(t(1); \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_{NP})}{\partial \beta_{NP}} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \frac{\partial f(t(ND); \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_{NP})}{\partial \beta_1} & \dots & \frac{\partial f(t(1); \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_{NP})}{\partial \beta_{NP}} \end{bmatrix}_{ND \times NP} \quad [\text{G.13}].$$

3.4 Se transpone la matriz  $J$ ,  $J^T$ .

3.5 Se realiza el producto de  $J^T * J$  con el fin de obtener una matriz cuadrada denominada Jacobiano:

$$\text{Jacobiano} = J^T J = [A_{ij}]_{NP \times NP} \quad [\text{G.14}].$$

Donde cada elemento de la matriz correspondería a:

$$A_{ij} = \sum_{l=1}^{ND} \frac{\partial f(t(l); \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_{NP})}{\partial \beta_i} \frac{\partial f(t(l); \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_{NP})}{\partial \beta_j} \quad [\text{G.15}].$$

3.6 Se realiza el producto de la matriz Jacobiana y los cambios de la función de modelamiento:

$$B = (J^T J) * (\Delta y) \quad [\text{G.16}].$$

3.7 El método de Levenberg-Marquardt tiene como base el hecho de que sumar  $\lambda$  veces la matriz identidad a la matriz Jacobiana, y que al multiplicarla por el vector de corrección de los parámetros  $\Delta\beta$  que se quiere ajustar, debe dar como resultado B, esto es:

$$(J^T J + \lambda I) \Delta\beta = B = (J^T J) * (\Delta y) \quad [\text{G.17}].$$

De este modo, de acuerdo a como sea el grado de dispersión de las diferencias de los valores calculados y los valores experimentales,  $\Delta y = y_{\text{EXP}}(tk) - f(t(k))$ , se deberán ajustar los valores de  $\lambda$ , hasta que la norma de  $\Delta y$  sea lo suficientemente baja para garantizar convergencia. Para ello se sigue el procedimiento de ajuste de  $\lambda$  descrito a continuación:

Durante cierto número de iteraciones de ajuste definidas a criterio, se fijarán nuevos valores de  $\lambda$ :

3.7.1 Se calcula la norma de orden 2 del vector de diferencias  $\Delta y$ :

$$dnorm1 = \|\Delta y\|_2 = \sqrt{\sum \Delta y^2} \quad [G.18].$$

3.7.2 Se calcula  $(J^T J + \lambda I)$

3.7.3 Usando el método de Pivoteo de Gauss-Jordan, se soluciona el sistema:

$$(J^T J + \lambda I)\Delta\beta = (J^T J)^*(\Delta y) \rightarrow MX = B \quad [G.19].$$

De este modo se obtendrá el ajuste a los parámetros  $\Delta\beta$  para el valor de  $\lambda$  de la iteración.

3.7.4 Se corrigen los parámetros:

$$\beta_{New} = \beta - \Delta\beta \quad [G.20].$$

3.7.5 Con los nuevos parámetros se reevalúa la función de modelamiento y su nueva diferencia:

$$\Delta y_2(k) = y_{EXP}(k) - f(t(k); \beta_{1,New}, \beta_{2,New}, \dots, \beta_{NP,New}) \quad [G.21].$$

3.7.6 Se calcula la nueva norma de orden 2 de las nuevas diferencias:

$$dnorm2 = \|\Delta y_2\|_2 = \sqrt{\sum \Delta y_2^2} \quad [G.22].$$

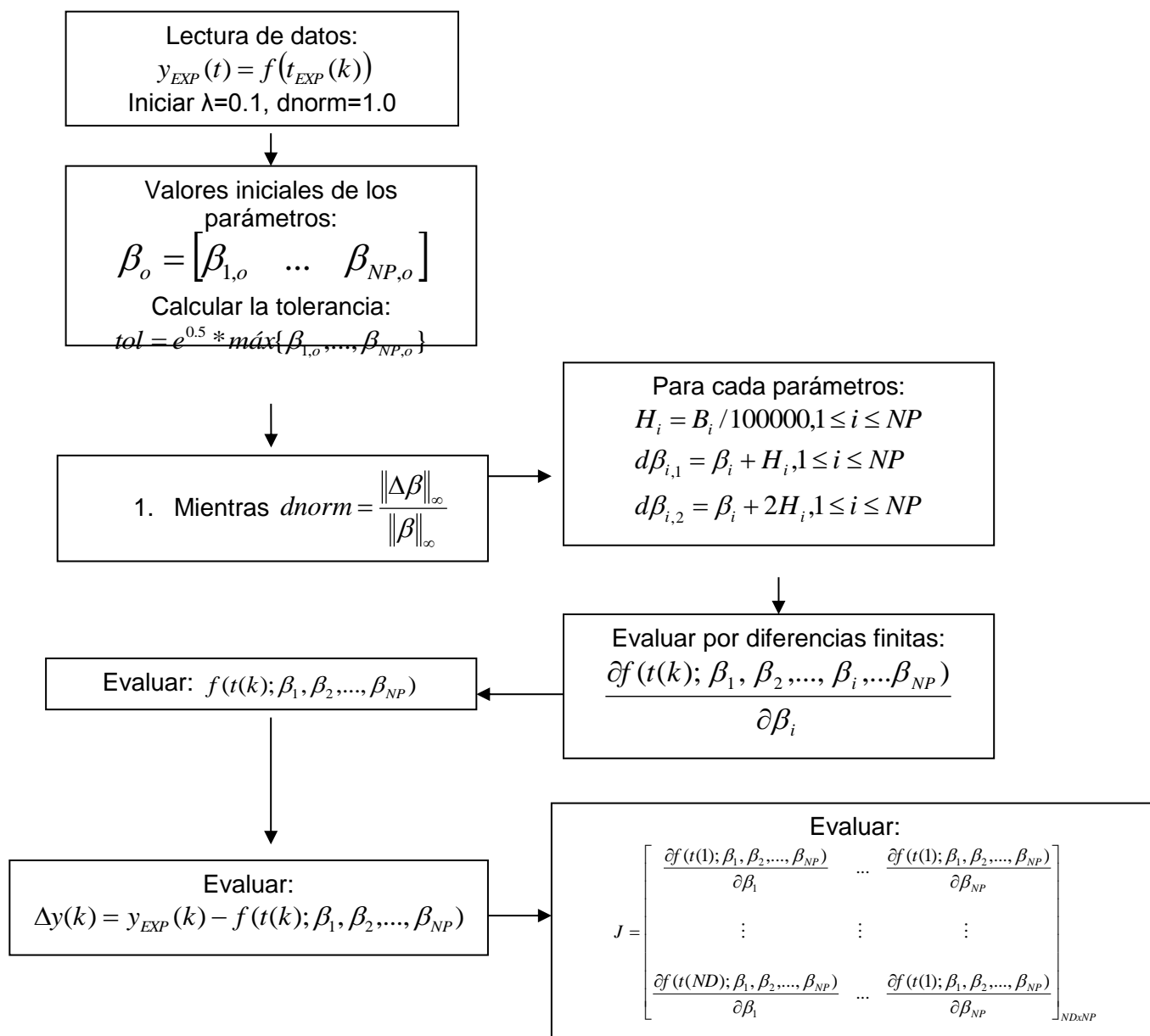
3.7.7 Se comparan las normas: Si la norma  $dnorm2$  es inferior a la norma  $dnorm1$ , existe convergencia y se debe únicamente comprobar si  $dnorm$  cumple el criterio de comparación con la tolerancia inicial. Además si se cumple esto se debe redefinir el valor de  $\lambda$ , dividiéndolo a su décima parte:  $\lambda_{New} = \lambda/10$ . Si la norma  $dnorm2$  es superior a  $dnorm1$ , se redefine  $\lambda_{New} = \lambda*10$  y se continúa ajustando  $\lambda$  el número de iteraciones que el usuario definió bajo criterio personal.

3.7.8 Luego de Ajustar  $\lambda$ , y si  $dnorm2 > dnorm1$ , se compara  $dnorm$  con la tolerancia.



$$dnorm = \frac{\|\Delta\beta\|_{\infty}}{\|\beta\|_{\infty}} = \frac{\text{máx}\{\Delta\beta_1, \dots, \Delta\beta_{NP}\}}{\text{máx}\{\beta_1, \dots, \beta_{NP}\}} \quad [\text{G.23}].$$

A continuación se muestra un algoritmo de flujo del procedimiento del Método de Levenberg Marquardt:



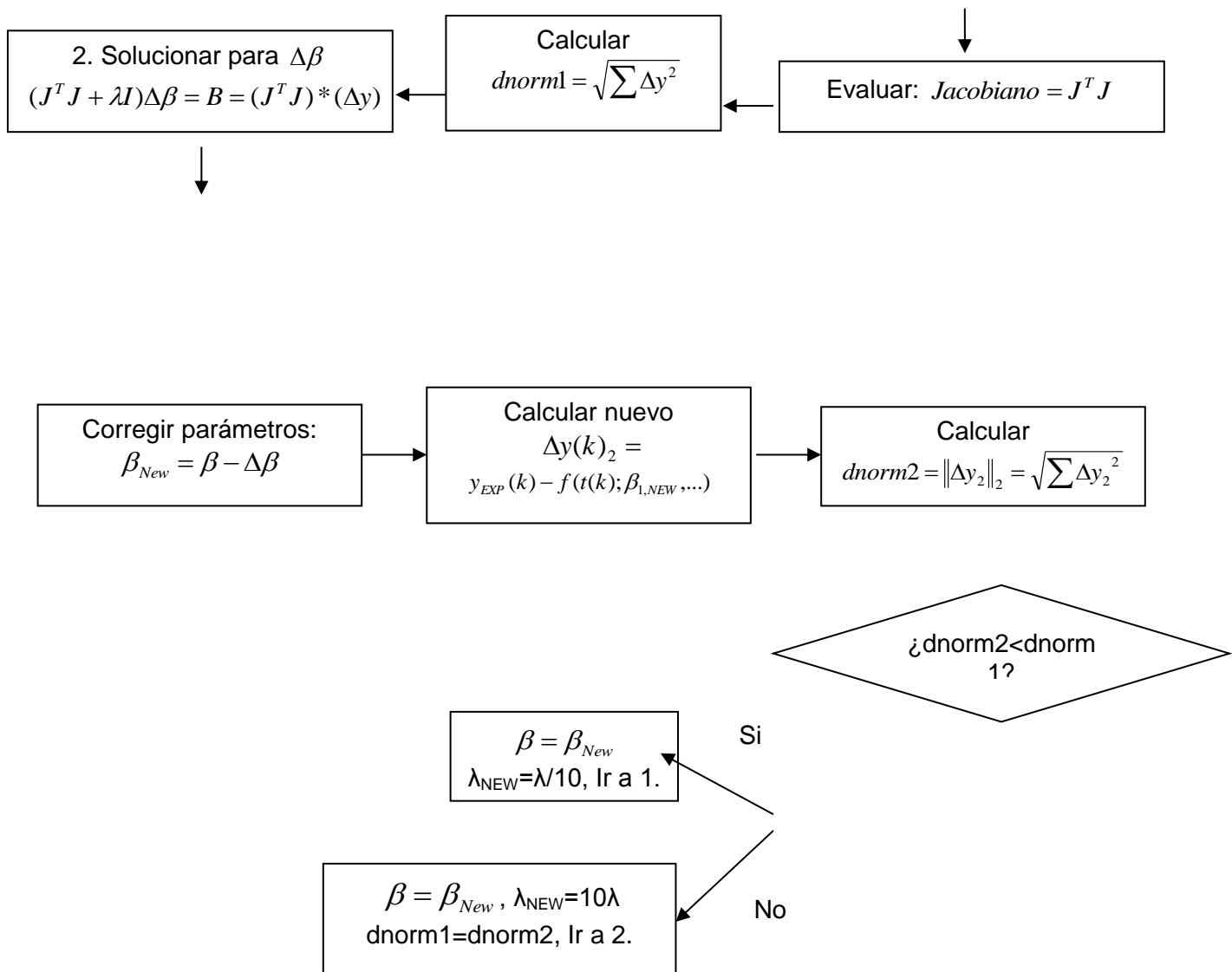


Figura 61. Diagrama de Flujo Método Levenberg Marquardt

## H. Anexo: Ejemplo método Levenberg-Marquardt

Se desean ajustar los parámetros del modelo Para el cual se dispone de una base de datos de 32 datos experimentales:

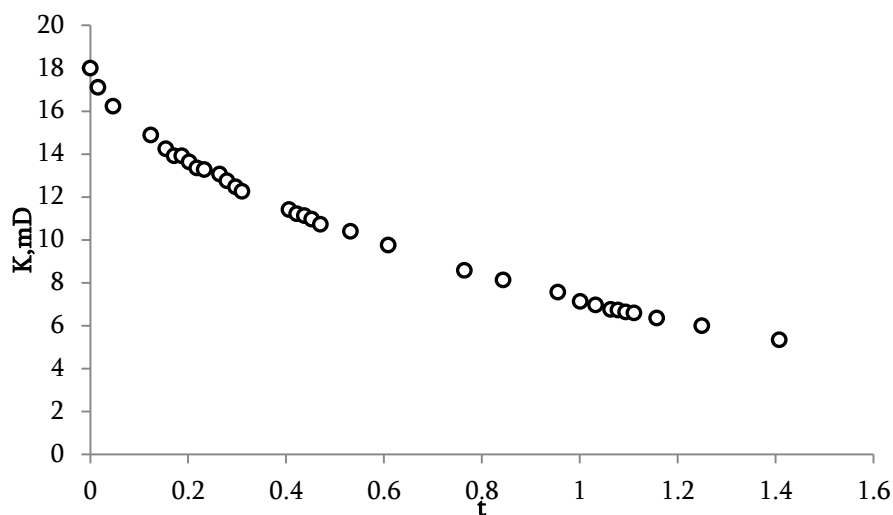


Figura 62. Datos experimentales ejemplo

La función a ajustar es la siguiente:

$$K(t) = \frac{A}{1 + Bt + Ct^2}$$

Los valores de los parámetros usando el Software Data Fit 8.2 una confianza del 99% se presentan a continuación:

**A**=17,3964176026567

**B**=1,26154474630515

**C**=0,175641006277946

Se usó el Método de L-M para ajustar los parámetros y se obtuvieron los resultados presentados en la Tabla G1.

*Tabla 18. Iteraciones método Levenberg Marquardt*

Iteración	A	B	C
1	9,4953885574822	8,3200722407553	1,0009345316122
2	10,0761228670044	7,2836132421182	1,5564863459135
3	10,5007448469363	6,4988589335109	1,8713823139897
4	10,8622094221953	5,9327546900166	1,8889484138266
5	11,1923500834933	5,4873359736837	1,7438831329130
...	...	...	...
59	17,3964176031263	1,2615447465200	0,1756410061374
60	17,3964176030563	1,2615447464789	0,1756410061764
61	17,3964176030563	1,2615447464789	0,1756410061764

De ese modo los valores de los errores relativos a los parámetros entregados por Data Fit 8.2 se presentan en la tabla G2.

*Tabla 19. Error relativo método Levenberg Marquardt*

Parámetro	Error Relativo, %
A	2,29702E-09
B	1.377360E-08
C	5,78065E-08

# I. Anexo: Estudio de sensibilidad de ajuste de parámetros vía Levenberg-Marquardt del Simulador APDS

Con el objetivo de analizar el efecto del valor de los parámetros iniciales en el modelo de depositación de asfaltenos en el Simulador ADPS mediante un algoritmo de optimización de Levenberg Marquardt, se realiza a continuación un análisis de sensibilidad que determina de los efectos sobre los ajustes verticales y/e horizontales respecto a la curva de daño en función de tiempo experimental; las concavidades del modelo ajustado respecto a la concavidad de la curva de daño que tiene una forma cóncava hacia arriba; y finalmente en los tiempos de iteración del simulador.

El modelo de depositación de asfaltenos consta de 3 parámetros: El primer parámetro, “ $\alpha$ ”, denominado coeficiente de la tasa de depositación superficial, un segundo parámetro, “ $\beta$ ”, denominado coeficiente de tasa de arrastre y finalmente “ $\gamma$ ” o coeficiente de la tasa de depositación instantánea.

## a. Efecto del coeficiente de la tasa de depositación ( $\alpha$ ) sobre el ajuste.

En primera instancia se desea encontrar el efecto del parámetro de tasa de depositación aislado del efecto directo de los otros coeficientes del modelo. Para ello se tomarán nulos los coeficientes de las tasas de arrastre y depositación instantánea. En la Figura 63 se observa las curvas obtenidas para valores bajos y altos del parámetro alfa. Se puede observar claramente que valores bajos de este parámetro desplazan verticalmente hacia arriba la curva de daño en función de los volúmenes porosos o equivalentemente respecto al tiempo.

Los valores bajos del coeficiente de la tasa de depositación desplazan horizontalmente la gráfica hasta un límite, para el cuál valores más bajos generan incoherencias en las predicciones a tiempos altos. De este modo se concluye que según el análisis gráfico de la Figura 1:

- El valor del coeficiente de la tasa de depositación controla el desplazamiento vertical respecto a la curva de daño experimental, haciendo que se sobreestime o subestime el daño.
- Se evidencia que existe un límite del parámetro alfa para el cual se subestiman los valores de los daños a tiempos altos.

Si se desea analizar el efecto conjunto del parámetro alfa y los parámetros beta y gamma, se deben asignar valores no nulos dentro de rangos aceptables de los parámetros y analizar las curvas obtenidas. Las gráficas se presentan en la Figura 64. Se puede notar los siguientes efectos:

- Tanto para valores bajos y altos del parámetro alfa, reducir el parámetro gamma a valores muy bajos no genera efectos apreciables sobre las curvas de daño, y se pudo apreciar que los tiempos de iteración son considerablemente más largos.
- Tanto para valores bajos como altos del parámetro alfa, reducir el parámetro beta a valores muy bajos no genera efectos apreciables sobre las curvas de daño, y no se apreciaron incrementos substanciales en los tiempos de iteración en el simulador APDS.
- Incluir el efecto de los parámetros beta y gamma, tiene el efecto neto de elevar el límite de tiempos para el cual decrementos del parámetro alfa genera predicciones erróneas y muy subestimadas del daño.
- La disposición vertical de las curvas de daño para diferentes valores de alfa no se ve afectada al tener en cuenta los otros parámetros, lo que permite afirmar que la sobreestimación o subestimación del daño verticalmente hablando depende únicamente del parámetro alfa.
- Los efectos de desplazamiento horizontal en las curvas de daño no dependen del parámetro alfa, y aparentemente el parámetro alfa no afecta en ninguna medida el tipo de concavidad de las curvas de daño, para lo cual se hace necesario analizar el efecto de los otros parámetros.

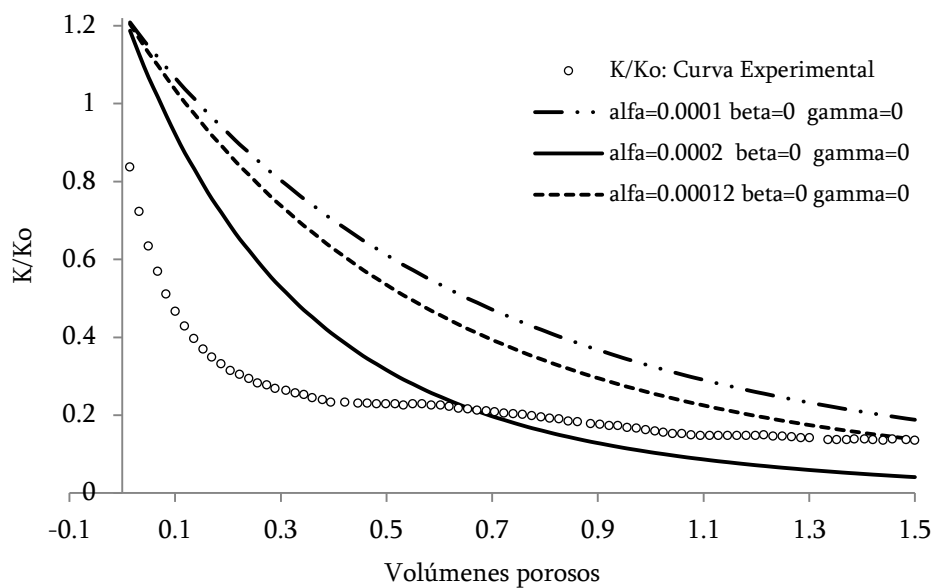


Figura 63. Efecto del parámetro del coeficiente de la tasa de depositación aislado del efecto de los demás parámetros.

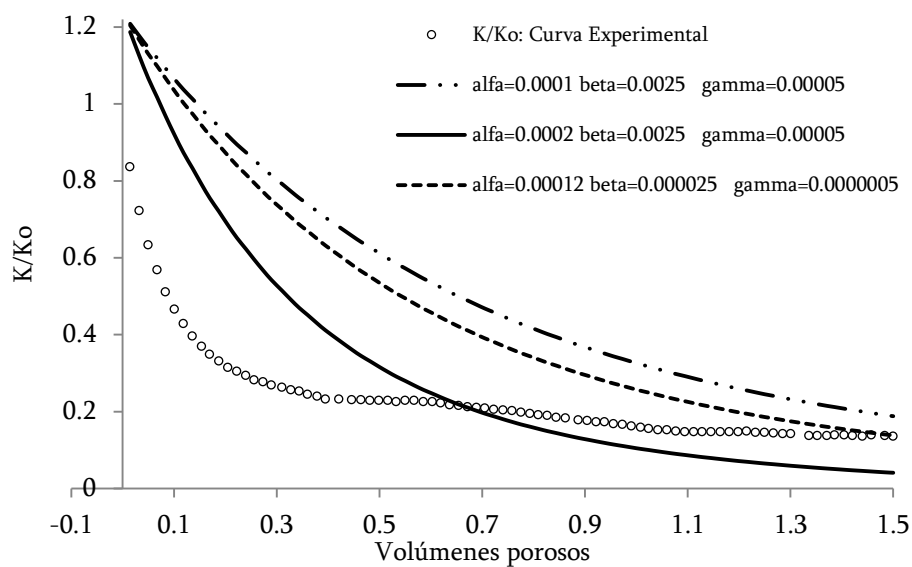


Figura 64. Efecto del parámetro del coeficiente de la tasa de depositación analizado conjuntamente respecto a los otros parámetros no nulos.

**b. Efecto del coeficiente de la tasa de arrastre ( $\beta$ ) sobre el ajuste**

Con el fin de analizar el efecto del parámetro de la tasa de arrastre, se realizaron gráficas de las curvas de daño en función del tiempo aislando el parámetro beta. Dado que el parámetro alfa no puede ser nulo, se fijó el valor que mejor arrojó ajuste en el análisis aislado en las Figuras 63 y 64, se fijará únicamente como cero el valor de gamma. Se exploraron valores negativos, positivos y próximos a la nulidad, y se obtuvieron las siguientes conclusiones:

- El valor del parámetro beta controla el grado de horizontalidad a tiempos –volúmenes porosos- grandes. Para valores positivos “ceranos” a cero, se puede apreciar altos valores de inclinación y no se tienen ajustes horizontales a valores de tiempo altos. Empero, para valores altamente negativos de beta, se tiene un comportamiento claramente horizontal que usando los otros parámetros se podría ajustar vertical u horizontalmente y obtener buenas predicciones de la curva de daño.
- Cuando se incrementa el valor de beta positivamente, el comportamiento de la curva de daño es alterar el valor máximo de tiempo para el cual se pasa de sobreestimar a subestimar el valor del daño.
- A tiempos-volúmenes porosos- bajos se observa que el valor de beta y alfa no generan efectos importantes sobre el valor del daño, aunque valores bajos de alfa y valores altamente negativos de beta aceleran los procesos de cálculo en los procesos iterativos del simulador APDS.



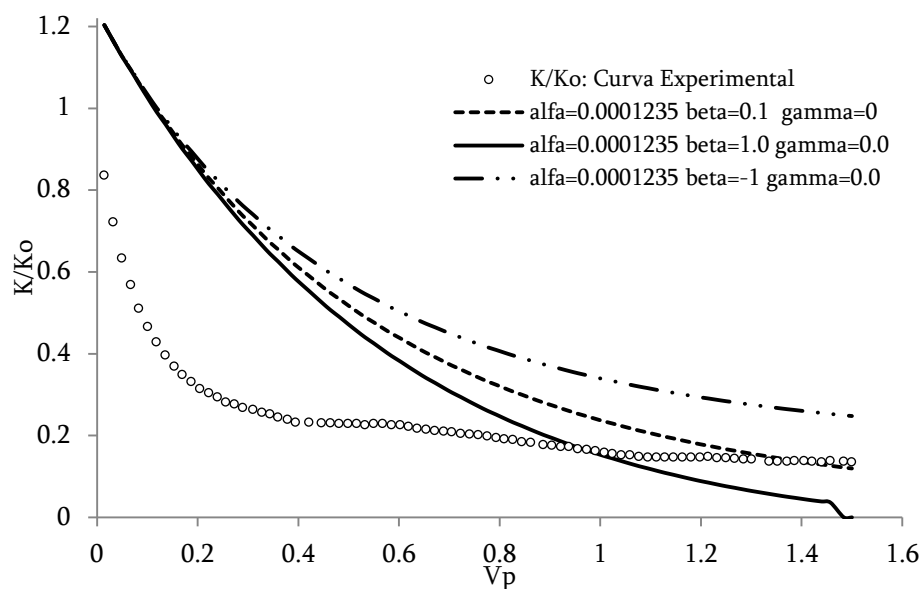


Figura 65. Efecto del coeficiente de la tasa de arrastre aislado del efecto de los otros parámetros.

Cuando se tiene el efecto conjunto de los parámetros tal como se muestra en la Figura 66, se hacen las siguientes apreciaciones:

- Al incluir un valor razonablemente lógico de  $\gamma$  conjunto con los valores de parámetro  $\beta$  altamente negativos y por lo tanto correctos, se aprecia que se tienen buenas predicciones de los daños en función del tiempo que deberían ajustarse en términos de grado de concavidad para obtener mejores resultados.
- Dado que en a valores altos de tiempo en los datos experimentales no se tiene buenas predicciones debido a la tendencia altamente horizontal, se observa que se hace necesario ajustar levemente la concavidad tal que se ajusten de una forma más adecuada tanto a tiempos bajos.

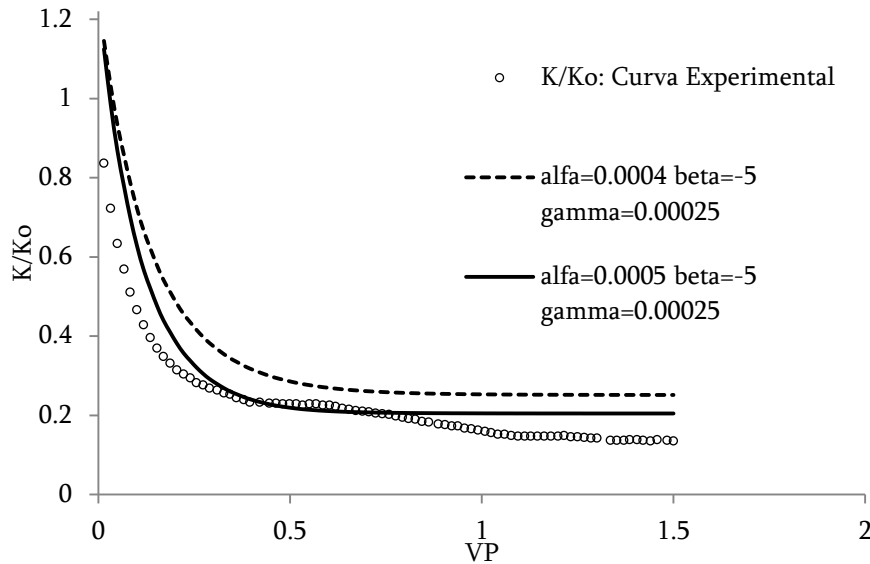


Figura 66. Efecto del coeficiente de la tasa de arrastre analizando el efecto conjunto de otros parámetros

c. Efecto del coeficiente de la tasa de deposición instantánea ( $\gamma$ ) sobre el ajuste

A continuación se muestra la gráfica de la curva de daño diferentes valores de gamma. Se pueden realizar las siguientes apreciaciones:

- Se aprecia que valores de gamma grandes positivamente no tienen efectos significativos sobre las estimaciones de las curvas de daño. Por otro lado el tiempo necesario para realizar las estimaciones de iteración del simulador APDS se incrementa sustancialmente a valores más grandes.
- Se aprecia que a valores de gamma pequeños negativamente no tienen efectos significativos sobre las curvas de daño. De igual modo en la situación anterior, el tiempo necesario para concluir las iteraciones del simulador APDS se incrementa sustancialmente a valores más grandes negativamente.
- El valor de gamma no debe ser nulo para obtener valores correctos de estimación, puesto que el aporte de la tasa de deposición instantánea tienen un aporte considerable comparado con las tasas de deposición y las tasas de arrastre.

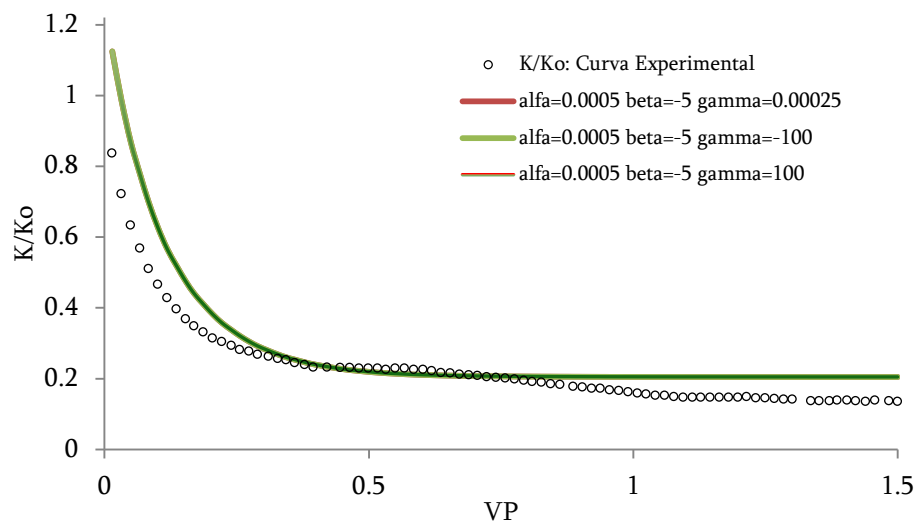


Figura 67. Efecto del coeficiente de la tasa de deposición instantánea analizando el efecto conjunto de otros parámetros.

## Bibliografía

- [1] K. Leontaritis, "Asphaltene Near-wellbore Formation Damage Modeling," *Proceedings of SPE Formation Damage Control Conference*, Feb. 1998.
- [2] P. J. Flory, "Thermodynamics of high polymer solutions," *J. Chem. Phys.*, pp. 51–61, 1942.
- [3] A. Hirschberg, L. N. J. DeJong, B. A. Schipper, and J. G. Meijer, "Influence of temperature and pressure and asphaltene flocculation..pdf," 1984.
- [4] C. Lhioreau, J. Briant, and R. Tindy, "Influence de la Pression sur la Flocculation des Asphaltenes," *Rev. Inst. Fr. Pet.*, 1967.
- [5] J. S. Bilheimer, B. H. Sage, and L. W. N., "Multicondensate Phases in the n-Pentane–Tetralin–Butane System," *Trans. AIME*, 1949.
- [6] F. B. Thomas, D. B. Bennion, D. W. Bennion, and B. E. Hunter, "Experimental and Theoretical Studies of Solids Precipitation from Reservoir Fluid.," *JCPT Reservoir Engineering*, vol. 31, 1992.
- [7] S. I. Andersen, "Effect of Precipitation Temperature on the Composition of n-Heptane Asphaltene," *Fuel Sci. Tech. Int*, 1995.
- [8] J. G. Speight, "Petroleum Asphaltenes - Part 1: Asphaltenes, Resins and the Structure of Petroleum," *Oil & Gas Science and Technology*, vol. 59, no. 5, pp. 467–477, Sep. 2004.
- [9] N. Pasadakis, N. Varotsis, and N. Kallithrakas, "The influence of pressure on the asphaltenes content and composition in oils," *Petroleum Science and Technology*, 2001.
- [10] J. S. Buckley, G. J. Hirasaki, Y. Liu, S. Von Drasek, J.-X. Wang, and B. S. Gill, "Asphaltene Precipitation and Solvent Properties of Crude Oils," *Petroleum Science and Technology*, no. 3, pp. 1–28, 1998.
- [11] A. Danesh, D. Krinis, G. D. Henderson, and J. M. Peden, "Pore-level visual investigation of miscible and immiscible displacements," *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 2, 1989.
- [12] A. C. S. (Faculdade de E. Q. /Universidade E. de C. Ramos, C. C. (Faculdade de E. Q. /Universidade E. de C. Delgado, R. S. (Faculdade de E. Q. /Universidade E. de C. Mohamed, V. R. (Instituto de Q. E. de C. Almeida, and W. (Instituto de Q. E. de C. Loh, "Reversibility and Inhibition of Asphaltene Precipitation in Brazilian Crude oils," *SPE*, 1997.

- 
- [13] N. E. Burke and R. E. Hobbs, "Measurement and Modeling of Asphaltene Precipitation," no. November, 1990.
- [14] R. B. D. Boer, K. Leerlooyer, K. S. E. P. Laboratorium, M. R. P. Eigner, S. Inti, P. Mij, and A. R. D. V. Bergen, "Precipitation : Theory , Practice , and the Selection of Inhibitors," no. February, pp. 55–61, 1995.
- [15] L. X. Nghiem, M. S. Hassam, R. Nutakki, and C. M. Group, "Efficient Modelling of Asphaltene Precipitation," pp. 375–384, 1993.
- [16] T.-H. Chung, "Thermodynamic Modeling for Organic Solid Precipitation," *Proceedings of SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, Oct. 1992.
- [17] J. Leontaritis, I. The, A. D. Problem, A. Oil, G. Company, A. Where, A. You, S. Fims, W. Have, and Y. Done, "Asphaltene Deposition : A Comprehensive Description of Problem Manifestations and Modeling Approaches," 1989.
- [18] H. Pan and A. Firoozabadi, "Thermodynamics Micellization Model for Asphaltene Precipitation Inhibition," *AIChE Journal*, 2000.
- [19] S. Wang and F. Civan, "Productivity Decline of Vertical and Horizontal Wells by Asphaltene Deposition in Petroleum Reservoirs," *Proceedings of SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*, no. 1, pp. 1–16, Feb. 2001.
- [20] N. I. Papadimitriou, G. E. Romanos, G. C. Charalambopoulou, M. E. Kainourgiakis, F. K. Katsaros, and a. K. Stubos, "Experimental investigation of asphaltene deposition mechanism during oil flow in core samples," *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 57, no. 3–4, pp. 281–293, Jun. 2007.
- [21] J. L. Mendoza de la Cruz, F. J. Argüelles-Vivas, V. Matías-Pérez, C. D. L. a. Durán-Valencia, and S. López-Ramírez, "Asphaltene-Induced Precipitation and Deposition During Pressure Depletion on a Porous Medium: An Experimental Investigation and Modeling Approach," *Energy & Fuels*, vol. 23, no. 11, pp. 5611–5625, Nov. 2009.
- [22] I. Kocabas and M. R. Islam, "A Wellbore Model for Predicting Asphaltene Plugging," *Society Petroleum Engineering*, 1998.
- [23] R. A. Almehaideb, "Asphaltene precipitation and deposition in the near wellbore region: a modeling approach," *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2004.
- [24] M. A. Ali and M. R. Islam, "The Effect of Asphaltene Precipitation on Carbonate Rock permeability: An Experimental and Numerical Approach," *SPE 38856*, 1997.

- 
- [25] F. B. Cortés, J. M. Mejía, M. A. Ruiz, P. Benjumea, and D. B. Riffel, "Sorption of Asphaltenes onto Nanoparticles of Nickel Oxide Supported on Nanoparticulated Silica Gel," 2012.
- [26] S. Badre, C. Carla Goncalves, K. Norinaga, G. Gustavson, and O. C. Mullins, "Molecular size and weight of asphaltene and asphaltene solubility fractions from coals, crude oils and bitumen," *Fuel*, vol. 85, no. 1, pp. 1–11, Jan. 2006.
- [27] K. Kraiwattanawong, H. S. Fogler, S. G. Gharfeh, P. Singh, W. H. Thomason, and S. Chavadej, "Thermodynamic solubility models to predict asphaltene instability in live crude oils," *Energy Fuels*, 2007.
- [28] A. S.I., "Effect of precipitation temperature on the composition of n-heptane asphaltenes," *Fuel Sci. Techn. Int.*, 1994.
- [29] K. S.L., N. J., S. S.G., and G. A.E., "Measurement and correlation of asphaltene precipitation from heavy oils by gas injection," *J. Can. Petrol. Technol.*, 1992.
- [30] A. K., A. H., S. W., and Y. H.W., "A generalized regular solution model for asphaltene precipitation from n-alkane diluted heavy oils and bitumen," *Fluid Phase Equilib.*, 2005.
- [31] T. Fan, J. Wang, and J. S. Buckley, "Evaluating Crude Oils by SARA Analysis," *SPE 75228*, 2002.
- [32] X. Qin, P. Wang, S. K, and G. Pope, "Modeling Asphaltene Precipitation in Reservoir Simulation," *Industrial Engineering Chemistry Research*, 2000.
- [33] C. H. Whitson and M. R. Brule, *Phase Behavior*, SPE. Richardson, Texas: , 2000.
- [34] K. J. Leontaritis and G. A. Mansoori, "Asphaltene deposition: A survey of Field experiences and research approaches," *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 1988.
- [35] D.-Y. Peng and D. B. Robinson, "A New Two-Constant Equation of State," *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, vol. 15, no. 1, pp. 59–64, Feb. 1976.
- [36] S. Wang, "Simulation of Asphaltene Deposition in Petroleum Reservoir During Primary Oil," The University of Oklahoma, 2000.
- [37] P. L. Chue and J. . Prausnitz, "Calculation of High-Pressure Vapor–Liquid Equilibria," *Ind. Eng. Chem.*, 1968.
- [38] B. I. Lee and M. G. Kesler, "A Generalized Thermodynamic Correlation Based on Three-Parameter Corresponding States," *AIChE J.*, 1975.

- 
- [39] T. Ahmed, *Reservoir Engineering Handbook*, Third Edit. Elsevier, 2006.
- [40] G. M. Wilson, "Calculation of Enthalpy Data from a Modified Redlich- Kwong Equation of State," *Adv. Cryog. Eng.*, 1966.
- [41] H. H. Rachford, Jr. and J. D. Rice, "Procedure for Use of Electronic Digital Computers in Calculating Flash Vaporization Hydrocarbon Equilibrium," *Petroleum Transactions, AIME*, vol. 195, pp. 327–328, 1952.
- [42] G. Birkhoff and S. MacLane, *A survey of modern algebra*. 1957.
- [43] Y. Benavides and G. Maya, "Simulación Composicional de Pruebas de Presión en Yacimientos Sensitivos a Esfuerzos y Deformaciones.," Universidad Nacional de Colombia, 2003.
- [44] C. Hansen, *Hansen Solubility Parameters - A User's Handbook*. .
- [45] Z. Novosad and T. G. Costain, "Experimental and Modeling Studies of Asphaltene Equilibria for a Reservoir Under CO<sub>2</sub> Injection," *Proceedings of SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, Sep. 1990.
- [46] D. J. Macmillan, J. E. Tackett Jr, and M. A. Jessee, "A Unified Approach to Asphaltene Precipitation : Laboratory Measurement and Modeling," *JPT*, vol. SPE, no. September, 1995.
- [47] J. Escobedo and G. Ali Mansoori, "Heavy-organic particle deposition from petroleum fluid flow in oil wells and pipelines," *Petroleum Science*, vol. 7, no. 4, pp. 502–508, Nov. 2010.
- [48] Z. Yang, C.-F. Ma, X.-S. Lin, J.-T. Yang, and T.-M. Guo, "Experimental and modeling studies on the asphaltene precipitation in degassed and gas-injected reservoir oils," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 157, no. 1, pp. 143–158, Mar. 1999.
- [49] S. Soroush, M. Vafaie Sefti, and R. Masoudi, "Applying the PR-EOS to Predict the Onset of Asphaltene Precipitation from n-Alkane Diluted Bitumens," *Iran. J. Chem. Che. Eng.*, vol. 26, no. 3, pp. 111–119, 2007.
- [50] L. Avaulle, L. Trassy, E. Neau, and J. N. Jaubert, "Thermodynamic Modelling for Petroleum Fluids: I. Equation of State and Group Contribution for the Estimation of Thermodynamic," *Fluid Phase Equilibria*, 1997.
- [51] M. R. Riazi and T. A. Al-Sahhaf, "Physical Properties of Heavy Petroleum Fractions and Crude Oils," *Fluid Phase Equilibria*, 1996.
- [52] C. Gruesbeck and R. E. Collins, "Particle Transport Through Perforations," no. December, 1982.

- [53] F. Civan, "Scale effect on porosity and permeability: Kinetics, model, and correlation," *AIChE Journal*, vol. 47, no. 2, pp. 271–287, Feb. 2001.
- [54] S. Kord, R. Miri, S. Ayatollahi, and M. Escrochi, "Asphaltene Deposition in Carbonate Rocks: Experimental Investigation and Numerical Simulation," *Energy & Fuels*, vol. 26, no. 10, pp. 6186–6199, Oct. 2012.
- [55] A. Restrepo, M. Ruiz, N. Rendón, and S. Lopera, "Practical Modelling of Asphaltene Related Damage in Volatile Oil Reservoirs," *SPE 139040*, no. December, pp. 1–3, 2010.