



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

**MODELO DE ESTABILIDAD DE ASFALTENOS
COMO HERRAMIENTA PARA PREDECIR EL
DAÑO DE FORMACIÓN EN POZOS
PRODUCTORES DE PETRÓLEO CON ALTO
CONTENIDO DE CH₄, CO₂ O N₂.**

CRISTIAN DAVID HERRERA PÉREZ

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Minas, Escuela de procesos y Energía
Medellín, Colombia

2015

**MODELO DE ESTABILIDAD DE ASFALTENOS
COMO HERRAMIENTA PARA PREDECIR EL
DAÑO DE FORMACIÓN EN POZOS
PRODUCTORES DE PETRÓLEO CON ALTO
CONTENIDO DE CH₄, CO₂ O N₂**

CRISTIAN DAVID HERRERA PÉREZ

Tesis de investigación presentada como requisito parcial para optar al título de:

Magister en Ingeniería Química.

Director:

M. Sc. Marco Antonio Ruiz Serna

Línea de Investigación:

Daño de Formación en Yacimientos de Hidrocarburo

Grupo de Investigación:

Grupo de Investigación Yacimientos de Hidrocarburo

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Minas, Escuela de procesos y Energía

Medellín, Colombia

2015

A mis padres Luis y Rosaira por el apoyo incondicional, a mis hermanitos Anahi y Luis Daniel por inspirarme y mis hermanas Lia e Isis por estar siempre conmigo.

Agradecimientos

- Al profesor Marco A. Ruiz por hacer esto posible y abrir las puertas a nuevos retos.
- A los profesores Farid Cortés, Pedro Benjumea, Sergio Lopera, Juan Mejía, Alejandra Arbeláez por su incansable labor y su experiencia.
- Al grupo de investigación Yacimientos de Hidrocarburo. David Coral, Jorge Camacho, Sebastián Chaparro, Sebastián Réndon.
- A mis compañeros y amigos, Esteban Taborda, Camilo Franco, Stefania Betancur, Diana Coral, Juan Patiño.
- A los ingenieros Richard Zabala (ECOPETROL) y Alejandro Restrepo (EQUION) por brindarnos su experiencia y conocimiento en múltiples ocasiones.

Resumen

En este proyecto se presenta una metodología y un modelo computacional para la predicción del daño de formación por depositación de asfaltenos en pozos productores con alto contenido de CH₄, CO₂ o N₂. El modelo de predicción realiza una corrección a la cantidad de asfaltenos solubles en el fluido y predice la concentración de asfaltenos precipitados. El modelo se aplica sobre veinticuatro (24) campos colombianos productores de crudo con problemas de precipitación de asfaltenos, se identifica el grado de riesgo del daño a la formación y se calcula la concentración máxima de asfaltenos precipitados a condiciones de presión y temperatura de yacimiento.

La metodología de diagnóstico se ejecuta en tres pasos: primero se evalúan las propiedades físicas del fluido (temperatura, presión, composición, densidad, concentración de asfaltenos y resinas) sobre la estabilidad de los asfaltenos; segundo se estudia el comportamiento de los asfaltenos en el equilibrio líquido-vapor-asfalteno (LVA) con ecuaciones de estado y modelos de solubilidad corregidos por presencia de CH₄, CO₂ o N₂; y tercero, se calcula la concentración de asfaltenos depositados en las cercanías del pozo para el diagnóstico del daño de formación.

Se evalúan tres escenarios típicos. El Caso I involucra la precipitación de asfaltenos y el cálculo del daño de formación durante la producción primaria de un pozo con altas concentraciones de CO₂. El segundo de campo caso (Caso II) evalúa la cantidad precipitada y depositada de asfaltenos respecto a la distancia en un pozo productor de crudo liviano. El tercer caso de campo (Caso III) calcula el daño de formación por depositación de asfaltenos con la profundidad. En todos los casos, el simulador predice la distribución de asfaltenos precipitados y depositados con la distancia, y el daño de formación en función de la reducción de la porosidad y permeabilidad del medio poroso.

Palabras clave:

Asfaltenos, solubilidad, precipitación, depositación, daño de formación, análisis de estabilidad, concentración.

Abstract

This project presents a methodology and a computational model to predict de formation damage by asphaltene deposition in production wells with high concentrations of CH₄, CO₂ o N₂. The prediction model makes a correction to the quantity soluble of asphaltene in the fluid and predicts the concentration of asphaltene precipitated. The model is applied to twenty-four (24) Colombian fields oil producers with problems of asphaltene, the degree of risk of formation is identified and the maximum concentration of asphaltene precipitated is calculated to conditions of pressure and temperature of reservoir.

The diagnostic methodology runs in three steps: First, it evaluates physics properties of the fluid such as temperature, pressure, composition, density, concentration of asphaltenes and resins over the asphaltene stability. Secondly, asphaltene behavior is analyzed with the equilibrium liquid-vapor-asphaltene (LVA) based on equations of state and models of solubility. Thirdly, concentration of the deposited asphaltenes are calculated near the wellbore for the diagnosis of formation damage.

Three typical scenarios are evaluated: Case I, it involves the asphaltene precipitation and calculation of formation damage during primary production from a well with high concentrations of CO₂. The second field case (Case II) assesses the amount of deposited and precipitated asphaltenes versus distance in a producing well of light crude. The third field case (Case III) formation damage is estimated by asphaltene deposition with depth. In all cases, the simulator predicts the distribution of asphaltene precipitates and deposited with distance, and formation damage reduction based on the porosity and permeability of the porous medium.

Keywords:

Asphaltene, solubility, precipitation, deposition, damage of formation, stability test, concentration.

Contenido

	Pág.
Lista de Figuras.	IV
Lista de Tablas	VIII
INTRODUCCIÓN	10
1. Generalidades	12
1.1 Objetivos.....	12
1.1.1 Objetivo General	12
1.1.2 Objetivos Específicos	12
1.2 Hipótesis.....	13
1.3 Justificación	13
1.4 Contenido de la Tesis.	14
1.5 ESTADO DEL ARTE: Modelos de Precipitación.	17
2. Los Asfaltenos	22
2.1 Asfaltenos: Definición, Formación y Caracterización.....	23
2.2 Agregados Asfalténicos	25
2.2.1 Reversibilidad.....	26
2.2.2 Solubilidad de los Asfaltenos.....	27
2.2.3 Interacciones Resinas-Asfaltenos.....	29
2.3 Parámetro de Solubilidad.....	30
3. Precipitación de Asfaltenos.	33
3.1 Estabilidad de los Asfaltenos.	34
3.1.1 Efecto de la Presión Sobre la Precipitación.	34
3.1.2 Efecto de la Temperatura Sobre la Precipitación.....	35
3.1.3 Efecto de la Composición Sobre la Precipitación.....	35
3.1.4 Efecto de la presencia de CO ₂ , N ₂ y CH ₄ sobre la Precipitación.	36
3.2 Criterios de Estabilidad	40
3.3 Modelos Matemáticos de Precipitación.	42
3.3.1 Modelos de Solubilidad.	42
3.3.2 Modelo de Sólidos.....	45
3.3.3 Modelo Termodinámico Coloidal.	48
3.3.4 Modelo Termodinámico de Micelización.	50
3.4 Precipitación de Asfaltenos con Ecuaciones de Estado (EOS)	51
3.4.1 Ecuaciones de Estado Cúbicas.	52
3.4.2 Ecuación de Estado CPA.	53
3.4.3 Ecuaciones de Estado SAFT.....	55
3.5 Comportamiento de Fases: Líquido – Vapor – Asfalteno.	59
3.5.1 Caracterización de la Fracción Pesada y los Asfaltenos en el Fluido.	59
3.5.2 Equilibrio de Fases. Líquido y Vapor	61
3.5.3 Onset de Precipitación con Ecuaciones de Estado.....	64
4. Depositación de Asfaltenos en la Formación.	66
4.1 Daño de Formación por Depositación de Asfaltenos.....	66

4.1.1	Factor Skin.	67
4.1.2	Relaciones de Permeabilidad y Porosidad.....	70
4.2	Modelo de Depositación de Asfaltenos.....	73
4.2.1	Formulación del Modelo Físico y Matemático.	74
4.2.2	Condiciones de Flujo.	77
4.2.3	Algoritmo y Métodos de Solución.....	78
4.3	Metodología de Escalamiento y Desarrollo del Modelo APS2015.	82
4.3.1	Metodología de Escalamiento.....	82
4.3.2	Preparación de Datos e Información.....	83
4.3.3	Análisis de Estabilidad.....	85
4.3.4	Estudio de Precipitación de Asfaltenos.	91
4.4	Validación del Modelo de Equilibrio de Fases.	94
4.5	Validación del Modelo de Precipitación de Asfaltenos.....	99
5.	Calibración e Implementación del Modelo: Crudos Colombianos.....	105
5.1	Selección de Pozos para el Diagnostico del daño por Precipitación de Asfaltenos.....	105
5.2	Primer Caso de Campo. Fluido con alta Concentración de CO ₂ . Pozo SU5 ...	106
5.2.1	Generalidades.	106
5.2.2	Análisis de Estabilidad.....	108
5.2.3	Precipitación de Asfaltenos.....	110
5.2.4	Depositación de Asfaltenos.....	112
5.2.5	Daño de Formación.	113
5.3	Segundo Caso de Campo. Fluido con alto contenido de CH ₄ . Campo CP2.....	115
5.3.1	Generalidades.	115
5.3.2	Análisis de Estabilidad.....	117
5.3.3	Precipitación de Asfaltenos.....	119
5.3.4	Depositación de Asfaltenos.....	122
5.3.5	Daño de Formación.	124
5.4	Tercer Caso de Campo. Alta concentración de CH ₄ . Depositación de asfaltenos con la profundidad. Campo CC3.	126
5.4.1	Precipitación de Asfaltenos.....	126
5.4.2	Depositación de Asfaltenos.....	129
5.4.3	Daño de Formación.	130
6.	Conclusiones y recomendaciones.....	133
6.1	Conclusiones.....	133
6.2	Recomendaciones.....	134
7.	Bibliografía.	135

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1-1. Diagrama de contenido Capitulo II.	14
Figura 1-2. Diagrama de contenido Capitulo III.	15
Figura 1-3. Figura III. Diagrama de contenido Capitulo IV.	16
Figura 2-1: Esquema típico de separación de hidrocarburos en fracciones SARA.	22
Figura 2-2: Estructura molecular hipotética de los asfaltenos.	23
Figura 2-3: Esquema general formación de hidrocarburos.	25
Figura 2-4: Aglomerado hipotético de asfaltenos.	26
Figura 2-5: Parámetro de solubilidad en solventes y no solventes	28
Figura 2-6: Precipitados de asfaltenos en una mezcla Asfaltenos – Resinas sobre la formación.	28
Figura 2-7: Modelo físico del petróleo.	29
Figura 2-8: Riesgo de precipitación de asfaltenos por peptización de resinas.	30
Figura 2-9: Parámetro de solubilidad, para asfaltenos y fracciones bituminosas	32
Figura 3-1. Precipitación de asfaltenos en las facilidades de producción de un pozo productor de petróleo.	33
Figura 3-2: Muestra de PSA y HPM de asfaltenos para un experimento de despresurización	34
Figura 3-3: Efecto de la presión y la Temperatura sobre la precipitación de asfaltenos.	35
Figura 3-4: Efecto del número de carbones sobre la solubilidad de los asfaltenos.	36
Figura 3-5: Parámetro de solubilidad del CO ₂ , N ₂ y CH ₄ a diferentes presiones y temperaturas.	39
Figura 3-6: Máxima supersaturación de asfaltenos a la presión de burbuja.	40
Figura 3-7: Análisis de estabilidad gráfico. (a) Índice de estabilidad coloidal; (a) Estabilidad cruzada; (b) Estabilidad Stankiewics.	41
Figura 3-8: Riesgo de precipitación de asfaltenos por análisis SARA..	42
Figura 3-11: Envoltente de precipitación sobre diagrama de fases P-T.	44
Figura 3-12: Envoltente de precipitación a temperatura constante.	44
Figura 3-13: Diagrama de flujo para la construcción de la envoltente de precipitación de asfaltenos. .	45
Figura 3-14: Diagrama de flujo para la construcción de la envoltente de precipitación de asfaltenos. Modelo de solución sólida.	48
Figura 3-15: Modelo Yen-Mullins.	49
Figura 3-16: Micelas, monómero de asfaltenos y resinas en el petróleo [84].	51

Figura 3-17: Moléculas como cadenas formadas por clúster de esferas (SAFT). La energía libre de la mezcla corresponde a la suma de la energía libre de cada segmento y la energía libre debido a la formación de cadenas y la asociación	56
Figura 3-18: Diagrama de Flujo para cálculo flash del sistema SSI.	62
Figura 3-19: Diagrama de flujo para realizar prueba de estabilidad en tres fases líquido-vapor- asfalteno (20)	63
Figura 3-20: Cálculo de la presión <i>onset</i> con ecuaciones de estado.	65
Figura 4-1. Esquema de la zona dañada cercana al pozo	67
Figura 4-2: Zona de daño de formación como una serie de secciones de daño.	69
Figura 4-3: Especificaciones generales para las pruebas de desplazamiento.	72
Figura 4-4: Resultados ajuste prueba experimental.	72
Figura 4-5: Modelo físico de depositación de asfaltenos. Balance entre gas, aceite y asfalteno.	75
Figura 4-6: Modelo físico de flujo de líquido, gas y asfalteno. Escala y Geometría.	77
Figura 4-7: Pasos para encontrar la solución numérica de los asfaltenos depositados en yacimiento.	79
Figura 4-8: Diagrama de flujo para la construcción de perfiles de depositación de asfaltenos con la distancia.	81
Figura 4-9: Metodología para el diagnóstico del daño de formación por depositación de asfaltenos.	83
Figura 4-10: Matriz de riesgo para el diagnóstico del daño por asfaltenos.	85
Figura 4-11: Índice de estabilidad coloidal (CII) promedio para diferentes muestras de fluido en campos productores colombianos	87
Figura 4-12: Índice de estabilidad coloidal (CII) Vs Concentración de Metano (CH ₄) Promedio	88
Figura 4-13: Gráfico de Boer para análisis de estabilidad en diferentes campos colombianos.	89
Figura 4-14: Programa APS TEST, para estimar el nivel de riesgo por precipitación de Asfaltenos.	90
Figura 4-15: Nivel de riesgo por precipitación de asfaltenos APS TEST.	91
Figura 4-16: Diagrama de Flujo del programa APS2015.	92
Figura 4-17: Interface gráfica principal diseñada para lectura de datos en el programa APS2015.	93
Figura 4-18: Composición de la muestra de fluido A1 del campo YA. [116]	95
Figura 4-19: Fracción molar cromatografía de gas vs. Fracción molar gas simulada	97
Figura 4-20: Línea de desviación presión de burbuja calculada.	99
Figura 4-21: Curva de precipitación de asfaltenos a tres temperaturas.	102
Figura 4-22: Diagrama de fases líquido- vapor –asfaltenos de la muestra de fluido EXP_IR.	102
Figura 4-23: Diagrama de fases LVA de la muestra de fluido A1.	103
Figura 5-1: Diagrama P-T fluido de yacimiento SU5	107
Figura 5-2. Factor de compresibilidad Experimental y calculada con APS2015.	107
Figura 5-3: Análisis de estabilidad de los asfaltenos en el fluido SU5.	108
Figura 5-4: Índice de inestabilidad coloidal con el tiempo. Campo SU.	109

Figura 5-5: Resultados APSTEST. Análisis de estabilidad de asfaltenos fluido SU5.	109
Figura 5-6: Parámetro de solubilidad del líquido + parámetro de solubilidad corregido con 60% de CO ₂ .	110
Figura 5-7: Fracción soluble de asfaltenos Campo SU5. Corrección presencia de CO ₂	111
Figura 5-8: Fracción precipitada de asfaltenos Campo SU5.	111
Figura 5-9: Concentración de asfaltenos en el líquido. Campo SU5	112
Figura 5-10: Concentración de asfaltenos depositados. Campo SU5	112
Figura 5-11: Cambio de porosidad Vs. Distancia. Campo SU5	113
Figura 5-12: Cambio de permeabilidad Vs. Distancia. Campo SU5	113
Figura 5-13: Daño de Formación por depositación de asfaltenos Vs. Distancia. Campo SU5	114
Figura 5-14: Daño de Formación con el tiempo. Campo SU5.	114
Figura 5-15: Presión Vs. Distancia. Campo SU5	115
Figura 5-16: Registro de variación del índice de estabilidad coloidal (CII) con el tiempo. Campo CP.	117
Figura 5-16: Análisis de Estabilidad APSTEST Campo CP2.	118
Figura 5-17: Análisis de estabilidad de los asfaltenos en el fluido CP2.	119
Figura 5-18: Fracción soluble de asfaltenos. Campo CP2.	120
Figura 5-19: Fracción soluble de asfaltenos corregida. Campo CP2.	120
Figura 5-20: Cantidad precipitada de asfaltenos. Campo CP2.	121
Figura 5-21: Diagrama de fases Asfaltenos – Líquido – Vapor. Campo CP2.	122
Figura 5-22: Concentración de asfaltenos en el líquido. Campo CP2	123
Figura 5-23: Concentración de asfaltenos depositados. Campo CP2	123
Figura 5-24: Cambio de porosidad Vs. Distancia. Campo CC2	124
Figura 5-25: Cambio de permeabilidad Vs. Distancia. Campo CP2.	124
Figura 5-26: Daño de Formación por depositación de asfaltenos Vs. Distancia. Campo CP2	125
Figura 5-27: Daño de Formación con el tiempo. Campo CP2	125
Figura 5-28: Presión de Fondo Vs. Tiempo de producción. Campo CP2	126
Figura 5-29: Presión de saturación Vs. Profundidad. Campo CC3	127
Figura 5-30: Parámetro de solubilidad Vs. Presión. Campo CC3.	128
Figura 5-31: Fracción soluble de asfaltenos Vs. Presión. Campo CC3.	128
Figura 5-32: Fracción precipitada de asfaltenos Vs. Presión. Campo CC3.	129
Figura 5-33: Fracción depositada de asfaltenos Vs. profundidad Campo CC3.	130
Figura 5-34: Radio de daño vs. profundidad Campo CC3.	131
Figura 5-35: Daño de formación Vs. Distancia. Campo CC3.	131

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 1-1. Línea de tiempo modelos de precipitación. Fuente: elaboración propia.	20
Tabla 2-1: Propiedades de los asfaltenos que han sido resueltas en los últimos años....	24
Tabla 2-2. Parámetro de solubilidad del asfalteno.....	32
Tabla 3-1: Concentración de asfaltenos en el análisis SARA para tres muestras de crudo colombiano. Proporcionado por ECOPETROL. S.A.	38
Tabla 3-2: Modelo matemático para predecir la envolvente de precipitación de asfaltenos. Modelo de sólidos.	47
Tabla 3-3: Parámetros m , σ y ϵ PC-SAFT de diferentes muestras de asfalteno.	58
Tabla 3-4: Parámetros m , σ y ϵ PC-SAFT de diferentes muestras de Aromáticos + Resina.	58
Tabla 3-7: Constantes de correlación Riazi-Alsahhaf Ecuación 2-46	61
Tabla 4-1: Especificaciones generales para las pruebas de desplazamiento.	71
Tabla 4-2: Parámetros del modelo de depositación de Wang y Civan ajustados con modelos estadísticos.....	73
Tabla 4-3: Condiciones iniciales del modelo matemático de depositación.....	78
Tabla 4-4: Metodología para el diagnóstico del daño de formación. Preparación de datos e información. Fuente: elaboración propia	84
Tabla 4-5: Gravedad API, densidad y diferencia entre la presión inicial de yacimiento y la presión de burbuja para diferentes campos productores de petróleo en Colombia	87
Tabla 4-7: Requerimiento de datos módulo de precipitación APS2015	95
Tabla 4-8: Coeficientes de interacción ajustados con la EOS-PR en el programa APS2015.....	96
Tabla 4-9: Ajuste de propiedades críticas empleado el programa APS2015.	96
Tabla 4-10: Ajuste de composición del gas de cromatografía.	96
Tabla 4-11: Resultados presión de saturación modelo APS (Anexo 3)	98
Tabla 4-12: Composición de la muestra de crudo EXP_IR.....	100
Tabla 4-13: Características de la muestra de crudo EXP_IR.....	100
Tabla 4-14: Resultados de precipitación de asfaltenos usando el software APS2015. ..	101
Tabla 4-15: Resultados de cantidad precipitada de asfaltenos software APS2015	104
Tabla 5-1: Selección de Pozos para diagnóstico del daño por precipitación de asfaltenos	106
Tabla 5-2. Análisis composición de la muestra de fluido SU5.	106
Tabla 5-3: Análisis SARA de la muestra de fluido SU5.	107
Tabla 5-4: Composición del fluido y propiedades de cada componente	116
Tabla 5-5: Análisis SARA y propiedades físicas del fluido	116

Tabla 5-6: Análisis SARA fluido CP2	117
Tabla 5-7: Propiedades físicas del yacimiento y parámetros de ajuste de permeabilidad. Campo CP2.....	122
Tabla 5-8: Composición del fluido CC3 a diferentes profundidades.....	127
Tabla 5-9: Propiedades Físicas de yacimiento. CC3	130

Introducción

La presencia de asfaltenos puede incurrir en serios problemas en el aseguramiento de flujo, la productividad disminuye y los costos de mantenimiento se incrementan. La reducción de porosidad, cambios de permeabilidad y humectabilidad son los daños más comunes en la formación [1–3], cambios en la viscosidad, aumento del peso molecular y taponamiento de líneas de producción son problemas frecuentes en superficie [1, 4, 5].

La mera presencia de asfaltenos en el crudo no es sinónimo de daño de formación. En un estado inicial, los asfaltenos se encuentran estables en el sistema roca – fluido y no forman depósitos en la estructura porosa. Los cambios en presión, temperatura, composición y flujo pueden inducir a cambios en el comportamiento de los asfaltenos, propiciar la formación de precipitados que luego se depositan [6, 7].

Evaluar la magnitud del problema por depositación de asfaltenos no es una tarea sencilla. Inicialmente, el ingeniero de yacimientos debe identificar la localización de los depósitos de asfaltenos (en la formación y las cercanías del pozo, en equipo de subsuelo y superficie, en tanques de separación y líneas de producción). A seguir debe evaluar las características del fluido y las propiedades físicas de la formación y su relación con la estabilidad de los asfaltenos, por último debe emplear un modelo termodinámico para encontrar la cantidad de asfaltenos precipitados y su comportamiento con la presión, temperatura y composición.

Los problemas de precipitación de asfaltenos aparecen con mayor frecuencia en los petróleos livianos que contienen cantidades menores de asfaltenos. Los pozos productores de hidrocarburos ricos en CO₂ sufren procesos químicos que alteran la estabilidad del fluido con altas probabilidades de generar daño de formación o daño a las instalaciones de producción. Los altos contenidos de CO₂ pueden disminuir el pH del fluido (inferiores a 4), lo que causa un desequilibrio en las suspensiones coloidales del crudo y debido al incremento de la solubilidad, se presenta una reducción en la tensión interfacial y

posteriormente un rompimiento del equilibrio entre las resinas y los asfaltenos. Debido a esto, las moléculas de asfaltenos flocculan con facilidad generando una mayor depositación de asfaltenos incrementando el daño a la formación [8–10]. Un efecto similar ocurre cuando las concentraciones de CH_4 o N_2 cambian.

Para estimar el daño de formación y la disminución de transmisibilidad del fluido en un yacimiento de petróleo, se necesita de la predicción de la cantidad de asfaltenos precipitados y depositados con cambios de temperatura, presión y composición. Los métodos de predicción más comunes involucran los modelos de solubilidad, ecuaciones de estado cubicas y no cubicas.

En este trabajo, el modelo se desarrolla en tres partes, la primera realiza el diagnóstico, el cuál involucra una herramienta estadística de predicción para evaluar propiedades físicas del fluido (temperatura, composición del fluido, gravedad API, análisis SARA, nivel de saturación del fluido, presiones de saturación, concentración de resinas, entre otras) sobre la estabilidad de los asfaltenos en el yacimiento. La segunda parte evalúa el equilibrio líquido-vapor y el equilibrio líquido-líquido para identificar el comportamiento de los asfaltenos, y la tercera parte calcula la fracción de asfaltenos que se depositan en la roca por medio de modelos de depositación y la ecuación de difusividad para un sistema radial.

1. Generalidades

1.1 Objetivos.

1.1.1 Objetivo General

Modelar el fenómeno de estabilidad de los asfaltenos en crudos con alto contenido metano (CH_4), dióxido de carbono (CO_2) o nitrógeno (N_2), para predecir la fracción soluble, precipitada y depositada de asfaltenos y su influencia en el daño de formación a condiciones de presión y temperatura de yacimiento.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Implementar y desarrollar un modelo termodinámico para estimar la fracción soluble de asfaltenos y la presión *onset* de precipitación en función de la temperatura y la composición, vinculando nuevos desarrollos teóricos propuestos en literatura.
- Plantear y desarrollar un modelo de depositación en la roca de formación con base en la fracción soluble de asfaltenos.
- Diseñar una estrategia de solución que permita acoplar los modelos de precipitación y depositación mediante una metodología de escalamiento, que permita estimar una función de distribución espacial del daño por asfaltenos y su correspondiente impacto en la caída presión.
- Validar el modelo con datos del yacimiento y/o del fluido, obtenidos en simulaciones y/o análisis de laboratorio.

1.2 Hipótesis.

Se desarrolla e implementa un modelo computacional de predicción que integre el análisis de estabilidad de los asfaltenos en el módulo termodinámico precipitación y el módulo de depositación de material orgánico en el medio poroso; con el fin de pronosticar la magnitud del daño de formación debido a la depositación de asfaltenos en crudos con alto contenido de metano (CH_4), dióxido de carbono (CO_2) o nitrógeno (N_2).

1.3 Justificación

Los asfaltenos se desestabilizan debido a cambios de presión, temperatura y composición, y forman agregados que tienden a precipitarse y causar daño a la formación en un yacimiento de petróleo. Al incrementar las concentraciones molares de metano, dióxido de carbono o nitrógeno, se crea un ambiente adecuado para la precipitación de asfaltenos que sumado a los cambios de presión y de flujo incrementa la cantidad de asfaltenos depositados, esto se refleja en un aumento del daño en la formación.

En este trabajo se pretende plantear un modelo de diagnóstico del daño de formación que integre los efectos de concentración de metano, dióxido de carbono o nitrógeno sobre la precipitación y depositación de asfaltenos. El diagnóstico del daño involucra una herramienta estadística de predicción para evaluar propiedades físicas del fluido sobre la estabilidad de los asfaltenos en el equilibrio de fases, los cambios de solubilidad y la fenomenología de depositación de asfaltenos.

En Colombia existen varias cuencas de producción de petróleo crudo con altas concentraciones de metano (cuenca del Piedemonte llanero) ó dióxido de carbono (cuenca del Putumayo), los cuales presentan grandes problemas de precipitación de asfaltenos. La presencia de altas cantidades de CH_4 , CO_2 , o N_2 en el fluido de yacimiento genera un desequilibrio entre las moléculas de asfaltenos y los hidrocarburos, lo que permite que un mayor número de moléculas de asfaltenos se conglomeren y formen precipitados.

Predecir la cantidad de asfalteno precipitado y depositado es esencial si se desea evaluar el impacto de los asfaltenos sobre la producción; en especial, si se trata de un estudio de estimulación que implique cambios en la composición del fluido de yacimiento.

1.4 Contenido de la Tesis.

El presente proyecto pretende construir una metodología para el diagnóstico del daño de formación en yacimientos de crudo colombiano con alto contenido de metano (CH₄), dióxido de carbono (CO₂) o nitrógeno (N₂). La metodología propuesta incluye el análisis de estabilidad de asfaltenos con herramientas de uso práctico en campo y algoritmos de alta capacidad de cómputo para el cálculo de la cantidad de asfaltenos depositados en la roca de yacimiento. El análisis de estabilidad se realiza en cuatro etapas, a saber: primero se estudian y analizan las propiedades del fluido de yacimiento; segundo se realizan pruebas de estabilidad con correlaciones, gráficas de riesgo y conocimiento de campo; tercero se estudia el comportamiento termodinámico de los asfaltenos para obtener la fracción soluble y precipitada de asfaltenos; y por último, se estudia el daño de formación según el análisis de estabilidad y los resultados del modelo termodinámico.

El contenido de la tesis se construye con base a la metodología de diagnóstico; el primer capítulo contempla conceptos y teorías acerca del comportamiento físico y químico de los asfaltenos. El segundo capítulo trata acerca de la precipitación de asfaltenos y el comportamiento termodinámico de los fluidos de yacimiento (Figura 1-1). Contiene los modelos de precipitación, criterios y teorías de estabilidad, y el uso de las ecuaciones de estado para predecir el comportamiento de los asfaltenos en el sistema líquido-vapor-asfalteno.

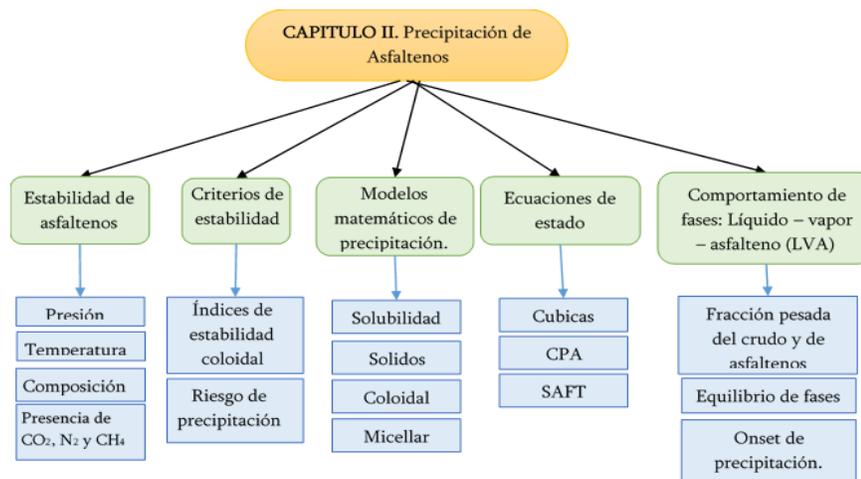


Figura 1-1. Diagrama de contenido Capítulo II.

En el Capítulo II, también se desarrolla el modelo de solubilidad para predecir la cantidad de asfaltenos precipitados a diferentes condiciones de presión y temperatura. El modelo realiza el análisis de estabilidad de fases, y predice la fracción de asfaltenos en la fase líquida.

El Capítulo III presenta el desarrollo de una metodología de escalamiento y el diseño de un programa para el cálculo del daño de formación.

La metodología de escalamiento contiene las herramientas necesarias para realizar la simulación, entre ellos: relaciones matemáticas para el cálculo de la permeabilidad y porosidad, ecuaciones diferenciales para el cálculo de la depositación de asfaltenos con modelos de flujo dinámico y relaciones empíricas para el cálculo del daño de formación. El daño de formación se calcula como la reducción de permeabilidad por obstrucción del medio poroso debido a la depositación de asfaltenos (Figura 1-2). Los asfaltenos depositados se calculan en función de los asfaltenos precipitados.

Al finalizar el Capítulo III, se validan los modelos de precipitación y depositación con datos de literatura y experimentales.

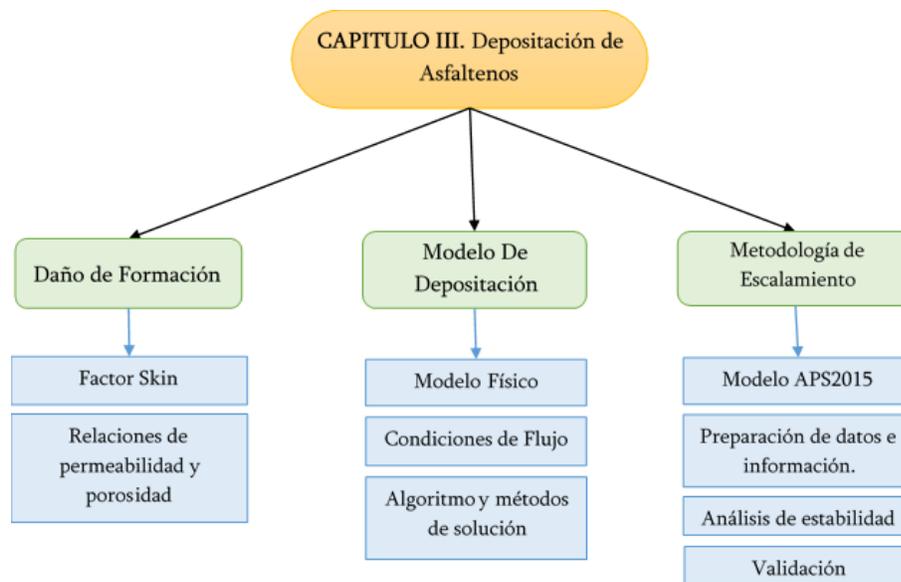


Figura 1-2. Diagrama de contenido Capítulo III.

El programa APS2015 “Asphaltene Precipitation Software 2015”, es una herramienta construida por el Grupo de Investigación Yacimientos de Hidrocarburo de la Universidad

Nacional de Colombia, para acoplar diagnóstico de problemas por precipitación de asfaltenos, comportamiento termodinámico de los asfaltenos y el módulo de depositación de asfaltenos en la formación.

En el Capítulo IV, se calibra e implementa el programa APS2015 en tres casos de campo. Los campos seleccionados hacen alusión al objetivo principal de la tesis, realizar análisis de estabilidad de asfaltenos en crudos con altas concentraciones de CO₂, CH₄ o N₂. El primer caso de campo se identifica para estudiar el comportamiento de los asfaltenos en un fluido que contiene altas concentraciones de dióxido de carbono (CO₂), se realiza el análisis de estabilidad, los cálculos de la fracción precipitada y depositada de asfaltenos y se estima el daño de formación. El segundo caso de campo contiene altas concentraciones de metano (CH₄), característicos de crudo liviano. Y el tercer caso de campo, estudia el fenómeno de depositación de asfaltenos con la profundidad (Figura 1-3).

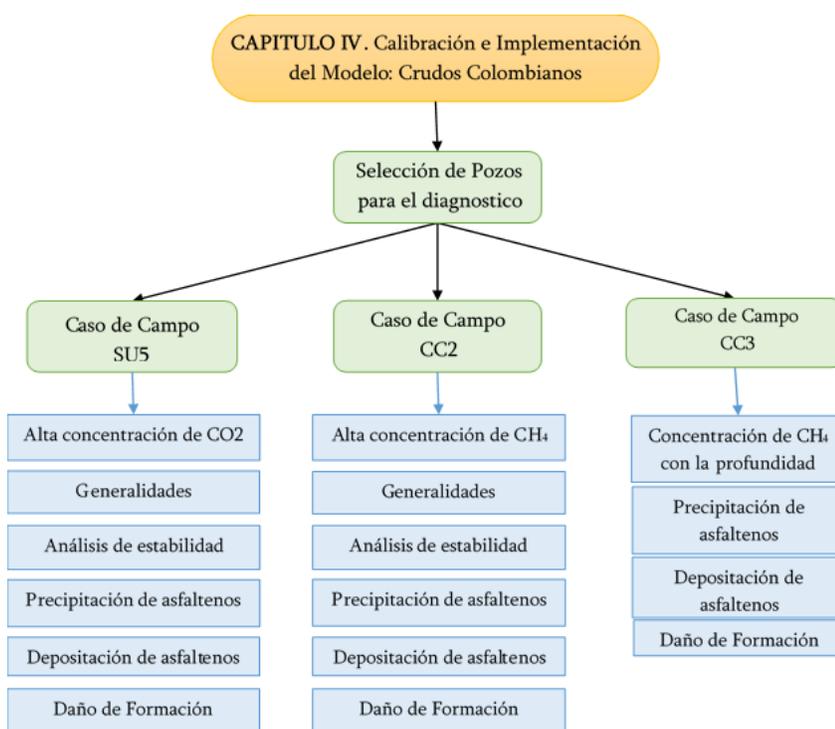


Figura 1-3. Figura III. Diagrama de contenido Capítulo IV.

1.5 ESTADO DEL ARTE: Modelos de Precipitación.

La norma estándar IP 173 cita: “*El contenido de asfaltenos del petróleo es el porcentaje por peso libre de parafinas insoluble en n-heptano pero soluble en benceno caliente*”. Los asfaltenos son complejos moleculares de alto peso molecular que ocupan grandes volúmenes y poseen altas viscosidades [11]. Los asfaltenos también se definen como la asociación de agregados aromáticos polinucleares. Los agregados pueden ser partículas, coloides o macromoléculas [7, 12, 13] y su apilamiento está entre 4 y 7 agregados.

El peso molecular del asfalteno es una variable compleja de describir, debido a la presencia de estructuras orgánicas y no orgánicas identificadas en su interior. Las técnicas más comunes para registrar el peso molecular incluyen: espectroscopia iónica de masas (~700 g/mol), presión de vapor osmométrica (~4,000 g/mol) y cromatografía molecular (~10,000 g/mol) [14–17]. Las técnicas recientes de investigación molecular muestran que el peso molecular de los asfaltenos tiene una relación directa con el número de anillos aromáticos presentes en la estructura de los asfaltenos (entre 4 y 10 anillos) [18].

Debido a la naturaleza de los asfaltenos es imposible una comprensión global de las interacciones con otros componentes del crudo, lo que motivó al desarrollo de una variedad de enfoques para modelar su comportamiento en la formación de agregados y su posterior precipitación. Los modelos de precipitación se dividen en dos campos, a saber: modelos de solubilidad y modelos de agregación. Los primeros estudian la interacción de los asfaltenos y los otros componentes del crudo por medio de un análisis de estabilidad a partir de los parámetros de solubilidad. Los parámetros de solubilidad indican si las fuerzas intermoleculares son del tipo direccional (puentes de hidrogeno, electrostáticas) o no-direccional (Van der Waals y otras polares) y su efecto en la solubilidad.

Los modelos termodinámicos de precipitación son herramientas de predicción del comportamiento de los asfaltenos. Modelos de solubilidad, ecuaciones de estado (cúbicas y no cúbicas), técnicas coloidales y aproximaciones termodinámicas a modelos micelares representan los métodos de predicción más comunes. En literatura se destacan las ecuaciones de estado cúbica, las cuales permiten modelar el equilibrio líquido-vapor (ELV) y líquido-asfalteno (ELA) en función del parámetro de solubilidad, el volumen molar, la presión y la temperatura. [2, 6, 11, 14, 19–23].

Hirschberg *et al.* en 1984 [6], propone un modelo termodinámico que combina la teoría de solución de polímeros de Flory-Huggins [24–27] y el parámetro de solubilidad de Hildebrand. El modelo predice el comportamiento de los asfaltenos con cambios de presión y temperatura en crudos de Iran y Mar del Norte. Los cálculos de equilibrio termodinámico se realizan por medio del coeficiente de actividad, al asumir reversible el equilibrio líquido-asfalteno. Otros autores consideran que el equilibrio se debe calcular por medio de la fugacidad y debe considerar a los asfaltenos como sustancias puras sólidas [20]. La metodología se basa en dividir la fracción más pesada del crudo en dos fases – precipitante y no precipitante-, y modelar su comportamiento con expresiones matemáticas obtenidas del modelo de precipitación coloidal. El modelo coloidal describe a los asfaltenos como sustancias sólidas suspendidas en forma de coloides [1, 19].

Chung en 1990 [2] describe un modelo termodinámico para el equilibrio líquido-sólido en depósitos orgánicos validado con datos experimentales de asfaltenos y parafinas precipitadas. 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. El concepto de estabilidad, se deriva de caracterizar a los asfaltenos como estructuras polidispersas polarizables y la solubilidad de los asfaltenos.

Boer en 1995 [28] identifica tres parámetros que determinan la precipitación de asfaltenos, a saber: la presencia de gas saturado en el crudo, la densidad del crudo y la saturación de asfalteno. La inestabilidad permite que la molécula de asfalteno alcance estados energéticos elevados e interactúe con moléculas similares facilitando la formación de agregados [29]. Para presiones por debajo del punto de burbuja, la despresurización del crudo causa un rápido incremento de la solubilidad debido a los cambios de la composición en el líquido. La tasa de precipitación de asfaltenos en crudos livianos es alta en comparación a la precipitación en crudos pesados en donde es baja o nula.

González en 2007 [30] mediante ecuaciones SAFT, y Hamouda en 2009 por el modelo de Hirschberg, estudiaron las propiedades que se modifican debido a la presencia de dióxido de carbono en el yacimiento. González concluyó que a una presión específica, el aumento en la cantidad de CO₂ se relaciona con el grado de inestabilidad de los asfaltenos en el yacimiento. Hamouda consideró el volumen molar ocupado por la fracción de CO₂ en función del parámetro de solubilidad del fluido y encontró que un cambio en el parámetro de solubilidad puede modificar la cantidad de asfaltenos que se depositan en la superficie

de la roca yacimiento debido al incremento de la cantidad de gases en el equilibrio líquido-líquido-vapor.

Choiri *et al.* en 2013 [31] demuestra que debido a la fuerte interacción del parámetro de solubilidad con los gases se hace necesario implementar una corrección en los modelos convencionales. Choiri *et al.* describe un modelo matemático donde demuestra que se puede obtener el parámetro de solubilidad en función del volumen del líquido y del volumen de CO₂ que se encuentra en el fluido. El modelo incluye parámetros fenomenológicos que se ajustan a partir de datos experimentales.

Las ecuaciones de estado (EOS) no cubica como la CPA, BACK, SAFT y PCSAFT, permiten modelar el comportamiento de los asfaltenos inestables a partir de las interacciones moleculares entre asfalteno-asfalteno y asfalteno-hidrocarburos [32–39]. Zhang & Pedrosa [40] muestran las capacidades y ventajas en usar las ecuaciones de estado CPA y PCSAFT en modelos de estabilidad de asfaltenos para crudos vivos. Las simulaciones se realizan a diferentes condiciones de presión y temperatura con parámetros de interacción obtenidos con la energía de asociación de las moléculas [33, 41]. La desventaja principal es el uso de parámetros experimentales de asociación para la molécula de asfalteno –número de segmentos, diámetro y energía de asociación - el cual es diferente para cada tipo de asfalteno [42–46].

Identificar el daño por asfaltenos es una tarea difícil, puesto que se debe realizar estimativos de la fracción de asfaltenos que se depositan. Algunos autores prefieren omitir este cálculo y concentrar sus estudios en la determinación de la presión onset de precipitación. La depositación juega un papel importante en la determinación del daño en los alrededores del pozo; mecanismos de depositación de asfaltenos como: el fenómeno de depositación superficial, arrastre de partículas precipitadas o agregados, taponamiento de poros, adsorción en la roca y flujo fluidos en la formación, inducen el daño de formación por reducción de la porosidad, cambios en la permeabilidad, aumento de la viscosidad y alteración de la humectabilidad del sistema [47–51].

A continuación se muestra la Tabla 1-1, en ella se resume el estado del arte acerca de los modelos de precipitación de asfaltenos.

Tabla 1-1. Línea de tiempo modelos de precipitación. Fuente: elaboración propia.

Quien / cuando	Principio o metodología
Yen et al.;1961	Modelo clásico coloidal (conceptual) asume la existencia de partículas sólidas con un núcleo formado por moléculas de asfaltenos rodeado de moléculas aromáticas y resinas. Las mediciones se realizan con refracción de rayos X.
Hischberg et al.; 1984	Modelo clásico de solubilidad. El equilibrio se considera totalmente reversible entre dos fases: una fase pura de asfaltenos y una fase fluida de petróleo (incluido las resinas).
Leontaritis et al.; 1987	Modelo coloidal de precipitación. Las resinas se péptizan en los asfaltenos por fuerzas electrocinéticas. Este sistema considera que las resinas tienen un rol importante en la agregación de asfaltenos.
Burke et al.; 1990	Realiza pruebas experimentales de precipitación de asfaltenos y parámetros de solubilidad en crudos vivos. Realiza regresiones sobre la función de precipitación para obtener parámetros críticos. Los datos generados por el modelo pueden ser usados para identificar condiciones de operación que lleven a la formación de precipitado.
Kawanaka; 1991	Modelo termodinámico de predicción de depositación de asfaltenos. Las propiedades de cada fracción dependen del peso molecular, usa las propuestas de Mansoori para el tratamiento de los componentes pesados y el modelo para estimar los asfaltenos precipitados
Andersen;1992	Estudios de precipitación de asfaltenos a partir de herramientas experimentales. Estudia los efectos de la temperatura, la presión <i>onset</i> y la influencia de los solventes en la precipitación de asfaltenos.
Chung; 1992	Modelación termodinámica de la precipitación de compuestos orgánicos sólidos como los asfaltenos y las parafinas. Modificación del modelo de Hischberg.
Nor-Azlan; 1993.	Desarrollo de un modelo de predicción del equilibrio de fases entre los orgánicos (asfaltenos y parafinas) y el aceite crudo. Las propiedades de la fracción pesada se calculan con el uso de correlaciones. Se usan por separado el ELV y ELL para predecir el comportamiento de los asfaltenos. El modelo usa el balance de materiales de Flory- Huggins.
Nghiem; 1993	Comprende un compendio de teorías y modelos para el eficiente modelado de la precipitación de asfaltenos. Considera a los asfaltenos como la fase sólida. Los cálculos se realizan con base a un triple equilibrio flash entre el vapor, líquido y los asfaltenos.
De Boer et al.;1995	Modelo de estabilidad coloidal de asfaltenos. Se usan relaciones empíricas entre asfaltenos, densidad y presión de burbuja para diferentes tipos de crudos. Se encuentran los niveles de súper saturación y se obtiene un gráfico de presión de saturación vs densidad para identificar problemas.
Cimino; 1995	Adopta la hipótesis de una fase solvente pura. El modelo usa la termodinámica clásica para predecir la presión <i>onset</i> y el efecto de la depositación. El modelo propuesto realiza predicciones de estabilidad de asfaltenos con la corrección del modelo de polímeros
Buckley; 1998	Describe experimentalmente la precipitación de asfaltenos en solventes y crudos livianos.
Pan & Firoozabadi; 2000	Resuelve un modelo termodinámico para la precipitación a partir del modelo de micelización de Firoozabadi para yacimientos de petróleos a altas presiones. Las micelas se componen por un núcleo de asfaltenos rodeado de resinas y solventes.

Wang & Civan; 2000	Estudia los mecanismos de precipitación y depositación de partículas orgánicas y el daño de formación de causado por cada una de ellas. Acompañado de la metodología de Civan, postula un modelo de depositación de asfaltenos para determinar la cantidad de daño producida por los asfaltenos
Wang; 2001	Modelo de predicción de agregación de asfaltenos en el crudo. Usa criterios de estabilidad de energía libre de Gibbs.
Merino-Garcia; 2003	Estudia los efectos de las resinas sobre los asfaltenos a partir de estudios de calorimetría.
Correra; 2004	Compilación de métodos analíticos de medida para determinar la presión Onset de precipitación
Ting; 2005	Caracterización del petróleo y los asfaltenos usando ecuaciones de estado no cubicas (PC-SAFT). Este modelo asume a los asfaltenos y los demás compuestos como cadenas rígidas.
Omidkhad; 2006	El autor predice la cantidad de asfaltenos precipitadas por medio de ecuaciones cubicas modificadas, sus correcciones a las variables involucradas reduce la incertidumbre en los cálculos.
Mullins; 2008	Nueva perspectiva acerca del peso molecular de los asfaltenos. Descripción de un nuevo modelo de caracterización de agregados asfalténicos (Modelo Yen-Mullins)
Vargas; 2008	Desarrolla un método de modelamiento de la estabilidad de los asfaltenos. Se introducen correlaciones en función a la densidad del crudo, la temperatura y la presión. Según Vargas la solubilidad y la energía cohesiva de las moléculas pueden tener efectos importantes en la precipitación de asfaltenos.
Mullins; 2010	Con el fin de predecir el comportamiento con bases más realistas Mullins propone una modificación del modelo de Yen. Se registran cambios de agregación de asfaltenos en el que se involucran agregados y nanoagregados.
Zuo; 2012	Modificación de la teoría de polímeros. El modelo Flory-Huggins-Zou desarrolla una modificación de la ecuación de estado para los agregados asfalténicos.
Jafari; 2013	Es sus estudios muestra una modelación experimental y matemática del comportamiento de la depositación de los asfaltenos en núcleos. Se analizan los efectos sobre la depositación según el tipo de roca, las tasas de inyección, la presión y la fracción volumétrica de asfaltenos.
Zendeboudi; 2014	Modelos de precipitación y depositación en base a algoritmos híbridos. Se mezclan modelos experimentales y herramientas básicas de redes neuronales. Realiza una serie de predicciones del contenido de diferentes crudos.
Forte; 2015	Ester Forte trabaja la simulación del comportamiento termodinámico de la precipitación de asfaltenos con el uso de modelos coloidales. Las ecuaciones de estado no cubicas resuelven los problemas de interacciones entre moléculas.
Dolati; 2015	Usa el método ASISTs para la predicción de la presión Onset con el uso de ecuaciones de estados, modelos de solubilidad y relaciones PVT obtenidas del laboratorio.

2. Los Asfaltenos

El petróleo es una mezcla de múltiples compuestos orgánicos con presencia de algunos compuestos no orgánicos como el azufre, nitrógeno, oxígeno y en trazas pequeñas metales como el hierro, zinc y níquel. A la mezcla de compuestos orgánicos se le conoce como “hidrocarburos”, término que hace referencia a los compuestos formados sólo por átomos de carbono e hidrógeno.

El número de compuestos presentes en el petróleo es desconocido, por ello se les clasifica en cuatro (4) grupos bien definidos, a saber: Saturados (incluyen las parafinas), Aromáticos, Resinas y Asfaltenos; a este conjunto se le llama SARA, en donde los compuestos se clasifican según el grado de solubilidad y polaridad. En el análisis SARA, la fracción de saturados contiene el material no polar, y en los aromáticos, las estructuras polares. Los asfaltenos y resinas son compuestos de alto peso molecular con componentes polares, se diferencian entre sí debido a que los asfaltenos son insolubles en n-pentano o n-heptano [52]. En la Figura 2-1, se muestra el esquema típico de separación por el método SARA.

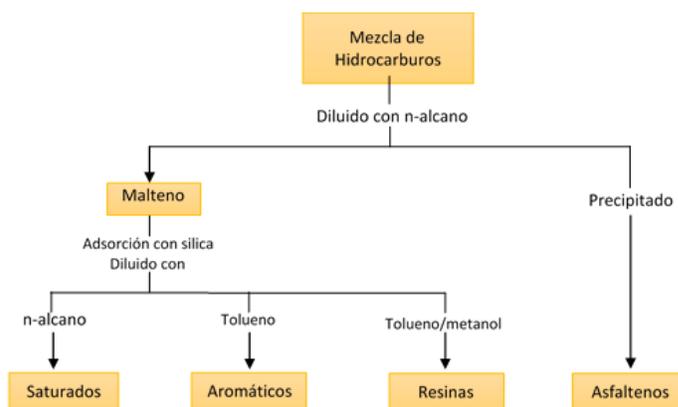


Figura 2-1: Esquema típico de separación de hidrocarburos en fracciones SARA.

2.1 Asfaltenos: Definición, Formación y Caracterización

“El contenido de asfaltenos del petróleo es el porcentaje por peso libre de parafinas insoluble en *n*-heptano pero soluble en benceno caliente” [11]. Debido a muchos factores los asfaltenos son complejos moleculares de alto peso molecular que ocupan grandes volúmenes y poseen altas viscosidades. Esta definición genera muchos debates al momento de definir las propiedades químicas y físicas de los asfaltenos pero permite indagar, proponer y evaluar metodologías y tecnologías de caracterización mucho más precisos. La Tabla 2-1 realiza una comparación histórica de algunas características de los asfaltenos.

La molécula de asfalteno se describe como un sistema de núcleo aromático que contiene heteroátomos de oxígeno (~1.5wt%), nitrógeno (~1.1 wt%) y azufre (~7 wt%) sobre estructuras policíclicas, Figura 2-2. La composición elemental de los asfaltenos muestra una relación carbonos aromáticos aproxima al 50 % [53]. En la literatura se registran dos tipos de estructuras: la estructura en forma de archipiélago y la estructura en forma de isla. La segunda arquitectura es común en petróleo crudo y se usa para explicar la formación de agregados asfálticos en el petróleo. Las técnicas de resonancia magnética nuclear, espectroscopia Raman, imágenes moleculares, TRFD ayudan a identificar este tipo de estructuras [54, 55].

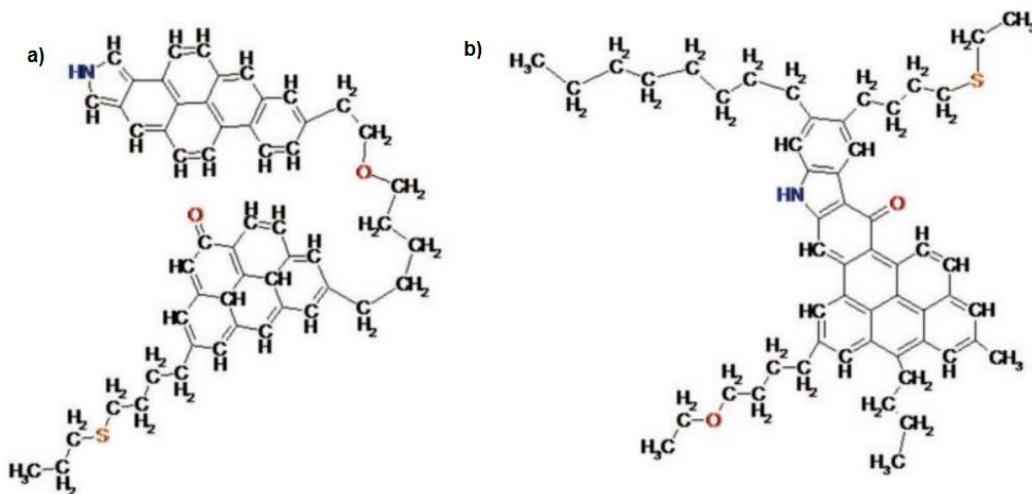


Figura 2-2: Estructura molecular hipotética de los asfaltenos. a) Forma de archipiélago. b) Forma de isla. [15]

El peso molecular de los asfaltenos es uno de los temas más controversiales debido a las diferencias que existe entre una molécula de asfalteno a otra, se precisan rangos hasta de 10⁹ g/mol. El peso molecular se obtiene por medio de técnicas experimentales como presión osmótica, ebulloscopia, crioscopia, viscometría, coeficiente de absorción, osmometría, entre otros. Sin embargo, la tendencia de los asfaltenos a adsorber y agregarse con otras estructuras no permiten realizar curvas de calibración y ajuste generales [11, 16, 17, 56–58].

Tabla 2-1: Propiedades de los asfaltenos que han sido resueltas en los últimos años [12].

	Rango reportado hasta 1998	Rango reportado hasta 2014	Rango de distribución 2014
Peso Molecular	10 ³ a 10 ⁹	750 g/mol	400 – 1000
Número de PAHs en una molécula de asfaltenos	1 a 20	1 dominante	Pequeñas fracciones de masa con 0,2,3,... anillos
Número de anillos fusionados por PAH en el asfalteno	2 a 20	7	4 - 10
Número de agregación de nano agregados	10 -100	< 10	4 - 10
Concentración critica de nano clúster en el asfalteno	50 mg/L a 5 g/L	100 mg/L	50 – 150 mg/L
Concentración de formación de clúster asfálténicos	----	Aprox. 3 g/L	2 – 5 g/L
Tamaño de los a clúster	----	6 nm para pequeños clúster	Depende de la temperatura y concentración
Rol de las resinas en nano agregados de asfaltenos	No necesariamente.	Aprox. 15% de los nano agregados son resinas, las resinas no son surfactantes	Depende de la definición.

El origen de los asfaltenos está particularmente ligado a la formación del bitumen de petróleo. El material orgánico se somete a diferentes procesos geológicos (diagénesis, catagénesis, metagénesis) durante millones de años en el que estructuras orgánicas, como el kerógeno, se rompen en fracciones más livianas. En los documentos de Tissot y Welte [59], se describe que los hidrocarburos que fueron sometidos a altas condiciones de presión y temperatura muestran estructuras de menor peso molecular (hidrocarburos

gaseosos y líquidos livianos), y los hidrocarburos que se sometieron a diagénesis temprana, presentan cadenas largas y pesadas con alto índice de aromaticidad (asfalteno).

En la Figura 2-3 se detalla el proceso que sufre el hidrocarburo, se describen los diferentes tipos de crudo que pueden contener asfaltenos. En general, aquellos que contienen menos del 10% de parafinas y menos del 20% de contenido nafténicos, con un rango de aromáticos intermedios del 10% al 40 %.

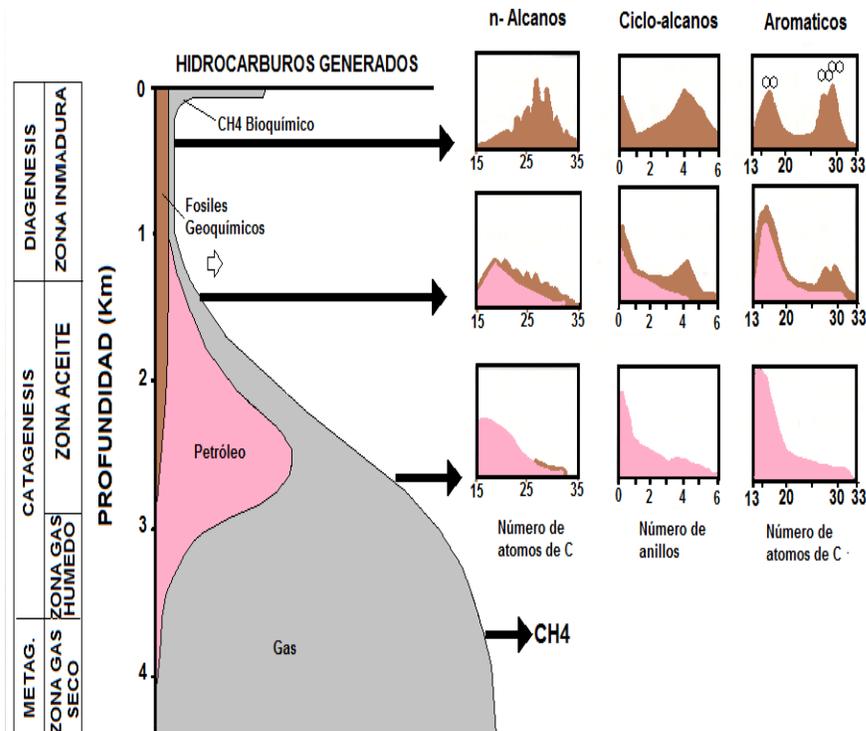


Figura 2-3: Esquema general formación de hidrocarburos [59].

2.2 Agregados Asfalténicos

Los agregados asfalténicos resultan de la asociación de varios monómeros de asfalteno. El número de monómeros varía entre 2 y 10, y el rango de concentración de formación es de 3 g/L [12]. Las fuerzas de interacción como: las fuerzas Van der Waals, de dispersión, de inducción, electroestáticas, puentes de hidrógenos y *stacking* aromático, facilitan la formación de agregados. Las estructuras obtenidas son de alto peso molecular que tienden a separarse de la fase líquida y precipitarse por efecto de las fuerzas brownianas y de gravedad.

La presencia de heteroátomos no facilita apilar los compuestos aromáticos, por lo general, se forman estructuras amorfas diferentes a las estructuras largas descritas por el *stacking* aromático como se ilustra en la Figura 2-4, diferentes autores consideran que los puentes de hidrogeno originados por interacciones entre grupos funcionales de OH, NH, y COOH en cada molécula de asfalteno facilitan la aglomeración de estructuras polares en las que se incluyen las resinas.

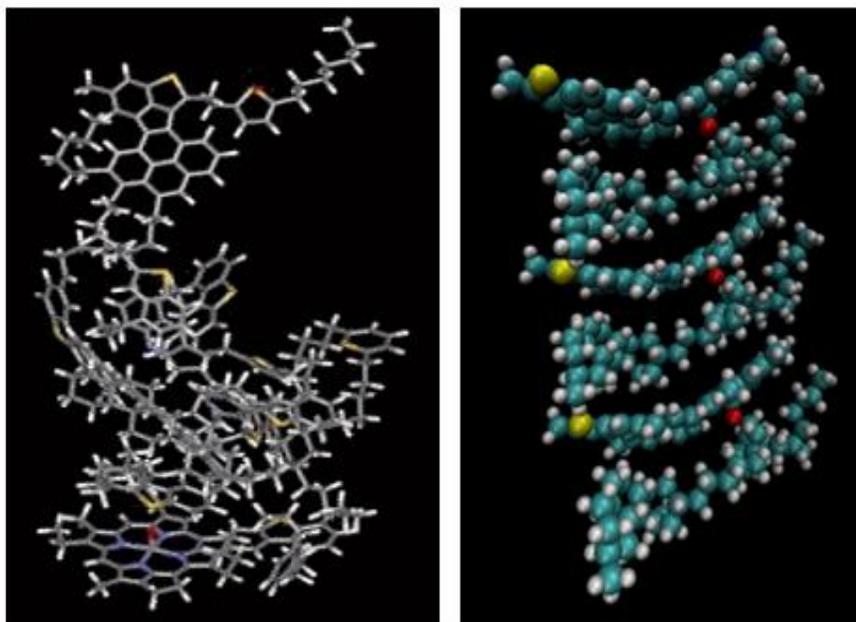


Figura 2-4: Aglomerado hipotético de asfaltenos. Izquierda, apilación amorfa; Derecha apilación en paralelo.

2.2.1 Reversibilidad.

La formación de agregados se considera un proceso reversible con los cambios de presión [1, 60], sin embargo, el efecto con la temperatura no es totalmente claro. A bajas temperaturas, la cinética de agregación de los asfaltenos es lenta. Algunos autores prefieren tomar el proceso de agregación como un efecto parcialmente reversible [61], especialmente en condiciones por debajo del *onset* de precipitación.

Una de las consideraciones de reversibilidad más comunes ocurre a escala de laboratorio, en donde los asfaltenos se disuelven completamente en solventes orgánicos. La otra aproximación se basa en que los agregados de asfalteno son coloides suspendidos en el crudo y se estabilizan por adsorción de resinas. El proceso de adsorción ocurre de forma

mecánica o por atracción electrostática. Estas perspectivas de reversibilidad implican la creación de modelos termodinámicos que pueden ser usados para entender el comportamiento de los asfaltenos en su ambiente natural y valorar el efecto de precipitación en sistemas de tipo líquido-sólido y/o líquido-líquido.

2.2.2 Solubilidad de los Asfaltenos.

El fenómeno de solubilidad de los asfaltenos se generaliza en tres categorías de equilibrio [14]:

1. Solubilidad o distribución entre las fases líquido y asfaltenos.



2. Agregación o asociación de moléculas de asfalteno.



3. Interacción/solubilización con las resinas



La agregación puede conducir a un aumento en la solubilidad, siempre y cuando el tamaño de las partículas sea menor al tamaño crítico de sedimentación [14]. La solubilización por resinas es asumida como medio para mantener los asfaltenos en solución. El grado de peptización decrece si las resinas tienen preferencia de disolución en el aceite o se adiciona un solvente.

En la Figura 2-5, los líquidos que precipitan asfaltenos (no-solventes) tienen un parámetro de solubilidad igual o por debajo del metilciclohexano. De tal forma que, si una muestra de crudo que contiene asfaltenos se mantiene por encima del parámetro de solubilidad de floculación (δ_f), los asfaltenos de este crudo estarán en solución. El parámetro de solubilidad de floculación debe determinarse con mezclas de solventes y no-solventes en una técnica de extrapolación o dilución infinita en el crudo.

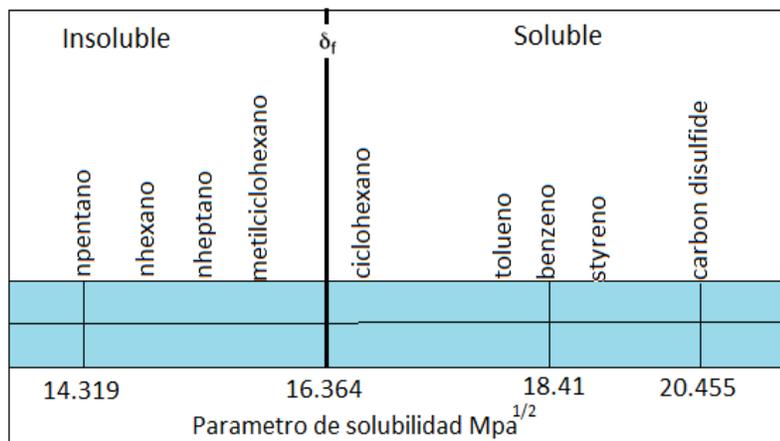


Figura 2-5: Parámetro de solubilidad en solventes y no solventes en una muestra de crudo (62)

Los asfaltenos son conocidos por influenciar muchos procesos aplicados a las operaciones de producción de petróleo. Por ejemplo, en los procesos de producción primaria, los asfaltenos promueven la formación de compuestos sólidos, lo que podría generar taponamiento de poros en la matriz de yacimiento. La cantidad precipitada máxima de asfaltenos varía según las condiciones del fluido y el medio. En teoría, al realizar curvas de precipitación para asfaltenos puros se obtiene un mayor valor de asfaltenos precipitados en comparación a la cantidad precipitada de una mezcla resina-asfalteno. Esto debido a que los asfaltenos inestables forman agregados y al momento de depositarse ocupan menos sitios activos en la superficie de la roca (Figura 2-6). La cantidad máxima de asfaltenos precipitados depende de la concentración de asfaltenos asociables y la concentración de resinas y aromáticos en el medio.

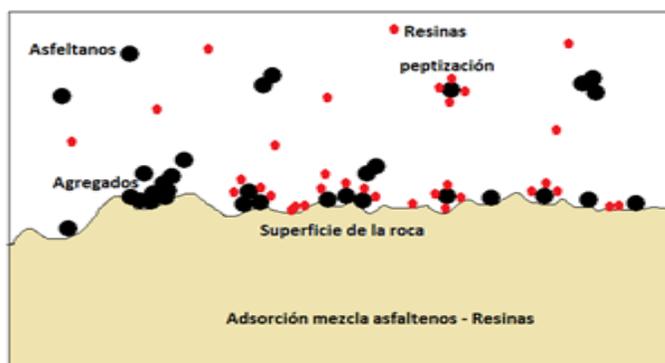


Figura 2-6: Precipitados de asfaltenos en una mezcla Asfaltenos – Resinas sobre la formación. Fuente: Elaboración propia

2.2.3 Interacciones Resinas-Asfaltenos.

En la Figura 2-7, las partículas formadas por la asociación de moléculas de asfaltenos se encuentran en equilibrio con asfaltenos desasociados, las resinas actúan como un dispersante natural y pueden asociarse con partículas de asfaltenos pero no con otras resinas, y las resinas asociadas con los asfaltenos forman un equilibrio dinámico con las resinas no asociadas. De la misma forma, los aromáticos actúan como solventes en la matriz asfaltenica mientras que los saturados actúan como no solventes y estimulan su agregación y precipitación. En este sistema los asfaltenos se encuentran suspendidos en un delicado balance que puede ser perturbado por un incremento de saturados o una reducción de las resinas y/o aromáticos.

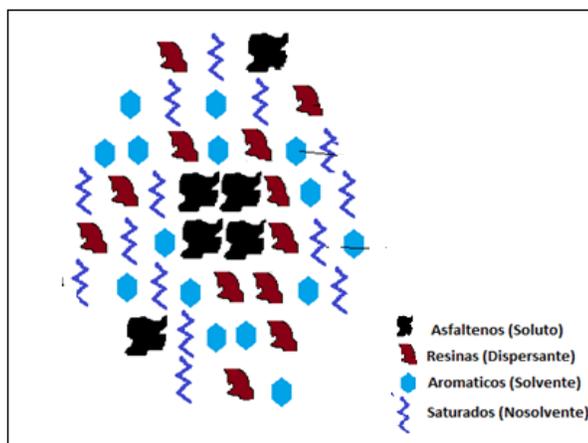


Figura 2-7: Modelo físico del petróleo. [11]

Las resinas juegan un papel importante en la estabilización de los asfaltenos. La agregación puede conducir a un aumento en la solubilidad, siempre y cuando el tamaño de las partículas sea menor al tamaño crítico de sedimentación [14]. El grado de peptización decrece si las resinas tienen preferencia de disolución en el aceite o al adicionar algún solvente. En ambientes con altas concentraciones de resinas y/o aromáticos el crudo no tiene o genera pocos problemas de precipitación de asfaltenos (Figura 2-8).

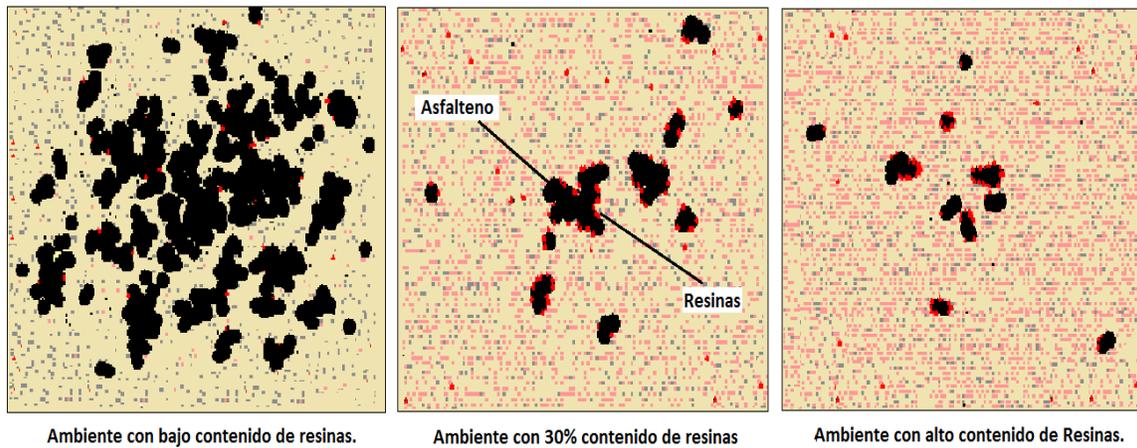


Figura 2-8: Riesgo de precipitación de asfaltenos por peptización de resinas. Fuente: Elaboración propia

2.3 Parámetro de Solubilidad.

El concepto del parámetro de solubilidad [6, 62] se describe como el cambio en la energía cohesiva de la siguiente forma:

$$\delta^2 = \frac{\Delta U}{v} \quad (2-4)$$

Donde δ es el parámetro de solubilidad, U es la energía interna de vaporización y v es el volumen molar. Otra forma de calcular el parámetro de solubilidad [17, 63–65], usa la entalpia de vaporización de la siguiente forma :

$$\delta^2 = \frac{\Delta H_{vap} - RT}{v_{liq}} \quad (2-5)$$

Las ecuaciones cubicas predicen el comportamiento de la energía interna en función de los parámetros de interacción de las moléculas. Para la ecuación de Peng – Robinson, el parámetro de solubilidad se calcula de la forma:

$$\delta_L^2 = \frac{\sqrt{2}}{4bv} \left(a - T \frac{da}{dT} \right) \left[\ln \left(\frac{v + b(\sqrt{2} + 1)}{v - b(\sqrt{2} - 1)} \right) \right] \quad (2-6)$$

Donde a y b corresponde al termino atractivo y co-volumen respectivamente.

Determinar el parámetro de solubilidad de los asfaltenos es difícil y los resultados obtenidos muestran un alto grado de incertidumbre. Muchos autores proponen realizar el cálculo por medio de correcciones a la temperatura y el peso molecular. Las limitaciones

se restringirían a los tamaños de agregados, la energía interna y la densidad de los asfaltenos.

Buckley [66, 67] improvisa un modelo de solubilidad de asfaltenos como una función del índice de refracción (F_{RI}) y evalúa parámetros de solubilidad para diferentes tipos de asfaltenos.

$$\delta_A = 52.042F_{RI} + 2.904 \quad (2-7)$$

El método de Fan *et al.* [68], relaciona el índice de refracción como una función del SARA del aceite por medio de la siguiente función:

$$F_{RI} = 0.001452 * S + 0.0014982 * A + 0.0016624 * (R + As) \quad (2-8)$$

Wang & Civan [48] describe que el parámetro de solubilidad de los asfaltenos varía según las concentraciones de solvente y el tiempo de reacción, y se puede obtener en función de la temperatura por medio de la siguiente expresión:

$$\delta_A = 20.04(1 - hT) \quad (2-9)$$

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

La correlación de Van Krevelsen [69] estudia la posibilidad de obtener el parámetro de solubilidad promedio por medio de las contribuciones de sus átomos y la relación de aromaticidad. El parámetro de solubilidad para una molécula de asfalteno promedia está dada por:

$$\delta_A = 2.045 * \frac{7.0 + 63.5f_a + 63.5 \left(\frac{H}{C}\right) + 106 \left(\frac{O}{C}\right) + 51.8 \left(\frac{N+S}{C}\right)}{-10.9 + 12f_a + 13.9 \left(\frac{H}{C}\right) + 5.5 \left(\frac{O}{C}\right) + 2.88 \left(\frac{N+S}{C}\right)} \quad (2-10)$$

La aplicación de la Ecuación 2-10 requiere de un análisis elemental, en donde se registre las relaciones atomísticas H/C, O/C, N/C y S/C. f_a es la fracción de aromaticidad para la muestra de asfaltenos. La Figura 2-9 muestra el comportamiento del parámetro de solubilidad de los asfaltenos, saturados, aromáticos y resinas en función de la relación H/C. En la Tabla 2-2 se muestra los valores que ha tomado el parámetro de solubilidad de los asfaltenos con el tiempo. (Anexo 1)

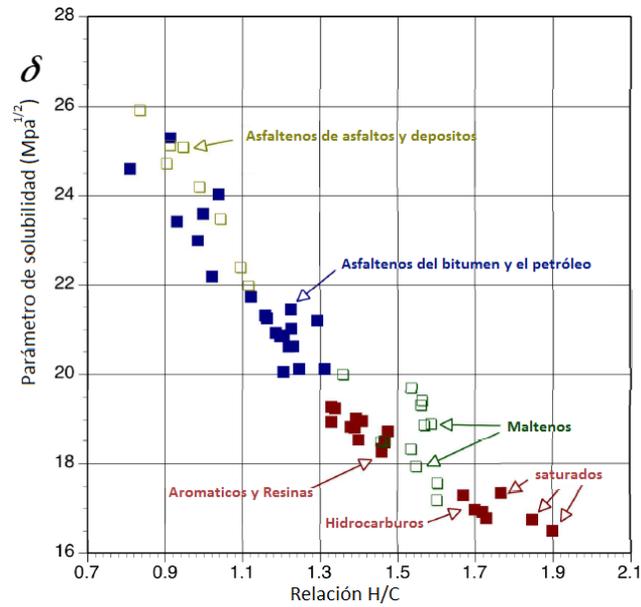


Figura 2-9: Parámetro de solubilidad, δ [Mpa^{1/2}], para asfaltos y fracciones bituminosas (79)

Tabla 2-2. Parámetro de solubilidad del asfalto.

Parámetro de solubilidad del asfalto [MPa ^{0.5}]	Investigadores - Año
19.5	Hirschberg <i>et. al.</i> (1984)
17.6 a 21.3	Lian (1994)
19 a 21	Yarranton y Masliyah (1996)
19 a 22	Anderson (1999)
20 a 20.5	Wang y Buckley (2001)
20 a 23	Verdier (2006)
20 a 24	Panter y Veytsman (2015)

3. Precipitación de Asfaltenos.

La precipitación es el fenómeno de formación de compuestos semisólidos a partir de la fase líquida. Cambios en la presión, temperatura y composición desestabilizan los asfaltenos e incurrir en la precipitación. Los asfaltenos son conocidos por influenciar muchos procesos en la producción de petróleo gracias al fenómeno de precipitación. Por ejemplo, en los procesos de producción primaria, los asfaltenos promueven la formación de compuestos sólidos, lo que podría generar taponamiento de poros en la matriz de yacimiento como se muestra en la Figura 3-1. En este capítulo se discuten los criterios de estabilidad para precipitación de asfaltenos, los modelos matemáticos que describen su fenomenología y la forma de detectarlos en el laboratorio.

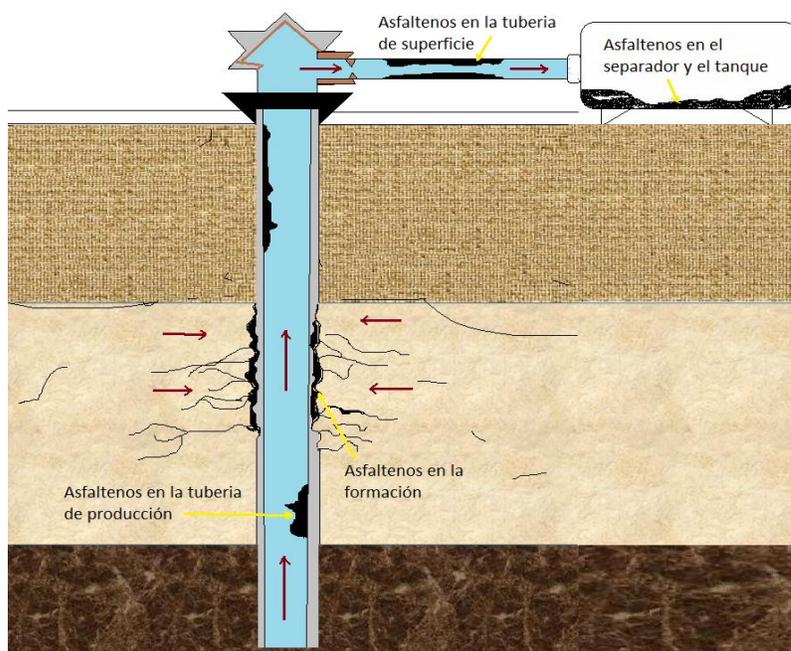


Figura 3-1. Precipitación de asfaltenos en las facilidades de producción de un pozo productor de petróleo. Fuente: Elaboración propia.

3.1 Estabilidad de los Asfaltenos.

El criterio de estabilidad se convierte en una herramienta de predicción [70], en la que es posible evaluar el índice de daño en el yacimiento según las condiciones de presión. La cantidad precipitada máxima de asfaltenos varía según las condiciones del fluido y el medio. En teoría, al realizar curvas de precipitación para asfaltenos puros se obtiene un valor de asfaltenos precipitados de una mezcla de hidrocarburos. A continuación se describen las variables que afectan la estabilidad de los asfaltenos y los modelos estadísticos para predecir la estabilidad.

3.1.1 Efecto de la Presión Sobre la Precipitación.

El efecto de la presión es más pronunciada en cercanías al punto de burbuja. Los asfaltenos se estabilizan a altas presiones hasta el punto de presión *onset*, en donde la concentración de asfaltenos se hace cero. Al disminuir la presión durante el proceso de producción de petróleo, el volumen relativo de la fracción de componentes ligeros aumenta y la solubilidad del asfalteno en el crudo disminuye, y empieza el proceso de floculación. En la Figura 3-2 se muestra el comportamiento de la presión sobre una muestra de petróleo. Se distingue un aumento del contenido de asfaltenos a medida que la presión descende hasta el punto de burbuja. Cuando la presión es inferior a la presión de burbuja, los asfaltenos se solubilizan de nuevo debido a la evaporación de los compuestos livianos.

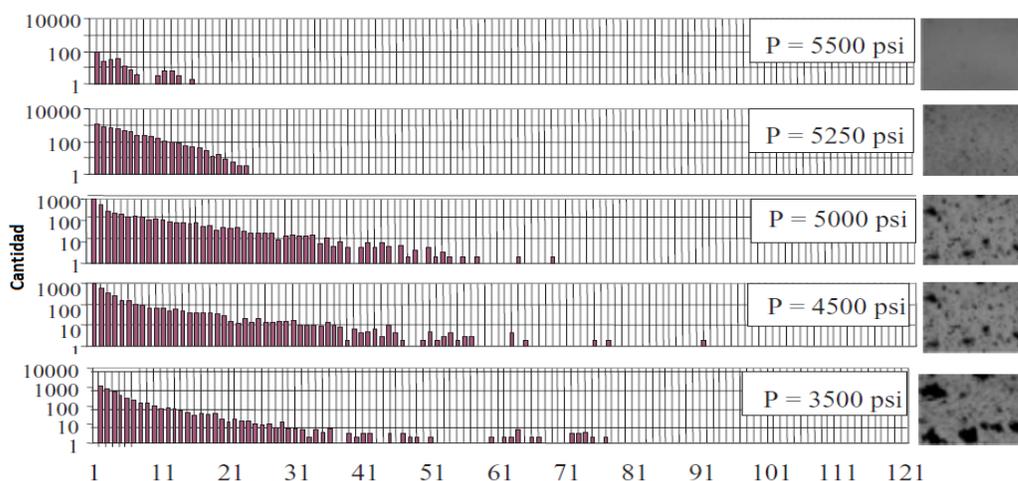


Figura 3-2: Muestra de PSA y HPM de asfaltenos para un experimento de despresurización [7]

3.1.2 Efecto de la Temperatura Sobre la Precipitación.

Cuando la temperatura del crudo disminuye la solubilidad del petróleo disminuye, por lo que las partículas de asfaltenos se desestabilizan y se agregan formando agregados de mayor peso molecular lo que genera un cambio en la precipitación (Figura 3-3). Aunque no sigue un patrón de estabilización definido, los asfaltenos tienden a flocular a bajas temperaturas y finalmente se depositan en las paredes de la tubería por efecto de nucleación. La causa más común de depositación a bajas temperaturas se debe a la presencia de parafinas, las cuales al no evaporarse causan una disminución considerable de la estabilización de los asfaltenos, formando partículas de mayor tamaño que eventualmente se depositan.

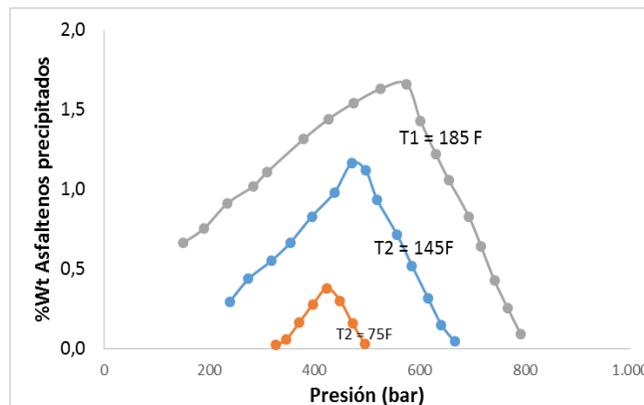


Figura 3-3: Efecto de la presión y la Temperatura sobre la precipitación de asfaltenos. [67]

3.1.3 Efecto de la Composición Sobre la Precipitación.

En yacimientos de petróleo el crudo es vulnerable a la precipitación de asfaltenos. En general, los asfaltenos se vuelven más estables en crudos pesados que en crudos livianos, la viscosidad y el contenido de resinas ayudan a estabilizar el contenido de asfaltenos, por lo que no se espera precipitación. Los problemas debido a la alta saturación de crudo se presentan con mayor frecuencia en crudos livianos [28]. Según el número de carbonos n-alcánicos en el fluido, la solubilidad de los asfaltenos puede variar, como se ilustra en la Figura 3-4.

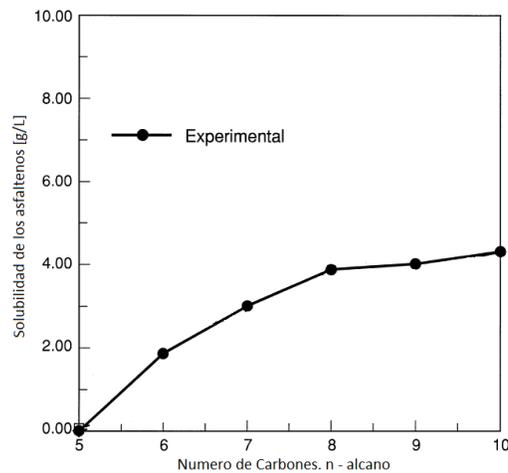


Figura 3-4: Efecto del número de carbonos sobre la solubilidad de los asfaltenos. [14]

Los asfaltenos ganan estabilidad debido al aumento o reducción de las interacciones electrostáticas del sistema o por un aumento o reducción de la polaridad. Los cambios en composición no son frecuentes en la producción de hidrocarburos, sin embargo, la inyección de fluidos para la recuperación mejorada o inyección de tratamiento de remediación del daño disminuyen la solubilidad de los asfaltenos, incrementado el porcentaje de precipitados.

3.1.4 Efecto de la presencia de CO₂, N₂ y CH₄ sobre la Precipitación.

El CO₂, N₂ y CH₄ se usan con frecuencia para mejorar la solvencia del crudo e incrementar la producción, minimizando los efectos gravitacionales y de canalización del fluido. Las ventajas de usar fluidos miscibles en el yacimiento son las siguientes:

- Propicia la expansión del petróleo. La miscibilidad causa que el petróleo se expanda y logre un aumento del factor de recobro.
- Reduce la viscosidad del petróleo. Al reducir la viscosidad del crudo se incrementa la movilidad del crudo.
- Incrementa la densidad del petróleo.
- Puede vaporizar y extraer fracciones del petróleo.

- Reduce las diferencias de densidad entre el agua y petróleo, y entonces reduce los efectos negativos por segregación gravitacional.
- Reduce la tensión superficial del petróleo y agua, produciendo un desplazamiento más efectivo.

En teoría se muestran grandes incrementos en el factor de recobro del yacimiento, sin embargo, se ha demostrado que la mayoría de solventes miscibles para el crudo pueden causar floculación de asfaltenos. La presencia de CO₂, N₂ y CH₄ en el yacimiento cambia las condiciones de equilibrio y estabilidad del crudo, facilitando la precipitación de asfaltenos en el yacimiento.

Cuando se tienen altas concentraciones de CO₂ en el yacimiento se genera una disminución en el pH del fluido (inferiores a 4.0) [71], lo que causa un desequilibrio en las suspensiones coloidales del crudo. La presencia del N₂ y CH₄ genera un incremento en la solubilidad y una reducción en la tensión interfacial rompiendo el equilibrio entre las resinas y los asfaltenos. Debido a esto, las moléculas de asfaltenos floculen con mayor facilidad y generan mayor depositación e incrementado el daño a la formación.

En la Tabla 3-1 se muestra tres tipos de crudo. El primero contiene altos contenidos de saturados de alto peso molecular, el segundo y tercero son ricos en saturados de bajo peso molecular. El crudo 1, se describe como un crudo pesado de baja gravedad API, aunque el contenido de asfaltenos es muy alto, la solvencia de los asfaltenos es muy baja y se espera que no ocurra precipitación de asfaltenos en el yacimiento. Mientras que el crudo 2 se enriquece con hidrocarburos livianos, la presencia de gas metano, dióxido de carbono y nitrógeno son relativamente bajos y posibilitan la precipitación de asfaltenos. En el crudo 3, es un caso de crudo liviano con grandes concentraciones de CH₄ y CO₂, y las condiciones de solvencia son altas. Aunque la concentración de asfalteno es baja, la tasa de depositación es considerablemente alta en comparación a los crudos 1 y 2.

Tabla 3-1: Concentración de asfaltenos en el análisis SARA para tres muestras de crudo colombiano. Proporcionado por ECOPETROL. S.A.

	Castilla	Canaguay	Cupiagua
N2	0.0843	2.52	0.148111
CO2	0.1304	0.29	4.101061
C1	1.2282	38.27	49.85531
C2	0.6532	7.32	9.03197
C3	1.0418	5.07	6.567597
IC4	0.5504	1.34	2.009346
nC4	1.2246	2.36	3.539641
iC5	1.0368	1.3	1.554802
NC5	1.0802	1.32	1.235923
C6	2.1569	2.16	1.322106
C7 +	90.81	38.030	20.63
Saturados (%Wt)	18.239	52.2	71.24
Aromáticos (%Wt)	23.044	33.4	19.44
Resinas (%Wt)	43.446	7	9.13
Asfaltenos (%Wt)	15.271	7.4	0.20
API	13.4	29.8	38.06
densidad	0.9822	0.9651	0.59

Cuando el fluido cuenta naturalmente con altas concentraciones de CO₂, N₂ y CH₄ se espera que el pozo productor tenga depósitos de asfaltenos desde el inicio de la producción. En caso de cambiar la composición del fluido de la formación con el gas de inyección, se espera que las propiedades del fluido propicien la precipitación de asfaltenos en el tiempo de permanencia del fluido de inyección.

Debido a la fuerte interacción del fluido con los gases, la solubilidad cambia con el tiempo. Para determinar el cambio se realiza una corrección del parámetro de solubilidad con ajustes experimentales [72]. En primer lugar, cambios en temperatura y presión sobre CO₂, N₂ y CH₄ alteran su solubilidad, y en consecuencia la solubilidad del fluido de yacimiento. El comportamiento del parámetro de solubilidad del CO₂, N₂ y CH₄ se muestra en la Figura 3-5

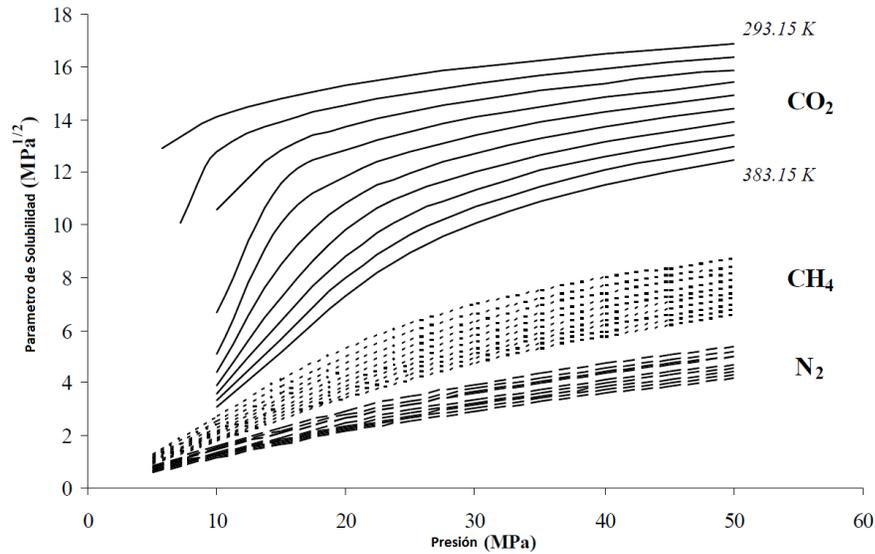


Figura 3-5: Parámetro de solubilidad del CO₂, N₂ y CH₄ a diferentes presiones y temperaturas [73]

El parámetro de solubilidad del solvente es calculado con la Ecuación 3-1.

$$\delta^2 = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right) - P \quad (3-1)$$

Da silva *et al.* [72], sugiere que el parámetro de solubilidad de la fase líquida como una función de la concentración del solvente. Para una mezcla de hidrocarburos, el parámetro de solubilidad se obtiene de la siguiente forma:

$$\delta_L = \sum_i \phi_i \delta_i \quad (3-2)$$

Donde ϕ_i es la fracción volumétrica del componente i .

Para el CO₂ el parámetro de solubilidad se obtiene como una función de la presión crítica y la densidad reducida.

$$\delta_{CO_2} = 0.326 P_c^{0.5} \left(\frac{\rho_r}{\rho_{r(liq)}} \right) \quad (3-3)$$

Donde P_c es la presión crítica en psia, ρ_r es la densidad reducida, definida como ρ/ρ_c , donde ρ es la densidad y ρ_c la densidad crítica. Y $\rho_{r(liq)}$ es la densidad reducida del gas a condiciones normales y puede considerarse constante e igual a 2.66.

El parámetro de solubilidad del N₂ y CH₄ se calcula con la energía cohesiva y la energía interna de las moléculas, los cuales se encuentran tabulados en literatura.

$$\delta_{T,P} = \left(\frac{U_{vap}]_{T,P=0} - U_{liq}]_{T,P}}{V_{liq}]_{T,P}} \right)^{1/2} \tag{3-4}$$

Los resultados obtenidos son los que se muestran en la Figura 3-5 y muestra que a presiones bajas el parámetro de solubilidad CO₂, N₂ y CH₄ puede ser hasta de 1.0 MPa^{1/2}.

3.2 Criterios de Estabilidad

Boer, en 1995, explica que los asfaltenos requieren cierto grado de sobresaturación antes de que el precipitado aparezca, de lo contrario muchas de las operaciones de producción serían imposibles de realizar puesto que las instalaciones de superficie se obstruirían en poco tiempo. La precipitación depende de una serie de factores tales como: el tiempo, la temperatura, la turbulencia y el medio en el que se precipitan. Los cambios relativos de la solubilidad debido a la caída de presión permiten incrementar la cantidad de precipitados asfálticos [28]. Los cambios en temperatura afectan muy poco la solubilidad de los asfaltenos.

La gráfica de Boer's (Figura 3-6) muestra la severidad de los problemas de acuerdo a la diferencia entre la presión de yacimiento y la presión de saturación. El diagrama es pesimista y asume que todo el yacimiento está saturado de asfaltenos.

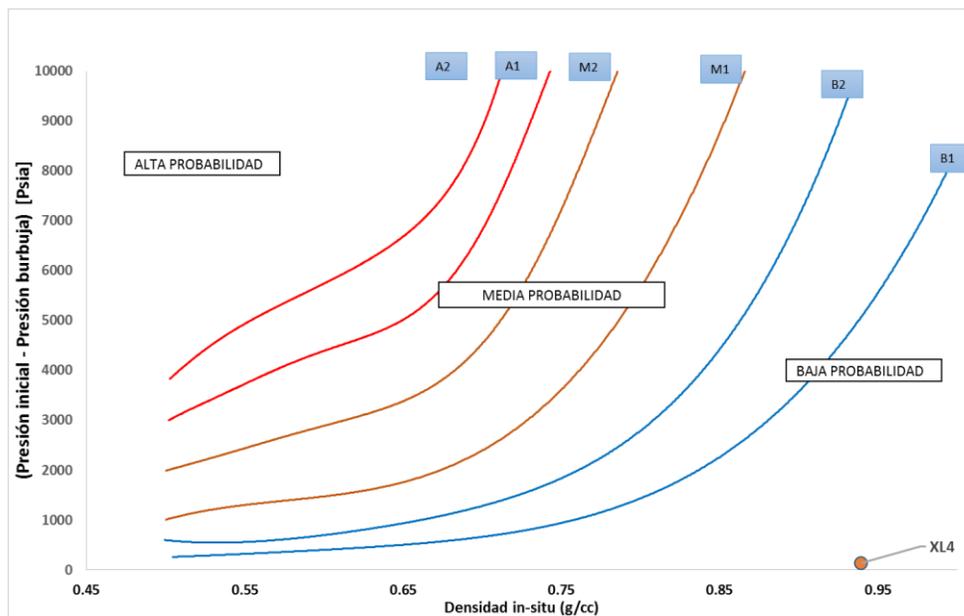


Figura 3-6: Máxima supersaturación de asfaltenos a la presión de burbuja. [28]

Los índices de estabilidad coloidal descrito por Yen en 2001 [15], pronostica la estabilidad por medio de las relaciones resinas/asfalteno. Se calcula con base a las fracciones SARA del petróleo por medio de la siguiente relación:

$$CII = \frac{\%saturados + \%Asfaltenos}{\%Resinas + \%Aromaticos} \quad (3-5)$$

Cuando el índice de estabilidad coloidal CII es menor que 0.7, los asfaltenos se encuentran estables en el petróleo, si la relación es mayor a 0.9, los asfaltenos se encuentran inestables. Esta relación solo muestra cierto grado de confiabilidad y no debe usarse como herramienta predictiva. Otras técnicas muestran diferentes relaciones resina-asfalteno como *Stability Cross Plot* SCP [73] o las gráficas de Stankiewicz [74], las cuales se muestran en la Figura 3-7b y 3-7c respectivamente.

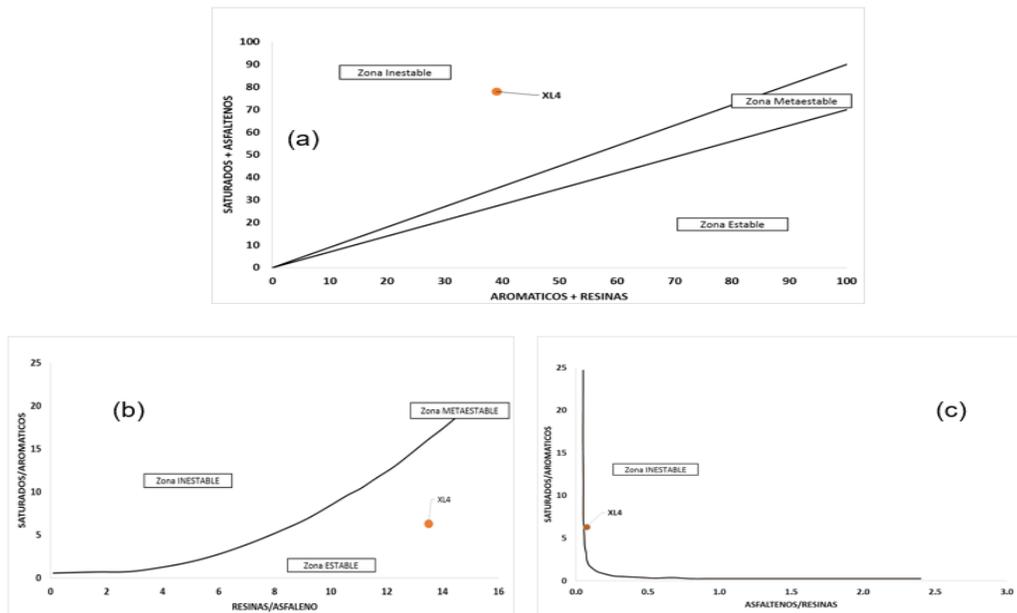


Figura 3-7: Análisis de estabilidad gráfico. (a) Índice de estabilidad coloidal; (b) Estabilidad cruzada; (c) Estabilidad Stankiewics.

La Figura 3-8 muestra un estudio por tablas para identificar el nivel de riesgo por precipitación de asfaltenos a diferentes fracciones SARA. En la figura, el nivel de riesgo aumenta de izquierda a derecha.

SA < 62	SA < 62	SA < 62	62 < SA < 75	62 < SA < 75	62 < SA < 75	SA > 75	SA > 75	SA > 75		
AS < 1	1 < AS < 3	AS > 3	AS < 1	1 < AS < 3	AS > 3	AS < 1	1 < AS < 3	AS > 3		
RE > 11	RE > 11	RE > 11	RE > 11	RE > 11	RE > 11	RE > 11	RE > 11	RE > 11		
AR > 26	AR > 26	AR > 26	AR > 26	AR > 26	AR > 26	AR > 26	AR > 26	AR > 26		
SA < 62	SA < 62	SA < 62	62 < SA < 75	62 < SA < 75	62 < SA < 75	SA > 75	SA > 75	SA > 75		
AS < 1	1 < AS < 3	AS > 3	AS < 1	1 < AS < 3	AS > 3	AS < 1	1 < AS < 3	AS > 3		
RE < 11	RE < 11	RE < 11	RE < 11	RE < 11	RE < 11	RE < 11	RE < 11	RE < 11		
AR > 26	AR > 26	AR > 26	AR > 26	AR > 26	AR > 26	AR > 26	AR > 26	AR > 26		
SA < 62	SA < 62	SA < 62	62 < SA < 75	62 < SA < 75	62 < SA < 75	SA > 75	SA > 75	SA > 75		
AS < 1	1 < AS < 3	AS > 3	AS < 1	1 < AS < 3	AS > 3	AS < 1	1 < AS < 3	AS > 3		
RE > 11	RE > 11	RE > 11	RE > 11	RE > 11	RE > 11	RE > 11	RE > 11	RE > 11		
AR < 26	AR < 26	AR < 26	AR < 26	AR < 26	AR < 26	AR < 26	AR < 26	AR < 26		
SA < 62	SA < 62	SA < 62	62 < SA < 75	62 < SA < 75	62 < SA < 75	SA > 75	SA > 75	SA > 75		
AS < 1	1 < AS < 3	AS > 3	AS < 1	1 < AS < 3	AS > 3	AS < 1	1 < AS < 3	AS > 3		
RE < 11	RE < 11	RE < 11	RE < 11	RE < 11	RE < 11	RE < 11	RE < 11	RE < 11		
AR < 26	AR < 26	AR < 26	AR < 26	AR < 26	AR < 26	AR < 26	AR < 26	AR < 26		

SA = Saturados
 AS = Asfaltenos
 Re = Resinas
 AR = Aromaticos

Nivel de Riesgo

Ninguno	
Bajo	
Medio	
Alto	
Severo	
Improbable	

Figura 3-8: Riesgo de precipitación de asfaltenos por análisis SARA. Fuente: Elaboración propia.

3.3 Modelos Matemáticos de Precipitación.

En la actualidad, los trabajos publicados que describen la precipitación, depositación, y taponamiento alrededor del pozo, combinan 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.

Los modelos matemáticos constituyen una herramienta que relaciona los parámetros físico-químicos del sistema asfaltenos-solvente (medio de dispersión o solubilización) con los mecanismos intermoleculares que dan origen a la aglomeración y precipitación [75]. Los modelos predictivos se dividen en cuatro grupos:

- Modelos de solubilidad
- Modelos de sólido
- Modelo termodinámico coloidal
- Modelo termodinámico de micelización

3.3.1 Modelos de Solubilidad.

El modelo de solubilidad es un modelo analítico usado para determinar la precipitación de asfaltenos en un medio precipitante. El análisis se realiza en dos partes, la primera usa un enfoque tradicional en el equilibrio líquido – vapor asumiendo que no ocurre precipitación

de asfaltenos, y la segunda estima la precipitación de asfaltenos a partir del equilibrio líquido - líquido. [6, 36, 76–78]

Los asfaltenos en solución se consideran como un sistema de dos componentes: una fase pura de asfaltenos y otra fase rica en aceite incluyendo las resinas. La fase de asfaltenos que se separa de la fase líquida se calcula con el modelo de Flory-Huggins, el cual considera a los asfaltenos como moléculas poliméricas monodispersas. Hirschberg *et al.* obtienen la siguiente expresión para encontrar la fracción soluble de asfaltenos:

$$\phi_A = \exp\left(\frac{v_A}{v_L}\left[1 - \frac{v_L}{v_A} - \frac{v_L}{RT}(\delta_A - \delta_L)^2\right]\right) \quad (3-6)$$

Donde ϕ_A es la fracción volumétrica de asfaltenos en el aceite, V_A y V_L volumen molar de los asfaltenos y del aceite, y δ_A y δ_L los parámetros de solubilidad del asfalteno y el aceite.

La aproximación de Hirschberg sugiere que la agregación de asfaltenos es totalmente reversible (Anexo 1), sin embargo modelos actuales modifican esta aproximación y proponen considerar las moléculas de asfalteno como estructuras polidispersas y reemplazar el modelo de Flory-Huggins por el modelo de Scott- Magat [26, 27, 40].

Chung *et al.* [2] realizaron modificaciones a esta teoría al asumir que los cambios debido a la presión se consideraban insignificantes. El modelo de predicción se realiza bajo el principio de equilibrio líquido-sólido en función de la temperatura, composición y coeficientes de actividad de los asfaltenos solubles en una solución orgánica. El modelo de Chung pretende corregir el modelo de Hirschberg a partir de aproximaciones experimentales. El modelo de Chung se sintetiza en la siguiente expresión:

$$X_{AL} = X_{AS} \exp\left[-\frac{\Delta H_A}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{AF}}\right) - \frac{V_A}{RT}(\bar{\delta}_L - \delta_A)^2 - \ln\frac{V_A}{V_L} - 1 + \frac{V_A}{V_L}\right] \quad (3-7)$$

Donde X_{AL} es la fracción mol de los asfaltenos disueltos en el aceite. ΔH_A , T_{AF} , R , δ_A , V_A son respectivamente: calor latente de vaporización, temperatura de vaporización, constante de los gases ideales, parámetro de solubilidad y volumen molar de los asfaltenos sólidos, y $\bar{\delta}_L$, \bar{V}_L valores promedio del parámetro de solubilidad y volumen molar de la fase líquida.

La envolvente se construye para determinar zonas de inestabilidad de asfaltenos en función de la presión y la temperatura, se pueden reconocer áreas en equilibrio líquido y asfalteno por encima de presión de burbuja, equilibrio líquido-vapor y asfaltenos por debajo de la presión de burbuja (Figura 3-11).

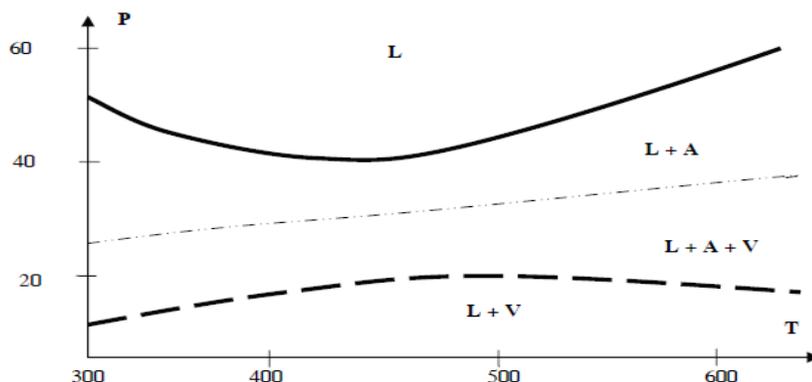


Figura 3-9: Envolvente de precipitación sobre diagrama de fases P-T.

La envolvente de precipitación se construye según la presión *onset* del sistema. La presión *onset* corresponde a la presión del sistema en que los asfaltenos comienzan a desestabilizarse y posteriormente a precipitarse. Puede determinarse cuando la cantidad de asfaltenos solubles es cero (Figura 3-12).

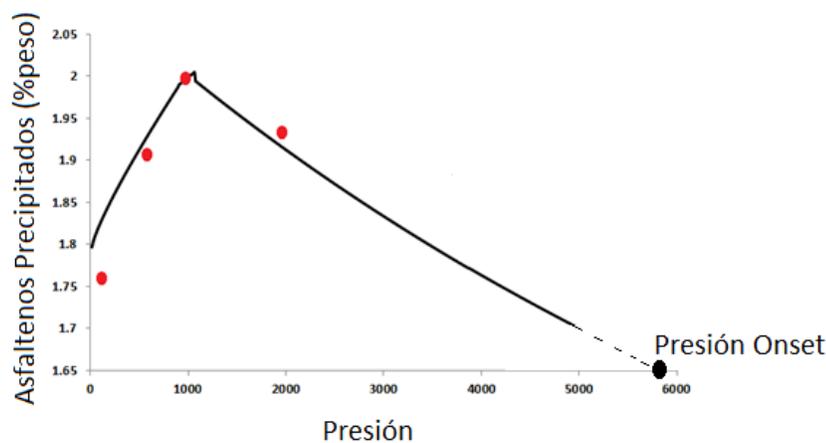


Figura 3-10: Envolvente de precipitación a temperatura constante [80]

La Figura 3-13 muestra el procedimiento básico para el cálculo de la fracción soluble de asfaltenos usando modelos de solubilidad.

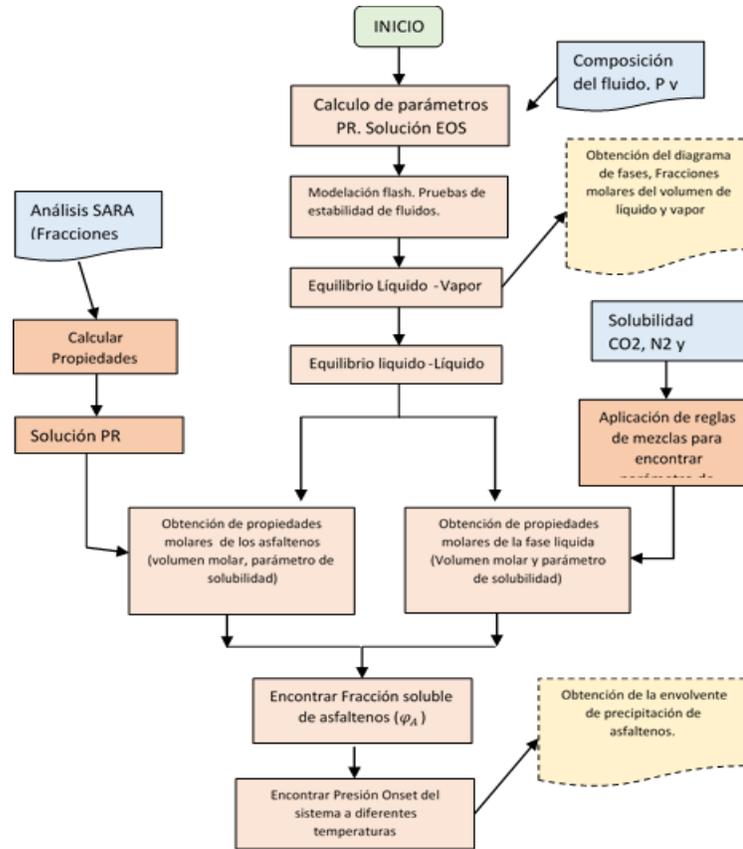


Figura 3-11: Diagrama de flujo para la construcción de la envolvente de precipitación de asfaltenos.
Fuente: Elaboración propia

3.3.2 Modelo de Sólidos.

Los modelos sólidos tratan a los asfaltenos en proceso de precipitación como un solo componente en estado sólido. El asfalteno reside en el fluido cuyas fases se modelan con las ecuaciones de estado. El modelo asume que la fracción sólida se encuentra en equilibrio con la fracción líquida, por lo que la fugacidad de la fase sólida debe ser igual a la fugacidad de la fase líquida. Entonces:

$$f_i^S = f_i^L \quad (3-8)$$

La fugacidad de la fase sólida se describe como una función del coeficiente de actividad γ_i^S , la fracción molar de sólidos x_i^S y el volumen molar v_i^S .

$$f_i^S = \gamma_i^S x_i^S f_i^{0S} \exp \left[\int_0^P \frac{v_i^S dP}{RT} \right] \quad (3-9)$$

La interacción molecular entre componentes, la temperatura y la presión afectan el equilibrio termodinámico. La relación entre la fugacidad estándar del sólido f_i^{0S} y la fugacidad de la estándar de la fase líquida f_i^{0L} se calcula en función de la energía libre de Gibbs:

$$\ln\left(\frac{f_i^{0L}}{f_i^{0S}}\right) = \frac{\Delta h_i^f}{RT} \left[1 - \frac{T}{T_i^f}\right] + \frac{\Delta C_p}{R} \left[1 - \frac{T_i^f}{T} + \ln \frac{T_i^f}{T}\right] \quad (3-10)$$

Donde Δh_i^f y T_i^f corresponden al calor latente de fusión y la temperatura de fusión del soluto i. ΔC_p es la diferencia entre la capacidad calorífica de las dos fases, R es la constante de los gases ideales. Usualmente, el segundo término de la derecha en la Ecuación 3-10 es muy pequeño y puede ser despreciado. En el sistema líquido-sólido, el cambio de volumen molar es muy pequeño por lo que los cambios de volumen según la presión se desprecian.

El modelo de sólidos asume que todas las moléculas son similares y que tienen el mismo comportamiento entre sí, por lo que el coeficiente de actividad es igual a la unidad, es decir que la fase sólida se considera solo como una fase pura de asfaltenos A.

$$x_A^L = \exp\left[-\frac{\Delta h_i^f}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_i^f}\right) - \frac{v_A^L}{RT} (\delta_m - \delta_A)^2 - \ln \frac{v_A^L}{v_m^L} - 1 + \frac{v_A^L}{v_m^L}\right] \quad (3-11)$$

x_A^L es la fracción de asfaltenos en solución. Si la solución es ideal entonces la Ecuación 17 se transforma en:

$$x_A^L = \exp\left[-\frac{\Delta h_i^f}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_i^f}\right)\right] \quad (3-12)$$

Si la cantidad de asfaltenos en solución es máxima entonces la Ecuación 3-11 se reduce a la Ecuación 3-6, la cual sobrestima la fracción de asfaltenos solubles. Para predecir la envolvente de precipitación de asfaltenos se sigue el procedimiento matemático descrito en la Tabla 3-2.

Tabla 3-2: Modelo matemático para predecir la envolvente de precipitación de asfaltenos. Modelo de sólidos.

Calor Latente de vaporización	$(\Delta H_i)_T = (\Delta H_i)_{T_B} \left(\frac{T_{ci} - T}{T_{ci} - T_{Bi}} \right)^{0.38}$ $(\Delta H_i)_{T_B} = 1.014 [T_{Bi} (8.75 + 4.571 \log T_{Bi})]$ $T_{ci} = T \text{ critica [K]; } T_{Bi} = T \text{ ebullición [K]}$
Fracción de solvente	$X_s = \sum_{i=1}^{NC-NA} X_i$
Fracción de solvente	$X_{asf} = \sum_{i=NC-NA+1}^{NC} X_i$
Volumen de la fase líquida	$V_i^L = X_i V_L$
Volumen de la fase asfaltenos	$V_a^L = X_a V_L$
Volumen de la fase solvente	$V_s^L = V_L - V_a^L$
Parámetro de solubilidad	$\delta_i = \frac{((\Delta H_i)_T - RT)^{1/2}}{V_i^L}$
Fracción volumétrica líquida	$\phi_i^L = \frac{X_i V_i^L}{\sum_i^{NC} X_i V_i^L}$
Parámetro de solubilidad del solvente	$\delta_s = \sum_{i=1}^{NC-NA} \phi_i^L \delta_i$
Parámetro de solubilidad del asfalteno	$\delta_a = \sum_{i=NC-NA+1}^{NC} \phi_i^L \delta_i$
Fracción volumétrica del solvente	$\phi_s^L = \frac{X_s V_s^L}{V^L}$
Máxima fracción de asfaltenos solubles	$(\phi_A)_{Max} = \exp \left[\left(\frac{V_a^L}{V_s^L} - 1 \right) \phi_{sol}^L - \frac{(\delta_a - \delta_s)^2}{RT} V_a^L (\phi_s^L)^2 \right]$

La Figura 3-14 muestra el esquema básico para determinar la fracción soluble de asfaltenos usando el modelo de sólidos.

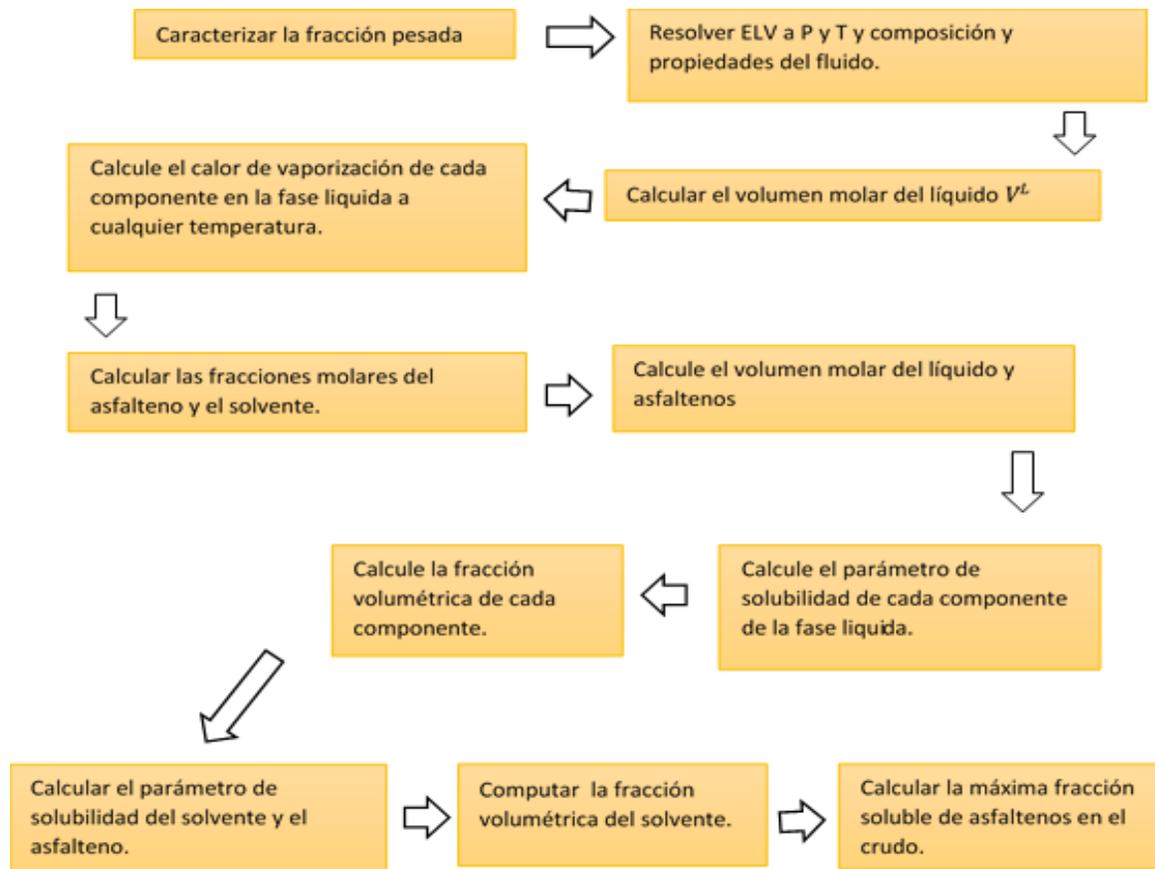


Figura 3-12: Diagrama de flujo para la construcción de la envolvente de precipitación de asfaltenos .Modelo de solución sólida.

3.3.3 Modelo Termodinámico Coloidal.

El modelo coloidal asume que las moléculas de asfaltenos se encuentran en suspensión en una fase líquida estabilizadas por resinas absorbidas en su superficie. Cambios de presión, temperatura o de concentración causan desestabilización de las resinas haciendo que las moléculas de los asfaltenos (consideradas como partículas sólidas) se agreguen y formen estructuras largas que se precipitan dependiendo de su tamaño [19, 53, 79].

El equilibrio líquido-vapor se realiza calculando los potenciales químicos de los asfaltenos y del solvente a partir del modelo de Flory-Huggins. En este tipo de aproximación el proceso de agregación se considera irreversible. A partir de consideraciones moleculares y estructuras coloidales recientes se postula el modelo de Yen-Mullins [80], el cual realiza una aproximación física en base al modelo Flory-Huggins-Zou. El modelo provee

fundamentos para entender la dispersión de los asfaltenos en el petróleo en función de la concentración, la densidad y las fuerzas moleculares.

La Figura 3-15 muestra a los asfaltenos dispersos y/o suspendidos en petróleo y/o solvente de tres formas (1) moléculas, (2) nano agregados y (3) clúster de nano agregados.

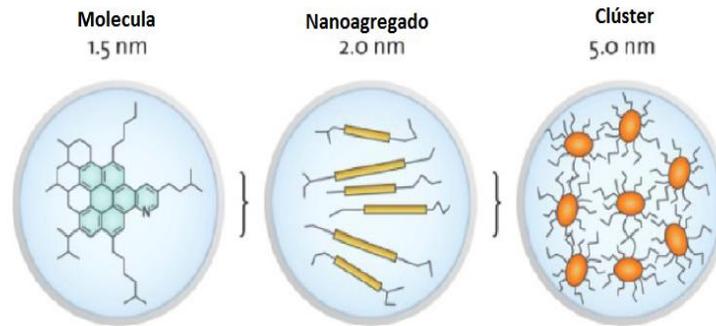


Figura 3-13: Modelo Yen-Mullins. Las moléculas tienen una masa molar promedio de ~750 g/mol. Los Nanoagregados tiene ~6 moléculas y los clúster tiene en promedio 8 Nanoagregados [83]

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. El modelo se fundamenta en los siguientes métodos:

- Potencial químico de las resinas y la teoría de polímeros en solución de la termodinámica estadística.
- Adsorción de las resinas e isoterma de Langmuir.
- 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:

$$\frac{\Delta\mu_R}{RT} = \ln(\phi_R) + 1 - \frac{V_R}{V_L} + \frac{V_R}{RT}(\delta_L - \delta_R)^2 \quad (3-13)$$

Donde $\Delta\mu_R$ representa el potencial químico de las resinas en la fase petróleo, ϕ_r la fracción de volumen de resina en el líquido, V_R y V_L Volumen molar de la resina y el líquido, δ_L y δ_R parámetros de solubilidad de la resina y el líquido.

Los autores plantean que en el *Onset* de Floculación

$$\Delta\mu_R = \Delta\mu_R^\sigma \quad (3-14)$$

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 flocularan.

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.

3.3.4 Modelo Termodinámico de Micelización.

Las micelas son agregados moleculares con superficies activas se caracterizan por poseer dos grupos representativos de moléculas, las polares o hidrofílicas y las no polares o hidrofóbicas. Para el caso de los asfaltenos, las micelas se describen con grupos aromáticos polinucleares con alta fuerza molecular y componentes alifáticos de baja solubilidad en el núcleo y alrededor cadenas moleculares de baja aromaticidad. Pan & Firoozabadi [21] describen a las micelas como una estructura compuesta de un núcleo de asfaltenos rodeado de un anillo de resinas y solventes, Figura 3-16.

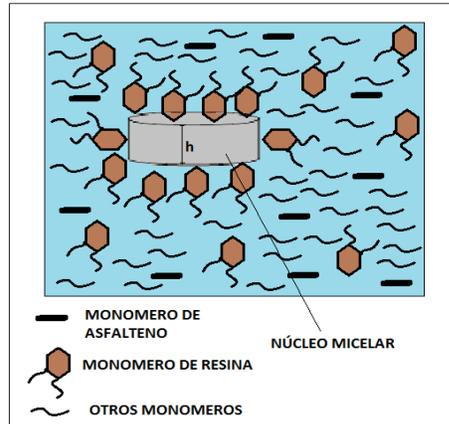


Figura 3-14: Micelas, monómero de asfaltenos y resinas en el petróleo [84].

Un cambio de composición o una aplicación externa de potencial puede perturbar el balance de fuerzas en las micelas causando un proceso irreversible de floculación de asfaltenos. El efecto de irreversibilidad puede explicarse debido a la reducción en la tensión superficial del fluido cuando es agregado un solvente lo que dificulta la absorción de las resinas [38]. Estos resultados contradicen a los resultados de Leontaritis & Mansoori [81], que asume procesos reversibles.

Se ha observado que este proceso es poco probable y no se aplica en agregados asfalténicos debido a que los asfaltenos se asocian de maneras diferentes [61, 81], sin embargo se propone modelar el equilibrio líquido - líquido como una combinación de pseudo compuestos puros de resinas y asfaltenos y considerar los efectos de las interacciones asfalteno-asfalteno y resina-asfalteno.

3.4 Precipitación de Asfaltenos con Ecuaciones de Estado (EOS)

Una de las ventajas de las ecuaciones de estado es la versatilidad y el amplio número de avances que se registran hasta la época. Las ecuaciones de estado no se limitan al modelamiento de equilibrio líquido-vapor, si no que modelan con precisión sistemas en equilibrio líquido-líquido y líquido-sólido. A continuación se registra el procedimiento a seguir para encontrar la cantidad precipitada de asfaltenos con el uso de las ecuaciones de estado.

3.4.1 Ecuaciones de Estado Cúbicas.

En la industria del petróleo las ecuaciones típicas de aplicación corresponde a las ecuaciones de estado Peng-Robinson (PR) y Soave-Redlich-Kwong (SRK). Para el modelamiento de asfaltenos muchos autores han propuesto teorías de solución como los descritos en el numeral 3.4, en especial los modelos de solución sólida en donde la fracción pesada del crudo se divide en dos fases, la fase libre de asfaltenos y la fase pura de asfaltenos. En el modelo de solubilidad, el parámetro de solubilidad descrito en la Ecuación 3-6 se calcula en función del volumen del líquido, la temperatura y las propiedades críticas de la mezcla. El procedimiento para estimar la envolvente de precipitación de asfaltenos se describe en dos pasos:

- Estimar la densidad del líquido, la presión de saturación y los factores de compresibilidad del líquido de la mezcla a diferentes condiciones de presión. Los factores de compresibilidad se estiman a partir de las ecuaciones de repulsión y atracción de la ecuación de estado [83].
- Obtener la fracción soluble de asfaltenos a partir del modelo de Flory –Huggins (FH) modificado (Anexo 1). El modelo FH estima el potencial químico de los asfaltenos disuelto en los asfaltenos [6, 25, 83], Ecuación 3-15:

$$\frac{\hat{\mu}_i^L - \hat{\mu}_i^{\circ L}}{RT} = \ln(\Phi_i) + 1 - \frac{V_i^L}{V_m^L} + \frac{V_i^L}{RT} (\delta_i - \delta_m)^2 \quad (3-15)$$

Donde $\Phi_i = \frac{x_i V_i^L}{V_m^L}$, y $\delta_m = \sum_1^{nc} \Phi_i \delta_i$, $\hat{\mu}_i^L$ es el potencial químico del componente i en la fase líquida y $\hat{\mu}_i^{\circ L}$ es el potencial químico en el estado de referencia. V_i^L es el volumen molar del líquido del compuesto puro i a P y T de una solución, R es la constante de los gases ideales, V_m^L es el volumen molar de la mezcla y δ_i es el parámetro de solubilidad del componente i a T de la solución.

La Ecuación (3-15) se convierte de forma conveniente en el coeficiente de actividad γ_i^L de la forma:

$$\gamma_i^L = \exp \left[\ln \left(\frac{V_i^L}{V_m^L} \right) + 1 - \frac{V_i^L}{V_m^L} + \frac{V_i^L}{RT} (\delta_i - \delta_m)^2 \right] \quad (3-16)$$

A partir del concepto de fugacidad f_i^L

$$f_i^L = x_i V_i f_i \quad (3-17)$$

Y evaluando las condiciones de equilibrio de la fase líquida $f_A^L = f_A^S$, se obtiene una relación para determinar la fracción de asfaltenos en la solución líquida [2]:

$$\phi_A^L = \exp \left[\frac{V_A^L}{V_m^L} - 1 - \frac{V_A^L}{RT} (\delta_A - \delta_m)^2 \right] \quad (3-18)$$

Donde ϕ_A^L es la fracción en volumen de los asfaltenos en la fase líquida. A partir de esta relación, la cantidad de asfaltenos libres precipitados se reduce a:

$$M_{AD} = M_{AT} - \rho_A \phi_A^L V_T^L \quad (3-19)$$

$$M_{AT} = 0.01 * (\text{Asfaltenos iniciales, wt\%}) \rho_{mix}^L V_T^L \quad (3-20)$$

La cantidad precipitada de asfaltenos:

$$W_{AP} = 100 * \left(\frac{M_{AD}}{\rho_{mix}^L V_T^L} \right) \quad (3-21)$$

Donde M_{AD} es la masa asfaltenos precipitados depositados y M_{AT} es la masa de asfaltenos totales disueltos inicialmente en la fase líquida (antes de la precipitación) ambos en g. ρ_{mix}^L y ρ_A densidad del líquido y los asfaltenos en g/cm^3 . V_T^L Es el volumen total del líquido antes de la precipitación en cm^3 .

Los resultados de las ecuaciones cúbicas registran algunas imprecisiones debido a que consideran estructuras moleculares del tipo esferas rígidas y fuerzas intermoleculares de amplio rango. Algunos autores optan por calibrar y ajustar parámetros en base a resultados experimentales debido al potencial de las ecuaciones de estado cúbicas para realizar cálculos de forma rápida y eficiente.

3.4.2 Ecuación de Estado CPA.

Las ecuaciones de estado CPA (*Cubic Plus Association*) se componen de dos términos: el primero corresponde al término físico de atracción y repulsión descrito por las EOS SRK o EOS PR y la segunda describe la asociación de moléculas con el modelo de asociación SAFT.

$$Z = Z^{físico} + Z^{asociación} \quad (3-22)$$

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v-b)} + \frac{RT}{v} \left(\frac{\partial \tilde{a}^{aso}}{\partial \rho} \right) \rho \quad (3-23)$$

Donde a es el parámetro energético, b el co-volumen, ρ la densidad del líquido. En el caso de combinarse con la ecuación de estado SRK se obtiene:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v-b)} + \frac{RT}{2v} \left(1 + \frac{1}{v} \frac{\partial \ln \mathcal{g}}{\partial (1/v)} \right) \sum_i X_i \sum_{A_i} (1 - X_{Ai}) \quad (3-24)$$

Donde A_i denota la asociación de sitios A sobre el componente i , X_i la fracción molar del componente i , X_{Ai} es la fracción de sitios tipo A no aglomeradas en el componente i y \mathcal{g} es la función de distribución radial.

X_{Ai} Es el punto central de asociación. Se relaciona con la fuerza entre el sitio activo A de la molécula i y el sitio activo B de la molécula j (Δ^{AiBj}) y se calcula por medio de la siguiente expresión:

$$X_{Ai} = \frac{1}{1 + \rho \sum_j X_j \sum_{B_j} X_{Bi} \Delta^{AiBj}} \quad (3-25)$$

Donde B_j representa la sumatoria de todos los sitios activos y depende del tipo de asociación.

La fuerza de asociación Δ^{AiBj} esta dada por:

$$\Delta^{AiBj} = \mathcal{g}(\rho) \left[\exp \left(\frac{\varepsilon^{AiBj}}{RT} \right) - 1 \right] b_{ij} \beta^{AiBj} \quad (3-26)$$

ε^{AiBj} Es la energía de asociación y β^{AiBj} es el volumen de asociación. La función de distribución radial $\mathcal{g}(\rho)$ se calcula en función de la densidad reducida del líquido (η):

$$\mathcal{g}(\rho) = \frac{1}{1 - 1.9\eta} \quad (3-27)$$

$$\eta = \frac{1}{4} b\rho$$

Luego para las EOS CPA se necesitan cinco parámetros para componentes puros a_0 , b_i , c_j , ε^{AiBi} y β^{AiBi} . Los tres primeros son parámetros de no-asociación y se calculan de forma similar a las ecuaciones de estado cúbicas. Los dos últimos parámetros se obtienen de forma experimental por ajuste de la presión de vapor y la densidad del líquido saturado.

En modelos de asfaltenos, es difícil predecir la cantidad de sitios activos. Los asfaltenos tienen una alta tendencia de asociarse con otras moléculas y formar estructuras largas. En adición, los asfaltenos interactúan con las resinas y alcanzan una estabilización parcial en el crudo [35].

El principio de precipitación consiste en la auto-asociación de moléculas de asfalto, que según algunos autores [85] la precipitación de asfaltenos ocurre mucho más en líquidos que en sólidos a las condiciones de temperatura del yacimiento. Sin embargo, su aplicación en la ecuación de estado CPA es poca debido a que no se conocen datos experimentales para los parámetros ajustables de energía y volumen.

Según Kontogeorgis *et al.* [86], en modelos de solución sólida se consideran tres componentes adicionales: Los asfaltenos, los aromáticos/resinas y los saturados. La densidad de estos pseudo componentes varía según el tipo de crudo y su relación con el peso molecular, para aromáticos/resinas toma valores próximos a 1.01 g/cc y para asfaltenos 0.185 g/cc, sin embargo se debe considerar que estos valores son relativos y varían según la técnica experimental usada para detectar el peso molecular. El número de asociación de moléculas de asfalto (N_A) puede tomar valores de dos, tres o seis y el parámetro de asociación de volumen κ_{AA} y κ_{AR} son asumidas idénticas e iguales a 0.005 ó 0.024. La energía de auto-asociación de los asfaltenos varía entre 1340 y 3725 K. El valor de la energía de asociación entre las moléculas de asfaltenos es dependiente de la polaridad de los asfaltenos, y su magnitud muestra rangos entre 1500 y 12000 K. Idealmente, el parámetro de asociación ε_{AA} se toma como constante y se omiten los efectos de presión y temperatura en el yacimiento.

3.4.3 Ecuaciones de Estado SAFT.

Esta alternativa de cálculo usa la teoría de perturbación derivada de la mecánica estadística. La teoría dinámica de asociación (SAFT) descrita por Chapman [32] aplica la teoría de perturbación extendida a cadenas de moléculas. Las moléculas son modeladas como cadenas de esferas rígidas agrupadas y las propiedades del fluido son obtenidas por expansión de las propiedades de referencia [38]. En el estado inicial, las moléculas de una mezcla se encuentran desconectadas o desapareadas de grupos o segmentos (Figura 3-17).

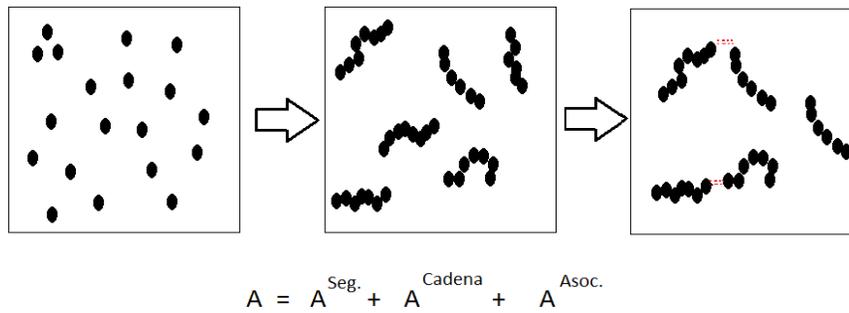


Figura 3-15: Moléculas como cadenas formadas por clúster de esferas (SAFT). La energía libre de la mezcla corresponde a la suma de la energía libre de cada segmento y la energía libre debido a la formación de cadenas y la asociación [87]

SAFT describe la energía libre de Helmholtz como el cambio de la energía ideal (A_{ideal}) y la energía residual (A^{res});

$$A^{res} = m(A_0^{hs} + A_0^{disp}) + A^{cadena} + A^{asoc} \quad (3-28)$$

Donde A^{seg} , A^{cadena} , A^{asoc} , A^{hs} y A^{disp} son la energía libre de Helmholtz de los segmentos, cadenas, asociación, esferas rígidas y dispersión, respectivamente. El número de segmentos promedio de una mezcla (m), es el promedio del número de segmentos de las especies puras (m_i) que existen en una mezcla de composición X_i .

$$m = \sum_i X_i m_i \quad (2-29)$$

De acuerdo a la teoría de perturbación, las interacciones entre moléculas se distribuye en dos partes: la parte repulsiva y la parte atractiva [83]. Las contribuciones repulsivas se presentan en interacciones del tipo A^{hs} y las interacciones atractivas en el tipo A^{disp} .

Debido a la habilidad de predecir el comportamiento de fases en mezclas simples, puentes de hidrogeno, compuestos polares y mezclas de polímeros [30], se presentan diferentes modificaciones y extensiones de la ecuación SAFT. Uno de los desarrollos más representativos considera la interacción de compuestos polares y no polares en el modelo PC-SAFT propuesto por Gross & Sadowski [36] en el año 2001. La ecuación de estado PC-SAFT expresa el factor de compresibilidad de una mezcla como una desviación del factor de compresibilidad del gas ideal según las contribuciones atractivas y repulsivas de las moléculas.

$$Z = 1 + Z^{hc} + Z^{disp} \quad (3-30)$$

La ecuación (3-30) muestra a Z^{hc} como el término repulsivo y Z^{disp} como el término atractivo y su forma discreta se muestra en el Anexo 2.

Los parámetros que requieren las ecuaciones PC-SAFT incluyen: número de segmentos (m), diámetro del segmento (σ) y la energía del segmento ($\frac{\varepsilon}{k}$). En el comportamiento de fases entre los hidrocarburos y los asfaltenos, se definen cuatro pseudocomponentes: nitrógeno, dióxido de carbono, metano y pseudocomponentes saturados (hidrocarburos C_2 hasta la fracción pesada). Los parámetros m , σ y ε para N_2 , CO_2 y CH_4 se encuentran disponibles en literatura. Para los hidrocarburos livianos (n-alcenos) se identifican correlaciones en base al peso molecular:

$$m = 0.0253MW + 0.9263 \quad (2-31)$$

$$\sigma = (0.1037MW + 2.7985) \times 10^{-10} / m + 0.9263 \quad (2-32)$$

$$\frac{\varepsilon}{k} = 32.8 \ln(MW) + 80.398 \quad (2-33)$$

Gonzales, D. y colaboradores [34], proponen modelar el contenido de los asfalteno a partir de la fracción SARA. La fase líquida que contiene asfaltenos se divide en tres pseudocomponentes: saturados, aromáticos/resinas y asfaltenos. La caracterización se realiza en la fracción pesada (por ejemplo, C_{30+}) y el cálculo de los parámetros PC-SAFT se obtienen por correlaciones que involucran peso molecular, aromaticidad, aromáticos polinucleares (PNA) y componentes derivados del benceno. Las ecuaciones 3-34 a 3-36 muestran como calcular m , σ y ε para PNA y 2-37 a 2-39 para derivados bencénicos [88]:

$$m = 0.0139MW + 1.2988 \quad (2-34)$$

$$\sigma = (0.0597MW + 4.2015) \times 10^{-10} / m \quad (2-35)$$

$$\frac{\varepsilon}{k} = 119.4 \ln(MW) + 230.21 \quad (2-36)$$

y

$$m = 0.0208MW + 0.9136 \quad (2-37)$$

$$\sigma = (0.0901MW + 3.1847) \times 10^{-10} / m \quad (2-38)$$

$$\frac{\varepsilon}{k} = 40.059 \ln(MW) + 101.18 \quad (2-39)$$

Algunos valores m , σ y ε para asfaltenos tomados de literatura se muestran en la Tabla 3-3 y para el pseudocomponente aromáticos + resinas en la Tabla 3-4.

Tabla 3-3: Parámetros m , σ y ϵ PC-SAFT de diferentes muestras de asfalto.

Asfaltenos	M	σ	ϵ	MW
Muestra 1	29.5	4.3	395	1700
Muestra 2	80	4.05	350.8	4000
Muestra 3	56.06	4.23	349.05	2818.5
Muestra 4	45.09	4.22	349.97	1474.3
Muestra 5	61.53	4.19	334.21	2690.4
Muestra 6	32.78	4.22	350.16	1474
Muestra 7	45.09	4.22	349.97	2183.8
Muestra 8	40	4.2	370	2250
Muestra 9	46	4	350.5	2080
Muestra 10	29.5	4.334	398.4	1900
Muestra 11	37.22	4.493	413.54	1700

Tabla 3-4: Parámetros m , σ y ϵ PC-SAFT de diferentes muestras de Aromáticos + Resina.

Ar + R	m	σ	ϵ	Mw
Muestra 1	6.66	3.786	290.76	256.33
Muestra 2	6.149	3.780	286014	232.38
Muestra 3	5.956	3.931	253.99	198.80
Muestra 4	6.419	3.75	258.98	230
Muestra 5	5.3351	3.7637	323.70	212
Muestra 6	6.54	3.859	291.2	290.1
Muestra 7	6.36	4.00	293.3	256.14
Muestra 8	6.41	3.99	285	253.79

Las ecuaciones de estado no cubica como la CPA, SAFT y PCSAFT, permiten modelar el comportamiento de los asfaltenos inestables a partir de las interacciones moleculares entre asfalto-asfalto y asfalto-hidrocarburos [32–39]. En 2012, Zhang y Pedrosa [40]; muestran las capacidades y ventajas en usar las ecuaciones de estado CPA y PCSAFT en modelos de estabilidad de asfaltenos para crudos vivos. La simulación se realiza a diferentes condiciones de presión y temperatura con parámetros de interacción obtenidos con la energía de asociación de las moléculas [33, 41]. La desventaja principal es el uso de parámetros experimentales de asociación para la molécula de asfalto (número de segmentos, diámetro y energía de asociación) el cual es diferente para cada tipo de molécula asfalto [42–44, 46, 87].

Los modelos termodinámicos robustos proveen soluciones muy próximas a las condiciones reales de los fluidos, si se cuenta con la información necesaria. El uso de ecuaciones de estado no cubicas para el escalamiento en yacimiento se hace una tarea muy difícil de realizar, puesto que la información es escasa y puede involucrar mucho tiempo en

conseguirse. La recomendación para la simulación a escala de yacimiento es el uso de ecuaciones de estado cubicas con parámetros ajustados a partir de datos experimentales, esto permite tener resultados rápidos y confiables.

3.5 Comportamiento de Fases: Líquido – Vapor – Asfalteno.

Se realiza un modelo termodinámico basado en el cálculo del equilibrio de fases liquido-vapor-asfalteno (LVA) y el análisis de estabilidad con ecuaciones de estado cubicas, 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. En el equilibrio se estiman la fracción líquida, vapor y de asfalteno con cambios en presión y temperatura.

3.5.1 Caracterización de la Fracción Pesada y los Asfaltenos en el Fluido.

La fracción pesada es quizás el componente más difícil de caracterizar en el fluido de yacimiento, debido al contenido de compuestos orgánicos y no orgánicos presentes en la mezcla de hidrocarburos. Entre los compuestos orgánicos están las parafinas de alto peso molecular y los asfaltenos, y entre los compuestos no orgánicos se encuentra el agua, ácidos oleicos y fracciones pequeñas de metales pesados.

La fracción plus es la más pesada y corresponde a la agrupación de varios compuestos que llevan el nombre del último hidrocarburo después de la fracción SCN (*Single Carbon Number*) seguido de un (+). Las principales propiedades de la fracción plus como peso molecular, gravedad específica y/o temperatura de ebullición se obtienen en laboratorio a partir de una prueba TBP [90]. Las propiedades críticas y el factor acéntrico se obtienen a partir de correlaciones [91]. Al igual que en la fracción SCN existen numerosas correlaciones para encontrar las propiedades críticas de la fracción pesada entre ellas se encuentran la caracterización de Cavett (1967), Rowe (1978), Standing (1977), Riazi-Daubert (1987), Katz-Firoozabadi-Whitson (1985), William-Teja (1987) [90, 91].

Para manejar la fracción pesada y poder aplicar la ecuación de estado se aplica la siguiente metodología:

- 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 ,..... 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.

Estas correlaciones son expresiones sencillas y permiten caracterizar la fracción pesada [93], para una mejor aproximación se debe contar con datos experimentales que indiquen densidad, volumen y número de carbonos.

Los autores Riazi & Al-sahhaf [94], consideran que a partir de la fracción SARA es posible caracterizar pequeñas muestras de asfaltenos con la siguiente correlación:

$$\theta = \theta_{\infty} - \exp(A - BMW^C) \quad (3-46)$$

Donde θ es una propiedad como T_c y θ_{∞} es un limitante para dicha propiedad. Los parámetros A, B y C estas descritos en la Tabla 3-7 y MW es el peso molar de la fracción más pesada de los saturados.

Tabla 3-5: Constantes de correlación Riazi-Alsahhaf Ecuación 2-46

θ	θ_∞	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
$-\Omega$	0,3	-3,06826	-1,04987	0,20

Los resultados obtenidos están sujetos a correcciones, debido a la imprecisión que suscita el peso molecular de la fracción pesada. Al momento de usar la Ecuación 3-46 es necesario estimar el peso molecular aparente de los asfalteno, ya sea por un balance de masas con la fracción pesada o la caracterización experimental con equipo más avanzado.

3.5.2 Equilibrio de Fases. Líquido y Vapor

El equilibrio de fases se usa para entender el comportamiento de fases fluidas y se relaciona con el equilibrio termodinámico el cual se define como el estado en el que dos o más sustancias no homogéneas sometidas a las mismas condiciones de presión, temperatura y composición no son capaces de experimentar cambios de estado. En condiciones de equilibrio no se observan cambios macroscópicos de transferencia de masa ni de energía de una fase a otra. En un sistema de m componentes el equilibrio entre las fases líquido y vapor se cumple cuando se cumplen las siguientes relaciones:

$$T^V = T^L \quad (3-47)$$

$$P^V = P^L \quad (3-48)$$

$$\mu_1^V = \mu_1^L \quad (3-49)$$

$$\mu_2^V = \mu_2^L$$

...

$$\mu_m^V = \mu_m^L$$

El proceso para encontrar las fracciones líquidas y vapor en equilibrio se le conoce como cálculos flash. Diferentes autores combinan técnicas iterativas para llegar a los puntos de equilibrio, la técnica más común se conoce como solución SSI, Figura 3-18, la cual involucra la solución de fases por el método de Rachford-Rice (Ecuación 3-50) y solución de la ecuación cubica por el método de Newton-Raphson.

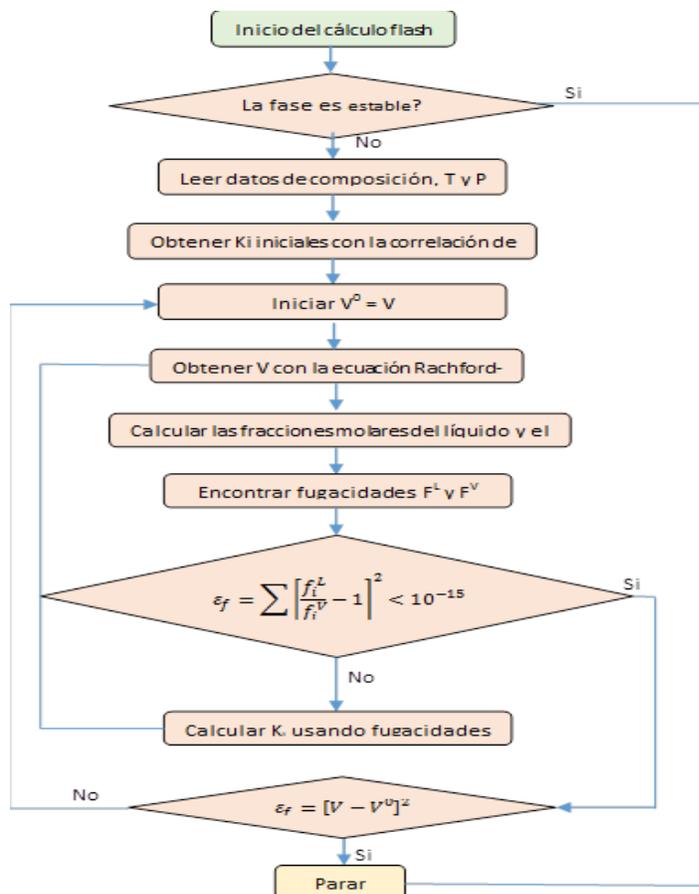


Figura 3-16: Diagrama de Flujo para cálculo flash del sistema SSI. [95]

El método de Rachford-Rice realiza un balance de materiales a partir de las moles totales de la mezcla de componentes. La composición del sistema z_i se distribuye en n_V moles de vapor con composición y_i y n_L moles de líquido con composición x_i

$$x_i = \frac{z_i}{V(K_i - 1) + 1} \quad y_i = \frac{z_i K_i}{V(K_i - 1) + 1} = K_i x_i \quad (3-51)$$

En mezclas de hidrocarburos, los métodos de cálculos flash varían según el tipo de fluido y las condiciones del yacimiento. Michelsen propone evaluar los cálculos flash usando tres parámetros reducidos en tres ecuaciones no lineales sin tener en cuenta el número de componentes de la mezcla. Métodos más recientes involucran el uso de un mayor número de parámetros reducidos e igual número de ecuaciones no lineales [82, 84, 93, 94].

Los cálculos flash en fluidos con presencia de asfaltenos son complicados de realizar puesto que no se conocen el número de fases a priori. El mejor método para discretizar el número de fases consiste en realizar pruebas de estabilidad con base a la minimización

de la energía libre de Gibbs [20]. En la Figura 3-19, se describe el flujo algorítmico para estimar la presencia de fases en una mezcla multicomponente.

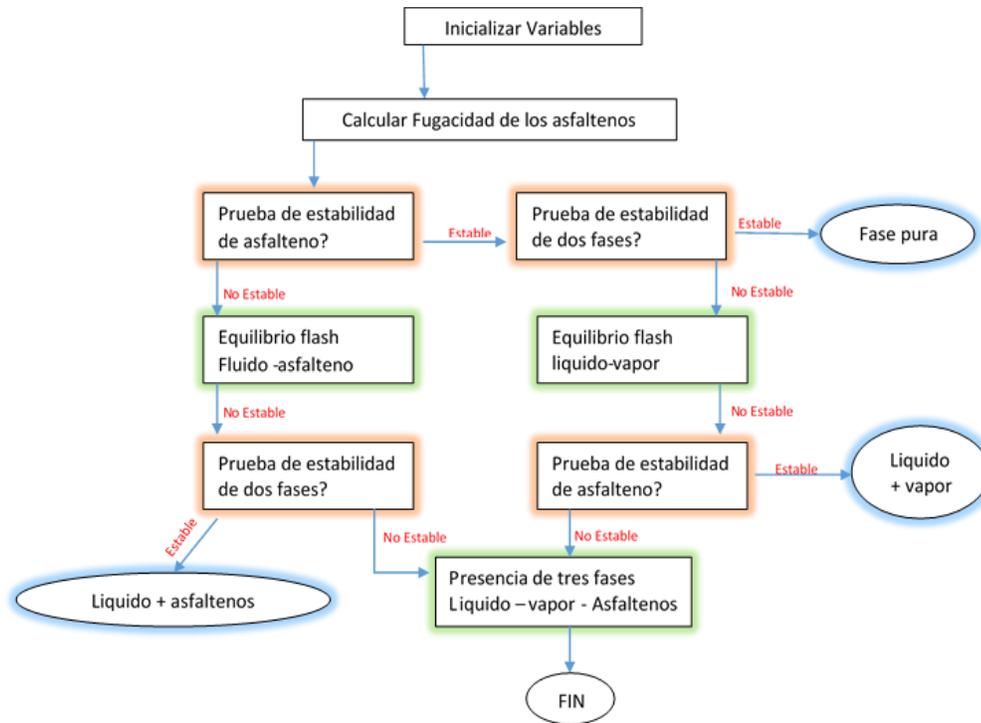


Figura 3-17: Diagrama de flujo para realizar prueba de estabilidad en tres fases líquido- vapor- asfalteno [20].

En la Figura 3-19, la presencia de asfaltenos se muestra solo en la fase líquida. La fase gaseosa no participa en las pruebas de estabilidad entre el líquido y los asfaltenos, sin embargo la formación de líquido condensado puede generar inestabilidad en los asfaltenos. En procesos de inyección de gas, la inestabilidad de asfaltenos se puede acelerar y aumentar el proceso de precipitación debido a la pérdida de solubilidad del fluido.

La prueba de estabilidad de los asfaltenos se obtiene en función de la fugacidad, el volumen molar, el parámetro de solubilidad y la concentración de los asfaltenos en el fluido a condiciones de presión y temperatura del yacimiento. En general, cuando la fugacidad del compuesto más pesado excede a la fugacidad de la fugacidad del asfalteno, la fase pura de asfalteno existe (Ecuación 3-52).

$$\begin{aligned}
 \ln f_{nc\ liq} &\geq \ln f_A && \text{La fase pura asfaltenos existe} \\
 \ln f_{nc\ liq} &< \ln f_A && \text{La fase pura asfaltenos no existe}
 \end{aligned}
 \tag{3-52}$$

3.5.3 Onset de Precipitación con Ecuaciones de Estado.

En muchos modelos el valor de la presión onset resulta complejo de estimar, por lo que se trata de modelar este punto a partir de los parámetros de solubilidad al líquido. Anteriormente se encontraron los puntos de estabilidad de los asfaltenos floculados con relaciones de fugacidad, y puede servir como punto de partida para encontrar la presión onset:

$$\frac{\mu_a - (\mu_a)_{ref}}{RT} = 0 \quad (3-53)$$

Donde μ_a es el potencial químico asociado a la fracción de asfaltenos. Usando el modelo de solubilidad:

$$F_0 = \left[1 - \frac{V_A}{V_L} + \ln \left(\frac{x_A V_A}{V_L} \right) + \frac{V_A}{RT} (\delta_A - \delta_L)^2 \right] = 0 \quad (3-54)$$

- Puesto que volumen de asfalteno es conocido todo el tiempo, se pueden usar las ecuaciones de estado para evaluar δ_L y V_L . El valor del parámetro de solubilidad depende directamente del valor del volumen del líquido por lo que se recurre a un procedimiento iterativo como se describe a continuación: Suponer presión *onset* por encima de la presión de saturación $P_{ons} > P_b$.
- Calcular parámetros a, b, y c de la EOS.
- Encontrar propiedades críticas de las fracciones de los compuestos y los asfaltenos.
- Solucionar EOS a partir de la presión *onset* supuesta y la temperatura del sistema.
- Calcular los volúmenes molares de la fracción líquida
- Encontrar parámetro de solubilidad del líquido y del asfalteno.
- Encontrar fugacidades de la mezcla y de los asfaltenos.
- Encontrar valor F_0 de la Ecuación 3-54.
- Si $F_0 < 0$, los asfaltenos son estables, $P_{os} = P_{os} - \Delta P$, repetir los pasos 2 a 8.
- Si $F_0 > 0$, los asfaltenos son inestables, $P_{os} = P_{os} - \Delta P$, repetir los pasos 2 a 8.
- Si $F_0 < tol$, para el proceso e imprimir presión onset.

Cuando el factor F_0 es mayor que cero los asfaltenos son inestables en el fluido y se encuentran precipitados. Si el Factor F_0 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.

En la Figura 3-20 se muestra un ejemplo del comportamiento de la función Fo con los cambios de presión para un crudo colombiano con presiones onset de 2700, 5650 y 5500 psi obtenidas en el laboratorio a temperaturas de 263, 250 y 200 °F, respectivamente.

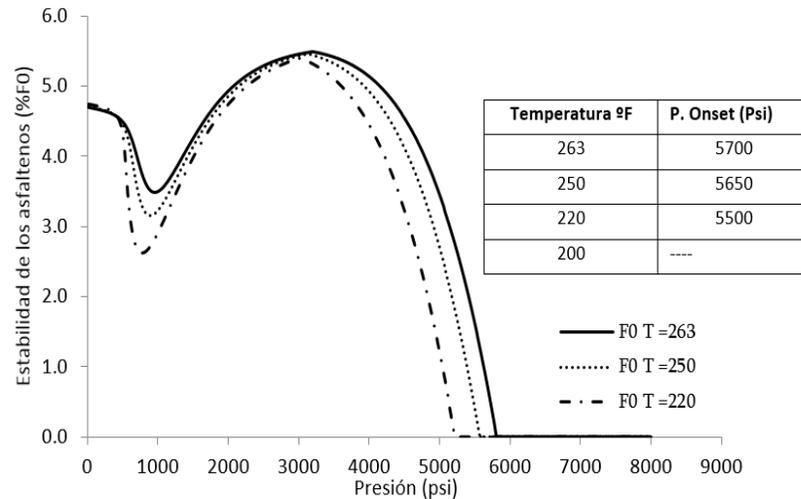


Figura 3-18: Cálculo de la presión *onset* con ecuaciones de estado. [98]

4. Depositación de Asfaltenos en la Formación.

El daño de formación es el fenómeno más indeseable en las operaciones de producción de un yacimiento. La presencia del daño de formación puede incurrir en serios problemas en el aseguramiento de flujo, la productividad disminuye y los costos de mantenimiento aumentan. El daño de formación puede ser causado por varias situaciones adversas en la que se incluyen procesos químicos, físicos, biológicos e interacciones térmicas de los fluidos de yacimiento [95, 96]. El daño de formación por depositación de asfaltenos pueda causar reducción de porosidad, cambios de permeabilidad y cambios de humectabilidad en la formación; cambios en la viscosidad, aumento del peso molecular y taponamiento de líneas de producción son problemas frecuentes en superficie [2, 19, 97–101].

El daño de formación es cuantificado de forma experimental o analítica [100], y se consideran cambios en las propiedades físicas y/o químicas de la roca. En este capítulo se plantean algunas técnicas analíticas para predecir el daño de formación por depositación de asfaltenos empleando técnicas de simulación de yacimientos.

4.1 Daño de Formación por Depositación de Asfaltenos

Evaluar la magnitud del problema por depositación de asfaltenos no es una tarea sencilla. Inicialmente el ingeniero de yacimientos debe identificar la localización de los depósitos de asfaltenos (en la formación y las cercanías del pozo, en equipo de subsuelo y superficie, en tanques de separación y líneas de producción). A seguir debe evaluar las características del fluido y la propiedades físicas de la formación y su relación con la estabilidad de los asfaltenos.

Los métodos para predecir el daño de formación en yacimientos de petróleo se encuentran: factor skin, radio de daño, eficiencia de flujo, variación de la permeabilidad, índice de variación de viscosidad y profundidad de daño.

4.1.1 Factor Skin.

El factor skin es una medida adimensional que relaciona el radio de pozo con daño de formación aparente (o efectivo) y el radio del pozo de acuerdo a parámetros de la región de daño. La Figura 4-1 ilustra las zonas de daño en las cercanías del pozo.

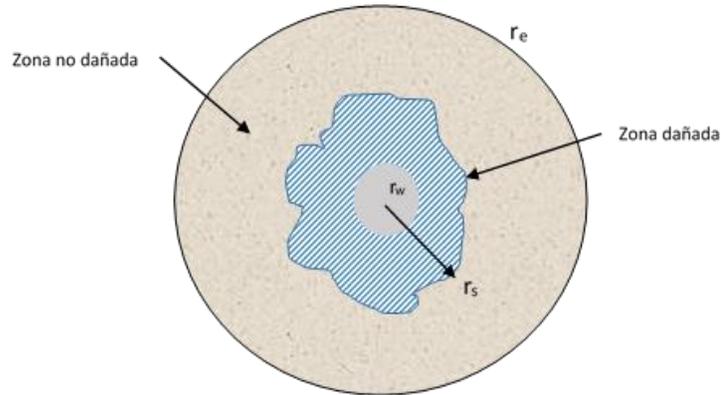


Figura 4-1. Esquema de la zona dañada cercana al pozo [103]

$$(r_w)_{aparente} = e^{-s}(r_w)_{actual} \quad (4-1)$$

En la Ecuación 4-1, s es el factor skin. El factor skin se ajusta al incorporar parámetros de efecto integral a la zona del daño. Pucknell y Clifford [106], consideran que el factor skin total se debe calcular como la suma de los skin de cada tipo de daño entre los que se encuentran: skin por perforación, skin mecánico, skin por efectos geomecánicos, skin por depositación de orgánicos, skin por depositación de partículas finas, skin por depositación de escamas minerales, entre otros.

El índice de variación de permeabilidad (IVP) expresa el cambio de permeabilidad en la zona dañada de formación y se expresa de la siguiente forma:

$$IVP = 1 - \frac{K_d}{K_o} \quad (4-2)$$

De forma similar se puede obtener el índice de variación de viscosidad (IVV) relacionando la viscosidad del fluido de la zona dañada y la viscosidad inicial.

Craft y Hawkins, en 1959; formulan la expresión 4-2 la cual es aceptada en muchas soluciones analíticas debido a su forma simplificada.

$$s = \left(\frac{K_o}{K_d} - 1 \right) \ln \left(\frac{r_d}{r_w} \right) \quad (4-3)$$

Donde K_o y K_d denotan la permeabilidad inicial y la permeabilidad de la zona dañada, respectivamente. En la Ecuación 4-3, si $K_d < K_o$ entonces el factor skin es positivo indicando que existe daño en la formación, en caso contrario; indica que la formación sufre un proceso de estimulación. Los valores del factor skin toman valores entre 1 y 7. Si el factor skin es mayor a 7 entonces la formación tiene un daño grave por reducción en la permeabilidad.

Aplicando la ley de Darcy para fluidos incompresible se puede predecir el radio de daño (RD) por medio de la relación entre la tasa de producción de la zona dañada y la tasa de producción original [107].

$$RD = 1 - \frac{q_d}{q_o} \quad (4-4)$$

Donde q_d y q_o son la tasa de producción de la zona dañada y la tasa de producción inicial, respectivamente.

$$q_o = \frac{2\pi Kh(P_e - P_w)}{\mu B \ln \left(\frac{r_e}{r_w} \right)} \quad (4-5)$$

$$q_o = \frac{2\pi Kh(P_e - P_w)}{\mu B \left[\ln \left(\frac{r_e}{r_d} \right) + \frac{K_o}{K_d} \ln \left(\frac{r_d}{r_w} \right) \right]} \quad (4-6)$$

Reemplazando las ecuaciones 4-5 y 4-6 en la Ecuación 4-4, se obtiene una expresión para el radio de daño.

$$RD = \frac{(K_o/K_d - 1) \ln(r_d/r_w)}{K_o/K_d \ln(r_d/r_w) + \ln(r_d/r_e)} \quad (4-7)$$

Donde r_w y r_d es el radio del pozo y el radio de daño μ es la viscosidad, B es el factor volumétrico de formación, h es el espesor de la formación, P_w y P_e son las presiones en la cara del pozo y el radio de drenaje, respectivamente.

Entonces, al reemplazar la Ecuación 4-3 en la Ecuación 4-7, el radio de daño se reduce a:

$$RD = \frac{s}{s + \ln(r_e/r_w)} \quad (4-8)$$

Como el grado de daño varía en la región cercana al pozo, es apropiado expresar el skin como la suma de skin individuales de segmentos de la formación:

$$s = \sum_{i=1}^N s_i = \sum_{i=1}^N \left(\frac{K_o}{K_{di}} - 1 \right) \ln \left(\frac{r_i}{r_{i-1}} \right) \quad (4-8)$$

N es el número de segmentos considerados en el radio de daño. K_{di} Es la permeabilidad de daño para mecanismo y r_i es el radio de cada segmento como se muestra en la Figura 4-2.

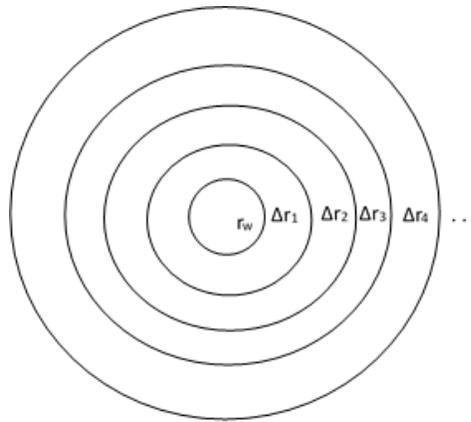


Figura 4-2: Zona de daño de formación como una serie de secciones de daño [103].

La presencia de asfaltenos puede aumentar la viscosidad del fluido creando bloques estacionarios de fluido que hacen resistencia al flujo [1], [19]. Este tipo de problemas se asocian al daño de formación y el radio de daño se encuentra con la siguiente expresión:

$$RD = \frac{((\mu_d B_d / \mu_o B_o) - 1) \ln(r_d / r_w)}{(\mu_d B_d / \mu_o B_o) \ln(r_d / r_w) + \ln(r_d / r_e)} \quad (4-9)$$

El factor skin puede expresarse de forma similar a la Ecuación 4-3.

$$RD = \frac{((\mu_d B_d / \mu_o B_o) - 1) \ln(r_d / r_w)}{(\mu_d B_d / \mu_o B_o) \ln(r_d / r_w) + \ln(r_d / r_e)} \quad (4-9)$$

$$s_{\mu} = \left(\frac{\mu_d B_d}{\mu_o B_o} - 1 \right) \ln \left(\frac{r_d}{r_w} \right) \quad (4-10)$$

Donde μ_d y μ_o son la viscosidades de la zona dañada y la zona no dañada, B_d y B_o los factores volumétricos de la zona dañada y no dañada, respectivamente.

4.1.2 Relaciones de Permeabilidad y Porosidad

La depositación de asfaltenos altera físicamente el espacio en el que se mueve el fluido de formación. A medida que los asfaltenos se depositan en la superficie de la roca taponan las gargantas de poro alterando los valores de porosidad y permeabilidad. El cambio de porosidad por depositación de asfaltenos puede determinarse con la siguiente relación [48]:

$$\phi_p = \phi_0 - \varepsilon_A \quad (4-11)$$

Donde ϕ_p es la porosidad luego de la depositación de asfaltenos, ϕ_0 es la porosidad inicial y ε_A es la fracción volumétrica ocupada por asfaltenos depositados en la roca. Según Gruesbeck and Collins [108] la depositación superficial de partículas en el medio poroso es directamente proporcional a la concentración de partículas suspendidas precipitadas presentes en el fluido, C_A , la porosidad de la formación y la saturación del líquido.

La tasa de depositación de asfaltenos se expresa con la siguiente relación:

$$\frac{\partial \varepsilon_A}{\partial t} = \alpha S_L C_A \phi_0 - \beta \varepsilon_A (\dot{V}_L - \dot{V}_{cr,L}) + \gamma u_L S_L C_A \quad (4-12)$$

El primer término representa la depositación superficial, el segundo término representa el atrapamiento de los asfaltenos depositados cuando la velocidad de la fase fluyente es mayor que la velocidad crítica y es directamente proporcional a la cantidad de asfaltenos depositados. El último término representa el taponamiento de las gargantas de poro, es proporcional a la velocidad del fluido, la saturación del líquido y la concentración de asfaltenos.

El criterio por taponamiento es descrito por Civan [101] en función del diámetro de garganta y el diámetro de los asfaltenos:

$$\gamma = \gamma_i (1 - \sigma \varepsilon_A), \text{ cuando } D_p < D_{gp,cr} \quad (4-13)$$

$$\gamma = 0, \text{ en otro caso}$$

γ_i es el taponamiento instantáneo por el coeficiente de taponamiento por depositación, σ es la constante por el efecto bola de nieve o agregación, D_p es el diámetro promedio de las partículas y $D_{gp,cr}$ el diámetro promedio crítico de la garganta de poro, el cual se asume constante.

Para ajustar los parámetros descritos en la ecuación 4-12 y 4-13, se usa modelos estadísticos de ajuste como Leveberg – Marquart. Se plantean pruebas experimentales para predecir la cantidad depositada de asfaltenos en la superficie de la roca. Para estimar la depositación 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 comportamiento de permeabilidad de la prueba de desplazamiento se ilustra en la Figura 4-3.

Tabla 4-1: Especificaciones generales para las pruebas de desplazamiento [109].

Información	RT2	RT3	RT4-5
Litología	carbonato	carbonato	carbonato
Gravedad API	29	21	21
Asfaltenos (wt%)	13.5	3.75	3.75
Viscosidad (cp)	5	2	2
Porosidad (%)	7	25.4	14.04
Permeabilidad (mD)	1.23	14.19	18
Longitud (cm)	8.87	8.57	8.93
Diámetro (cm)	3.705	3.72	3.81
Tasa de inyección	0.2	0.2	0.2
Temperatura (°C)	54.44	87.78	87.78
Presión de salida (MPa)	0.007	0.06	3.45

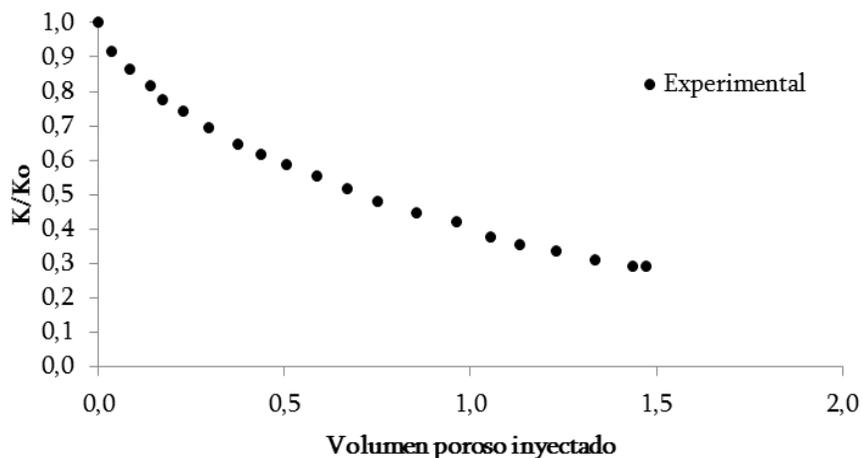


Figura 4-3: Especificaciones generales para las pruebas de desplazamiento [109].

Al usar un modelo de ajuste sobre la Figura 4-2, que incluya un modelo de flujo de fluidos en el núcleo y el modelo de depositación de Wang & Civan [48] descrito en la Ecuación 4-12 se obtienen parámetros de ajuste como los que se muestra en la Tabla 4-2 y la curva ajustada se muestra en la Figura 4-4.

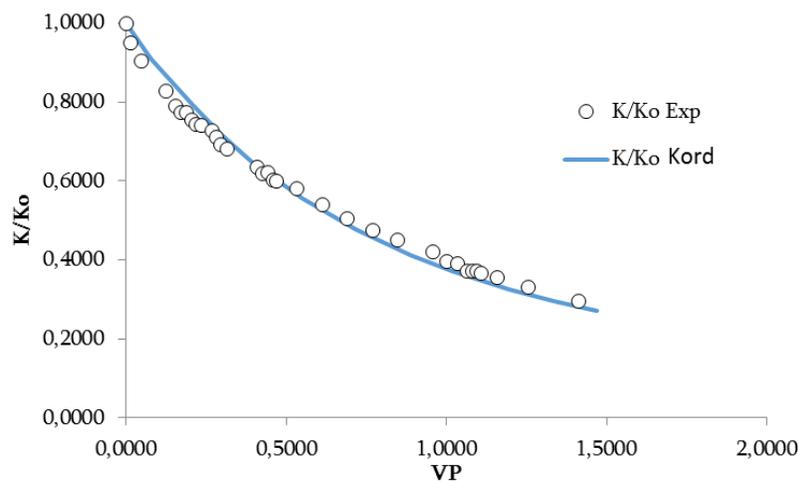


Figura 4-4: Resultados ajuste prueba experimental [108].

Tabla 4-2: Parámetros del modelo de deposición de Wang y Civan ajustados con modelos estadísticos [108].

Parámetro ajustado	RT2	RT3	RT4-5
α	1.95×10^{-4}	9.43×10^{-3}	1.58×10^{-4}
β	8.90×10^{-3}	6.10×10^{-3}	9.80×10^{-4}
γ	0.37	0.0	0.05
σ	6	0.5	0.25
$\nu_{cr,L}$	1.75×10^{-5}	6.51×10^{-4}	1.14×10^{-5}

La concentración de asfaltenos suspendidos precipitados se calcula en función de la fracción de asfaltenos precipitados y la densidad del fluido:

$$C_A = W_{SAL} \frac{\rho_L}{\rho_A} \quad (3-14)$$

Donde W_{SAL} es la fracción de asfaltenos solubles precipitados, ρ_L es la densidad del líquido y ρ_A es la densidad de los asfaltenos.

El cambio de permeabilidad se calcula con la siguiente función [109]:

$$\frac{K}{K_o} = f_p \left(\frac{\phi}{\phi_o} \right)^3 \quad (3-15)$$

Estas relaciones matemáticas solo muestran la discretización de los fenómenos que ocurren en la deposición de asfaltenos. Para realizar una aplicación en campo se debe contar con una metodología de escalamiento y combinar resultados experimentales de laboratorio, ajustes con modelos lineales para núcleos y modelos radiales para el flujo y deposición de asfaltenos en el yacimiento.

4.2 Modelo de Deposición de Asfaltenos.

En nuestros objetivos se incluye plantear y desarrollar un modelo de deposición de asfaltenos en la roca de formación, para encontrar el radio de daño en un pozo productor. Para completar este objetivo se contemplan diferentes modelos de deposición como los descritos por Gruesbeck & Collins [108] los cuales se desarrollan a partir del flujo de partículas en el medio poroso; los modelos de Civan y de Wang [48], los cuales corrigen el modelo de deposición de Collins con ajustes experimentales y parámetros fenomenológicos para la deposición de finos y orgánicos en la roca; el modelo de deposición de Leontaritis *et al.* [1], el cual combina la precipitación de asfaltenos obtenida

con modelos micelares y la simulación de yacimientos; el modelo de Wang y Civan, es un modelo más robusto para el cálculo de la depositación de orgánicos; el modelo de depositación de Kord [110] se aplica a diferentes casos de campo en el que se contemplan nuevas técnicas de ajuste y predicción de la cantidad depositada de asfaltenos. A continuación se describe la formulación matemática y metodológica de escalamiento para estimar el daño de formación con modelos de depositación de asfaltenos.

4.2.1 Formulación del Modelo Físico y Matemático.

El modelo de depositación se desarrolla en dos modelos matemáticos, a saber: el modelo matemático de precipitación de asfaltenos descrito en el Capítulo 2 el cual predice la cantidad de asfaltenos solubles ϕ_0 y la cantidad de asfaltenos precipitados W_{SAL} . Y el modelo matemático para el flujo de fluidos en el yacimiento, el cual asume las siguientes condiciones para el modelamiento:

1. El balance de masas se considera para cuatro componentes:
 - a. Aceite.
 - b. Gas
 - c. Asfaltenos precipitados
 - d. Asfaltenos depositados.
2. La temperatura es constante en la formación productora.
3. La ecuación de difusividad para el flujo radial se usa para encontrar la presión y la velocidad de los fluidos en el yacimiento.
4. Se supone que no existe agua connata.
5. La precipitación de asfaltenos solo afecta la fase líquida.
6. Los efectos gravitacionales se consideran despreciables por flujo horizontal.

En la Figura 4-5 se ilustra el modelo físico de depositación de asfaltenos. Asume que el líquido solo existe en la fase líquida y no se vaporiza. Los asfaltenos depositados pueden interactuar con el líquido y la roca. Si las condiciones de fluido son óptimas, es posible que algunas partículas depositadas sean arrastradas por el fluido y otras sean adsorbidas por la roca.

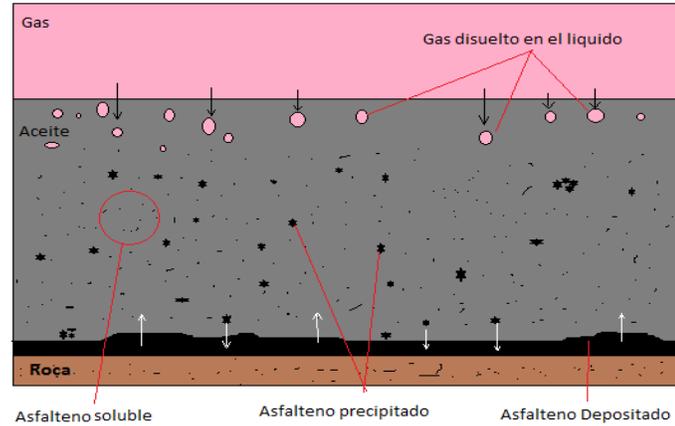


Figura 4-5: Modelo físico de deposición de asfaltenos. Balance entre gas, aceite y asfalteno. Fuente: elaboración propia.

El balance de materiales para la fase gaseosa es:

$$\frac{\partial}{\partial x} (\rho_v u_v + \rho_L u_L w_{g,L}) + \frac{\partial}{\partial t} (\phi S_v \rho_v + \phi S_L \rho_L w_{g,L}) + \phi (S_v \dot{m}_{g,v} + S_L \dot{m}_{g,L}) = 0 \quad (4-16)$$

El primer, segundo y tercer término representan el transporte radial, la acumulación y la producción del pozo.

El balance de materiales para la fase líquida es:

$$\frac{\partial}{\partial x} (\rho_L u_L w_{o,L}) + \frac{\partial}{\partial t} (\phi S_L \rho_L w_{o,L}) + \phi (S_L \dot{m}_{o,L}) = 0 \quad (4-17)$$

Algunos autores consideran [101] consideran que $w_{o,L}$ puede tomar el valor de 1.0, asumiendo que la precipitación de asfaltenos solo existe en la fase líquida.

El balance de materiales para la fase suspendida de asfaltenos es:

$$\frac{\partial}{\partial x} (\rho_L u_L w_{a,L}) + \frac{\partial}{\partial t} (\phi S_L \rho_L w_{a,L} + \epsilon_a \rho_a) + \phi (S_L \dot{m}_{a,L}) = \frac{\partial}{\partial t} \left[\phi S_L D_{a,L} \frac{\partial w_{a,L}}{\partial x} \right] \quad (4-18)$$

En esta ecuación la densidad de los asfaltenos (ρ_a) es constante. El contenido de asfaltenos suspendido se expresa en fracción volumétrica, $\sigma_{a,L}$, luego:

$$\rho_L w_{a,L} = \rho_{a,L} = \rho_a \sigma_{a,L} \quad (4-19)$$

Simplificando:

$$\frac{\partial}{\partial x} (u_L \sigma_{a,L}) + \frac{\partial}{\partial t} (\phi S_L \sigma_{a,L}) + \frac{\partial \varepsilon_a}{\partial t} + \frac{\phi (S_L \dot{m}_{a,L})}{\rho_a} = \frac{\partial}{\partial t} \left[\phi S_L D_{a,L} \frac{\partial \sigma_{a,L}}{\partial x} \right] \quad (4-20)$$

El término de la derecha representa la dispersión de las partículas y se puede despreciar.

Donde S_v y S_L son las saturaciones de la fase gaseosa y la fase líquida respectivamente, ρ_a es la densidad de los asfaltenos, ρ_L es la densidad de la fase líquida, t es tiempo, x es la distancia, u es flujo volumétrico calculado con la Ecuación 4-23, $\sigma_{a,L}$ es la fracción 3volumétrica de asfaltenos precipitados en la fase líquida, $w_{a,L}$ es la fracción másica de asfaltenos, $D_{a,L}$ es el coeficiente de dispersión $\partial \varepsilon_a$ es la fracción de asfaltenos retenidos en el medio poroso y se calcula con la Ecuación 4-12.

Los flujos de masa \dot{m} para el componente c de un espacio poroso de radio Δr en un intervalo de tiempo Δt es

$$(m_{in})_c + (m_{out})_c + s_c = (m_{acum})_c \quad (4-21)$$

Donde c es gas, aceite o asfaltenos. Las Figura 4-5 y 4-6 muestran la interpretación física de la Ecuación 3-21, $(m_{in})_c$ es la suma de las masas que entran del componente c , $(m_{out})_c$ es la suma de masas del componente c que sale del medio poroso, s_c es la suma de masas del componente c que se generan o degradan en el medio poroso; y $(m_{acum})_c$ es la masa total acumulada del componente c causado por compresibilidad del fluido y cambios de saturación en el tiempo. El flujo de masa del componente c o \dot{m}_c puede calcularse con la velocidad del fluido:

$$\dot{m}_c = a_c \rho_c u_c \quad (4-22)$$

Donde a_c es una constante de conversión volumen e igual a 5.614583 en unidades de campo, ρ_c es la densidad del componente c y u_c es el flujo volumétrico el cual se obtiene con la ley de Darcy:

$$u_c = - \frac{kk_{rc}}{\mu_c} \frac{\partial P}{\partial x} \quad (4-23)$$

Donde k es la permeabilidad absoluta del medio poroso, k_{rv} y k_{rL} son las permeabilidades relativas de la fase vapor y la fase líquida respectivamente, μ_L y μ_v las viscosidades de la fase líquida y la fase de asfaltenos. El flujo volumétrico de la Ecuación 4-23 expresa la velocidad del fluido y sus unidades son de caudal sobre área ($\frac{L^3}{L^2t}$).

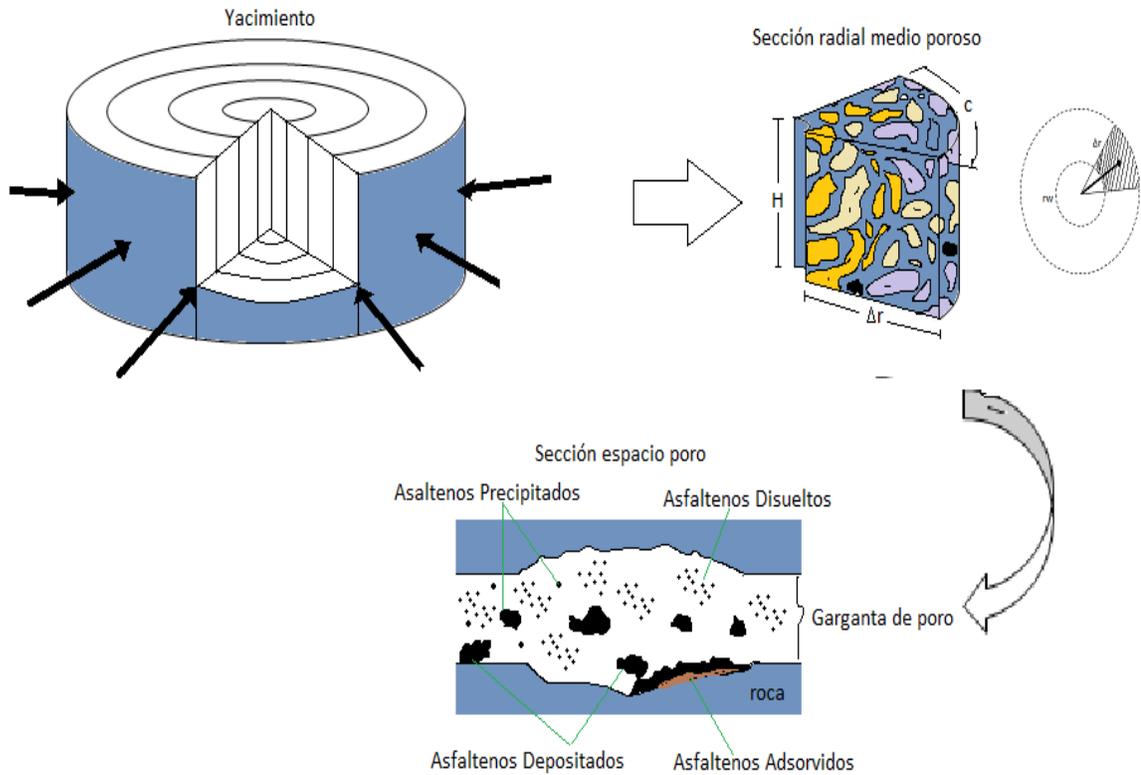


Figura 4-6: Modelo físico de flujo de líquido, gas y asfalteno. Escala y Geometría.

4.2.2 Condiciones de Flujo.

Las condiciones de flujo son los requisitos reales para que exista flujo de gas, líquido y asfaltenos en el yacimiento. Generalmente, se detallan las condiciones en el tiempo inicial, en las fronteras del yacimiento y factores de límites críticos en los que se restringe el flujo y la acumulación para mantener el balance de materiales. Las condiciones iniciales cuando el tiempo es igual a cero se muestran en la Tabla 4-3:

Tabla 4-3: Condiciones iniciales del modelo matemático de deposición.

Condiciones iniciales t = 0	
$E_a = 0$	Cantidad de asfaltenos depositados es cero
$W_{SAL} = \phi_A$	Concentración de asfaltenos solubles es igual a la fracción soluble.
$C_A = 0$	La concentración de asfaltenos solubles precipitados es cero.
$\phi = \phi_o$	El valor de porosidad promedio del yacimiento
$k = k_o$	La permeabilidad inicial es la permeabilidad promedio.

Las condiciones de frontera aplican en el radio externo de yacimiento y en el radio de pozo. En el límite externo de yacimiento, las condiciones de flujo se hacen cero manteniendo el sistema en igualdad de presiones. Cuando la distancia es igual al radio de pozo se deben conocer la tasa de producción o la presión en fondo de pozo (Pwf).

$$\begin{aligned}
 u_i = \frac{q}{A} & \quad \rightarrow r = 0, \quad t > 0 \\
 P = P_e & \quad \rightarrow r = r_e, \quad t > 0
 \end{aligned}
 \tag{4-24}$$

Donde q es el caudal de producción, A es el area de drenaje, P_e es la presión en límite externo del yacimiento, en el tiempo cero es igual a la presión inicial del yacimiento, y r_e es el radio externo del yacimiento.

4.2.3 Algoritmo y Métodos de Solución.

En el numeral 4.2.1 de este capítulo, se desarrollan ecuaciones diferenciales parciales (PDE) de flujo para las fases gas, aceite y asfaltenos en yacimientos anisotrópicos y heterogéneos. Para poder dar solución al modelo se debe expandir las ecuaciones 4-16, 4-17 y 4-20 en diferencias finitas [106–108] en términos de la transmisibilidad para obtener sistemas de ecuaciones algebraicas de solución lineal. En la Figura 4-7 se muestra el procedimiento para llegar al proceso de solución numérica del modelo matemático.

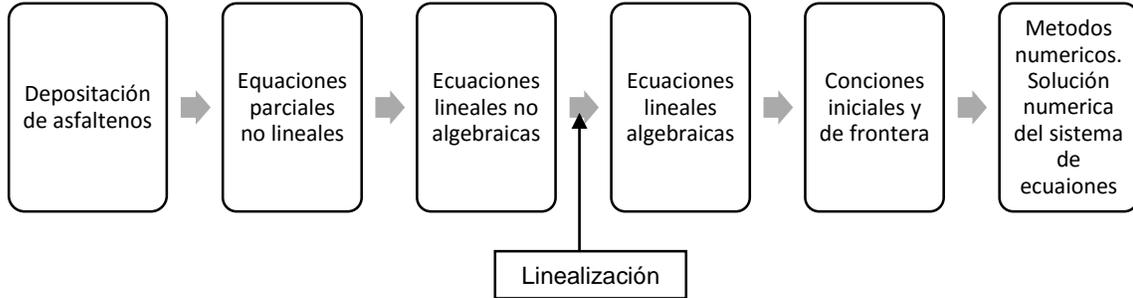


Figura 4-7: Pasos para encontrar la solución numérica de los asfaltenos depositados en yacimiento.

El procedimiento algorítmico para encontrar la solución del modelo de deposición se describe a continuación:

1. Se ingresan los datos iniciales y de yacimiento.
 - a. Datos del yacimiento: porosidad inicial, permeabilidad inicial, presión inicial, radio del pozo, radio externo o de drenaje, caudal de producción, condiciones iniciales de deposición y condiciones de frontera.
 - b. Datos del fluido: composición del líquido y del vapor, fracciones SARA, densidades, masa molecular, factores volumétricos y saturaciones.
 - c. Parámetros de ajuste modelo de deposición con curvas de permeabilidad:
 - i. Parámetro de corrección por deposición superficial estática.
 - ii. Parámetro de corrección por deposición superficial dinámica.
 - iii. Parámetro de corrección por taponamiento de poros.
2. En el tiempo $t + \Delta t$, se supone una presión inicial.
3. Solucionar las ecuaciones 4-16 y 4-17 por formulación matemática del tipo IMPES. Puesto que el sistema obtenido es del tipo lineal, se solucionan con el algoritmo de Thomas para sistemas tridiagonales.
4. Obtener presiones y saturaciones del sistema aceite – gas.
5. Evaluar presión calculada con la presión supuesta. El error absoluto entre la presión calculada y la presión supuesta debe ser en base al 1% de la presión inicial.
6. Encontrar la velocidad del líquido.
7. Evaluar la concentración de asfaltenos precipitados con las nuevas presiones a temperatura y composición constante modelo de solubilidad Capítulo 3.

8. Solucionar la Ecuación 4-12 para encontrar la cantidad depositada de asfaltenos con los parámetros de ajuste de permeabilidad.
9. Encontrar el cambio de porosidad. Ecuación 4-11.
10. Encontrar la permeabilidad. Ecuación 4-15.
11. Encontrar la fracción volumétrica y másica de los asfaltenos disueltos y Precipitados en el fluido. Solución explícita Ecuación 4-20.
12. Evaluar daño y radio de daño. Ecuación 4-3.
13. Calcular las propiedades físicas del líquido. Densidad, viscosidad, gas disuelto.
14. Avanzar en el tiempo usando las nuevas propiedades físicas del fluido y del espacio poroso.
15. Imprimir perfiles de permeabilidad vs. distancia, porosidad vs. distancia, concentración de asfaltenos depositados Vs. distancia, concentración de asfaltenos vs. distancia y factor skin vs. Distancia.

El paso 3 del algoritmo implica usar el método IMPES de solución simultánea para calcular la presión de la fase de gas y petróleo. El objetivo del método IMPES es eliminar la variable saturación del sistema de ecuaciones y poder solucionar las presiones de forma directa o iterada. La segunda fase del método IMPES es encontrar el valor de saturación con la distribución de saturación y la presión capilar.

En el paso 11, la solución del modelo de depositación de asfaltenos usa el sistema de presiones explícitas y concentración de asfaltenos implícita. Se suponen valores de concentración de asfaltenos manteniendo el perfil de presiones obtenidos en el paso 3. Si el intervalo de tiempo es corto es posible emplear técnicas en la que la concentración de asfaltenos es explícita, acelerando los cálculos del programa.

El procedimiento anterior se ilustra en un diagrama de bloques como el que se muestra en la Figura 4-8. Este pseudocódigo de estructura sencilla muestra el procedimiento básico para realizar el modelo computacional. El modelo computacional es la herramienta principal para la simulación de yacimientos, puesto que el uso de una computadora facilita y agiliza los cálculos que se deban realizar.

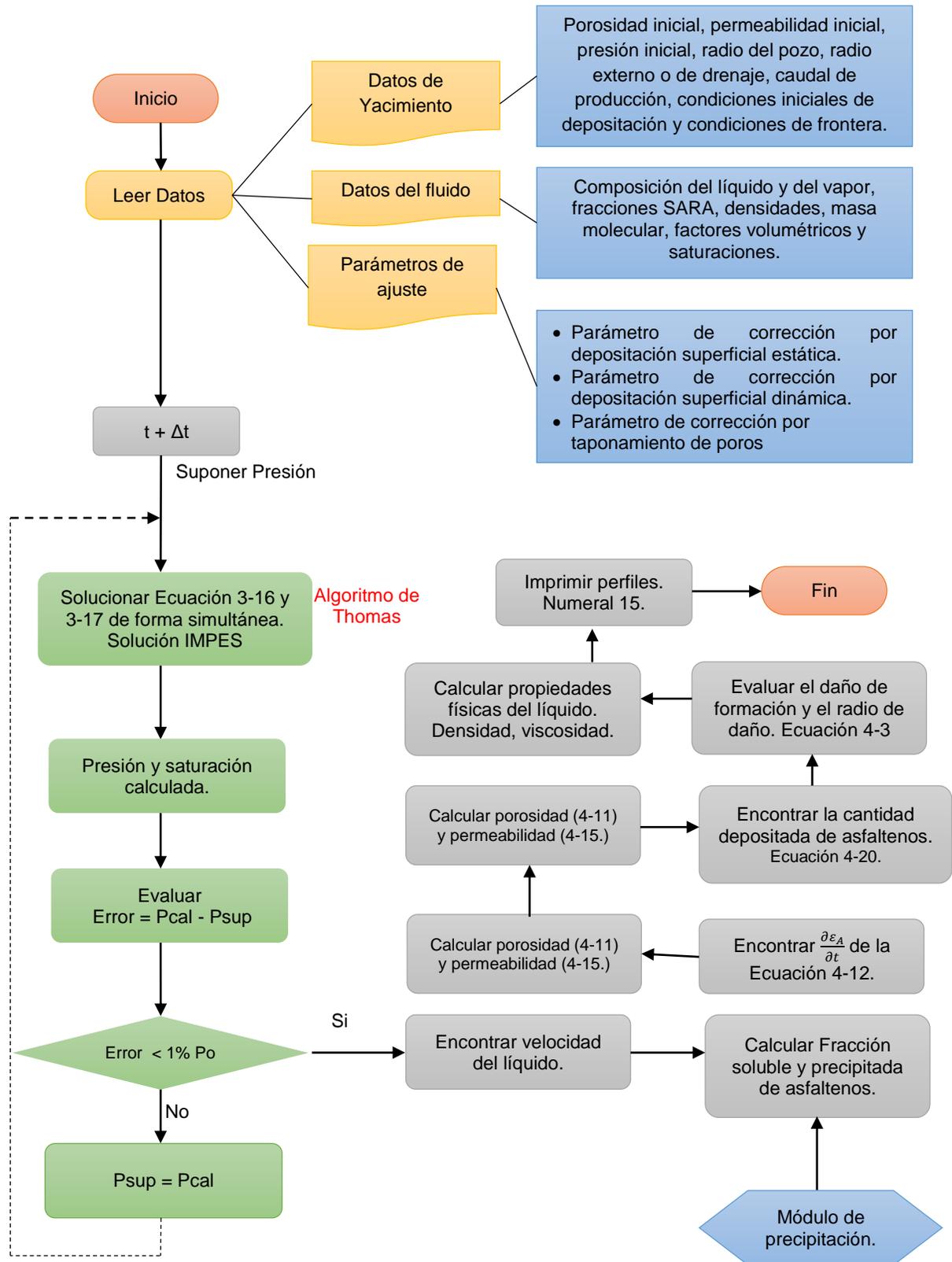


Figura 4-8: Diagrama de flujo para la construcción de perfiles de depositación de asfaltenos con la distancia. Fuente: Elaboración propia.

4.3 Metodología de Escalamiento y Desarrollo del Modelo APS2015.

La simulación del fenómeno de depositación de asfaltenos en el yacimiento requiere que se integren los módulos de depositación experimental, el módulo de precipitación y el módulo de flujo de fluidos. El modelo APS2015 es un software que se desarrolla para integrar las teorías del comportamiento de fases con ecuaciones de estado cubicas y las técnicas de simulación de yacimiento con el fin de predecir el impacto de los asfaltenos precipitados con la distancia y el tiempo. Debido a las múltiples desventajas que se tienen para simular la cantidad de asfaltenos en el yacimiento, se plantea una metodología para el escalamiento del daño a nivel de yacimiento, la cual se describe a continuación:

4.3.1 Metodología de Escalamiento.

El procedimiento multiescala permite escalar datos experimentales o datos ajustados de laboratorio a sistemas radiales de yacimiento con grandes áreas de drenaje, con el objetivo de evaluar el impacto de la depositación de asfaltenos sobre el daño de formación en pozos productores. A medida que se implementa la metodología, se calculan variables como la porosidad, permeabilidad, velocidad del fluido y la concentración de asfaltenos en el líquido y en la roca, las cuales describen comportamientos característicos según la fenomenología de depositación. A continuación se muestra un esquema que describe los pasos de la metodología de escalamiento del daño por depositación de asfaltenos en la formación usando el modelo APS2015.

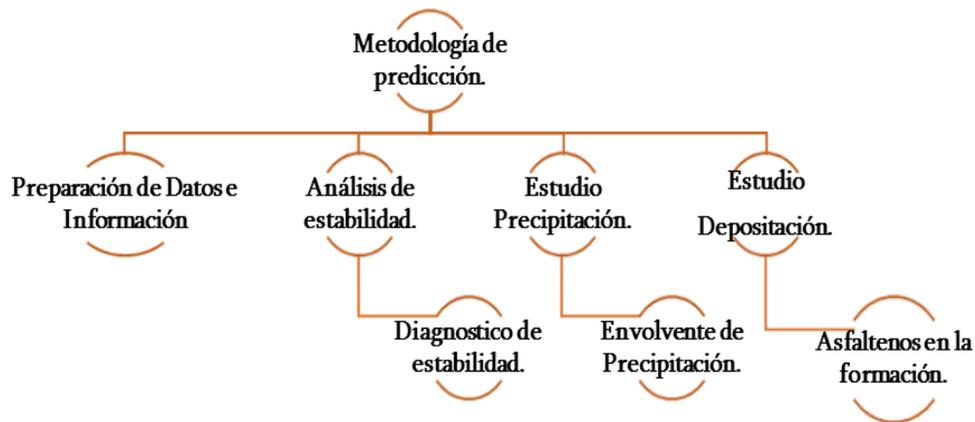


Figura 4-9: Metodología para el diagnóstico del daño de formación por deposición de asfaltenos.
Fuente: Elaboración Propia.

La metodología que se describe en la Figura 4-9 se divide en cuatro partes:

- Preparación de datos e información.
- Análisis de estabilidad.
- Predicción de la cantidad precipitada de asfaltenos.
- Diagnostico modelo de depositación. Evaluación del daño en la formación.

El primer punto de la metodología permite evaluar la información y los datos necesarios para el diagnóstico, el segundo punto realiza el primer diagnóstico por precipitación de asfaltenos en el yacimiento con modelos de predicción estadística y análisis gráfico; el tercer punto encuentra la cantidad máxima de asfaltenos precipitados en el fluido de yacimiento y; por último se calibran y calculan curvas de permeabilidad y de concentración de asfaltenos en el yacimiento para realizar el diagnóstico del daño de formación.

4.3.2 Preparación de Datos e Información.

El primer punto de la metodología es quizás el más importante, puesto que no solo permite filtrar información necesaria para la simulación de yacimientos sino que prevé el comportamiento de los asfaltenos en el yacimiento. Los datos y la información disponible se organizan sobre una matriz, en la que se registren disponibilidad de la información y las características principales del fluido, los asfaltenos y el yacimiento.

Tabla 4-4: Metodología para el diagnóstico del daño de formación. Preparación de datos e información. Fuente: elaboración propia

Campo	Pozo	Formación y profundidad	Asfaltenos (%wt)				Propiedades de los asfaltenos.			Curva K/Ko	Fluido de yacimiento.				Información de yacimiento					Historia de producción		Evaluación			
			S	A	R	A	ρ_A	V_A	onset		P	T	ρ_o	Z_1	K_o	ϕ_o	H	R_e	k_r	Q	P				

La Tabla 4-4 muestra los datos necesarios para realizar el diagnóstico por depositación de asfaltenos. La información se clasifica en diez (10) columnas: campo, pozo, formación y profundidad, asfaltenos, propiedades de los asfaltenos, curvas K/Ko, fluidos de yacimiento, información del yacimiento, historia de producción y evaluación. La descripción de cada columna se muestra a continuación:

- **Campo, pozo, formación y profundidad:** Clasifican el pozo productor según su ubicación geográfica y la formación productora.
- **Asfaltenos:** se contempla el SARA del fluido. La fracción en peso de los saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos.
- **Propiedades de los asfaltenos:** Se clasifican los asfaltenos según su densidad, volumen molar y presión onset. Si no se dispone ninguno de ellos se asume o calcula según características de los asfaltenos en el laboratorio.
- **Curva K/Ko:** Corresponde a la curva de laboratorio permeabilidad vs. volumen inyectado descrito en la Figura 3-3. Si no se tiene se pueden asumir datos de depositación de partículas en pruebas de desplazamiento de tasa crítica.
- **Fluido de yacimiento:** Requerimiento de las características del fluido, entre ellos se encuentran presión, temperatura, densidad, composición de las fases líquido y vapor, gravedad API, y presión de burbuja.
- **Información de yacimiento:** Es la información pertinente a la formación productora. Se deben tener datos de la permeabilidad inicial, porosidad inicial, altura de la formación, radio del pozo, radio externo, saturación inicial del fluido y curvas de permeabilidad relativa aceite – gas.

- **Historia de producción:** La historia de producción puede estar alimentada con datos históricos de tasas de producción del pozo productor o contar con un registro de presiones en el tiempo de producción.
- **Evaluación:** Luego de marcar las casillas con la información disponible, se evalúan si los pozos son óptimos para realizar el diagnóstico o si no cuentan con la información requerida para la simulación. Los pozos candidatos para el diagnóstico muestran el mayor registro de datos.

4.3.3 Análisis de Estabilidad.

El análisis de estabilidad usa herramientas de diagnóstico sencillo de gran uso en la industria de petróleo. Los criterios de estabilidad hacen parte de estas herramientas y hacen parte del análisis de estabilidad. Realizar el análisis de estabilidad requiere del conocimiento del fluido de yacimiento y de los asfaltenos que se producen en superficie. Para este propósito se propone construir una matriz de riesgo o “mapa de riesgo”, el que se evalúen propiedades del fluido y de la formación sobre la depositación de asfaltenos. Una matriz de riesgo típica se muestra en la Figura 4-10.

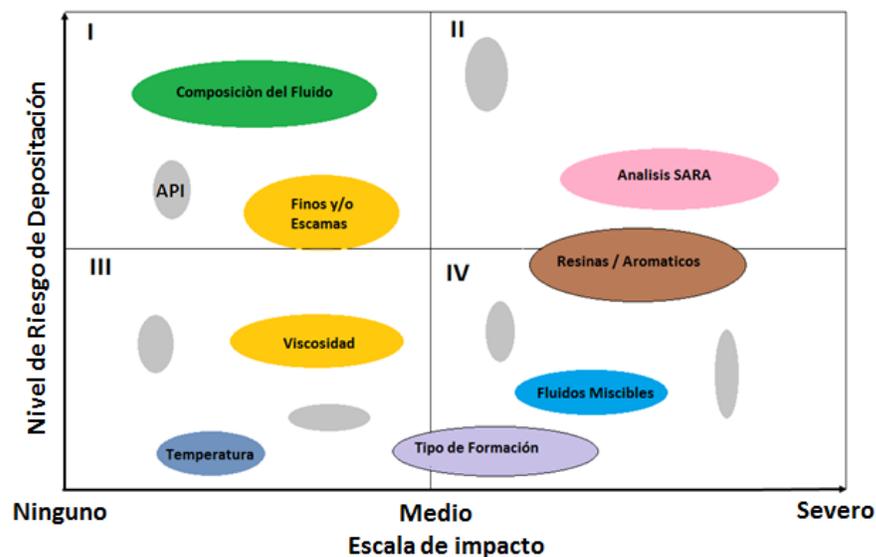


Figura 4-10: Matriz de riesgo para el diagnóstico del daño por asfaltenos. Fuente: elaboración propia.

En cada cuadrante se asigna un grado de riesgo a la depositación de asfaltenos. En el eje X se asigna el grado de impacto por depositación de asfaltenos, el cual puede ser ninguno

o severo si el daño por depositación es importante. Para el diagnóstico, las variables ubicadas en el cuadrante I o II requieren una atención especial puesto que representan altas probabilidades de depositación.

Las variables para construir la matriz de riesgo son:

- Composición del fluido.
- Concentraciones de CO₂, N₂, CH₄ y la fracción pesada.
- Gravedad API. Densidad del fluido.
- Contenido de resinas y aromáticos.
- Presencia de fluidos miscibles por inyección.
- Viscosidad del fluido.
- Temperatura.
- Presencia de parafinas, finos y/o escamas.
- Presión de burbuja.
- Producción de gas.
- Gas disuelto.
- Tipo de formación productora.

La presencia o alteración de estas variables puede ocasionar precipitación de asfaltenos y generar daño a la formación. En el Capítulo 3 se discutieron los efectos que tiene cada una de estas variables en la precipitación y/o depositación de asfaltenos.

Normalmente se calcula el índice de inestabilidad coloidal, el nivel de sub-saturación por el gráfico de Boer, análisis de Stankewicz y el índice de estabilidad cruzada (SCP) (Figura 3-6 a 3-8). Si los datos disponibles cuentan con información SARA con el tiempo, es recomendable realizar un análisis de estabilidad histórico y predecir comportamientos futuros.

En las Figuras 4-11 a 4-19 se muestra el comportamiento del índice de estabilidad con el tiempo para diferentes campos productores en Colombia. La gravedad API y la densidad se resumen en la Tabla 4-5.

Tabla 4-5: Gravedad API, densidad y diferencia entre la presión inicial de yacimiento y la presión de burbuja para diferentes campos productores de petróleo en Colombia

#	Campo	°API	Densidad (g/cc)	$ P_o - P_b $ (psi)
1	Campo BA	34.80	0.6139	880
2	Campo CP	41.00	0.5758	2450
3	Campo CU	35.80	0.6235	932
4	Campo DE	45.30	0.5896	1167
5	Campo LR	37.5 - 43.1	0.6000	2700
6	Campo PS	40.7 - 45.6	0.4700	1200
7	Campo RC	32.8 - 35.3	0.8500	2678
8	Campo CA	9 - 13	0.9822	2899
9	Campo SU	26.5	0.8099	133
10	Campo LI	12.95	0.9576	1595
11	Campo LN	19.80	0.9170	268
12	Campo LO	30.50	0.8734	3105
13	Campo TI	32.00	0.8650	1000
14	Campo YA	20.43	0.9305	291
15	Campo AC	25.82	0.7960	3827
16	Campo AP	30.45	0.8737	1684

En las Figuras A2-1 a A2-4 del anexo 2 se ilustra el incremento del índice de estabilidad coloidal debido a un proceso de estimulación. En el Campo CP, se muestra un incremento del CII de un doscientos por ciento (200%), lo que indica que los asfaltenos son altamente sensibles y de fácil estabilización para formar agregados. Cuando el proceso de estimulación es eficiente, se muestra una disminución del índice de estabilidad coloidal. El índice de estabilidad promedio para los diferentes campos se muestra en la Figura 4-11

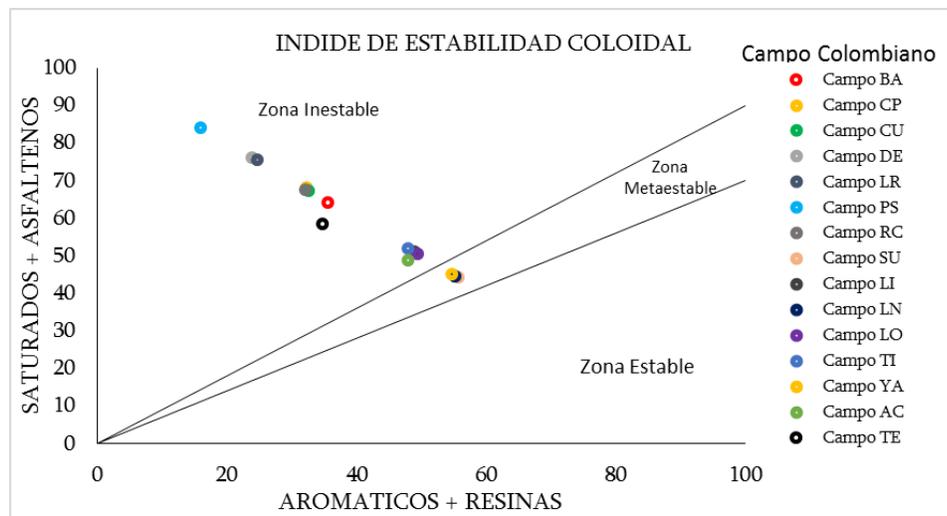


Figura 4-11: Índice de estabilidad coloidal (CII) promedio para diferentes muestras de fluido en campos productores colombianos

La Figura 4-11 muestra el índice de inestabilidad coloidal de los campos productores de la Tabla 4-4. Los campos BA, CP, CU, DE, LR, PS y RC muestran altas probabilidades de precipitación de asfaltenos por altos índices de inestabilidad.

Si evaluamos la fracción de metano (CH₄) y el índice de inestabilidad coloidal en los campos productores se obtendrá un comportamiento como el que muestra la Figura 4-12.

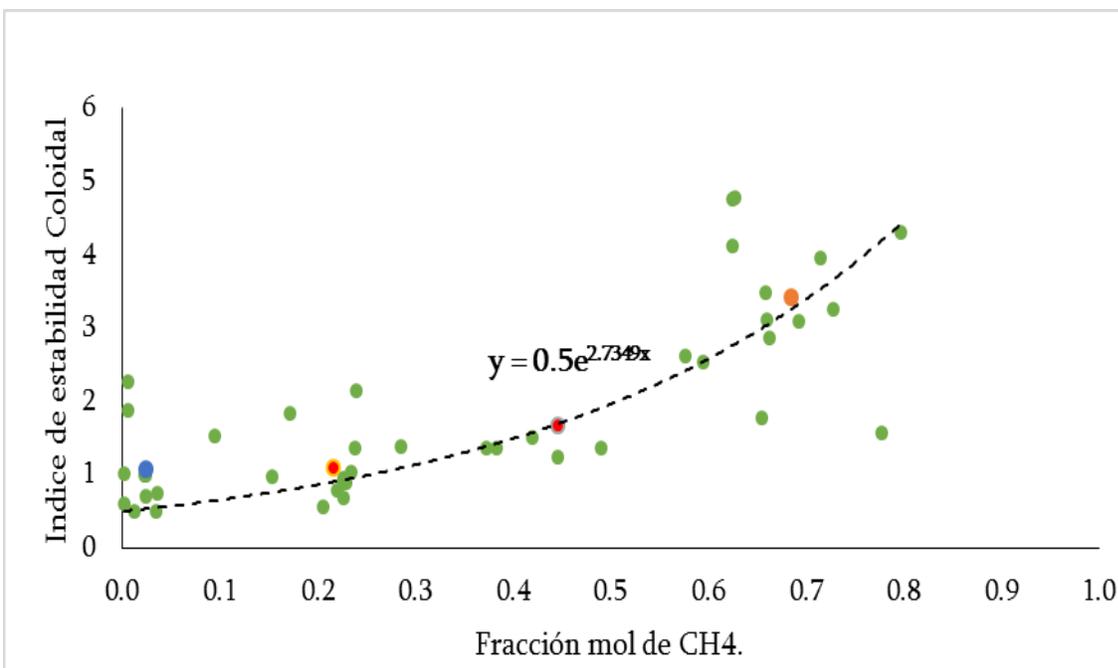


Figura 4-12: Índice de estabilidad coloidal (CII) Vs Concentración de Metano (CH₄) Promedio

La Figura 4-12 muestra que a mayor concentración de metano (CH₄) el índice de inestabilidad es mayor. En la Figura también se ilustra el comportamiento promedio y la ecuación de distribución, la cual se muestra a continuación:

$$CII = 0.5e^{0.02735(\%mol CH_4)} \tag{4-25}$$

La relación 4-25 considera solo la fracción molar del metano e indica que existe una relación directa entre la inestabilidad de los asfaltenos y la concentración de componentes livianos en la fracción de líquido.

El análisis de estabilidad continua con el análisis gráfico de Boer, para ello se debe conocer la presión inicial del yacimiento y la presión de saturación del fluido de interés. En la Tabla

4-4 se muestra el valor de la densidad y el valor que toma la diferencia entre la presión inicial y la presión de burbuja. La Figura 4-13 resume los resultados de estabilidad según el análisis de estabilidad por gráfico de Boer. La Figura muestra que los campos con fluidos de baja densidad tienden a tener mayores problemas de precipitación.

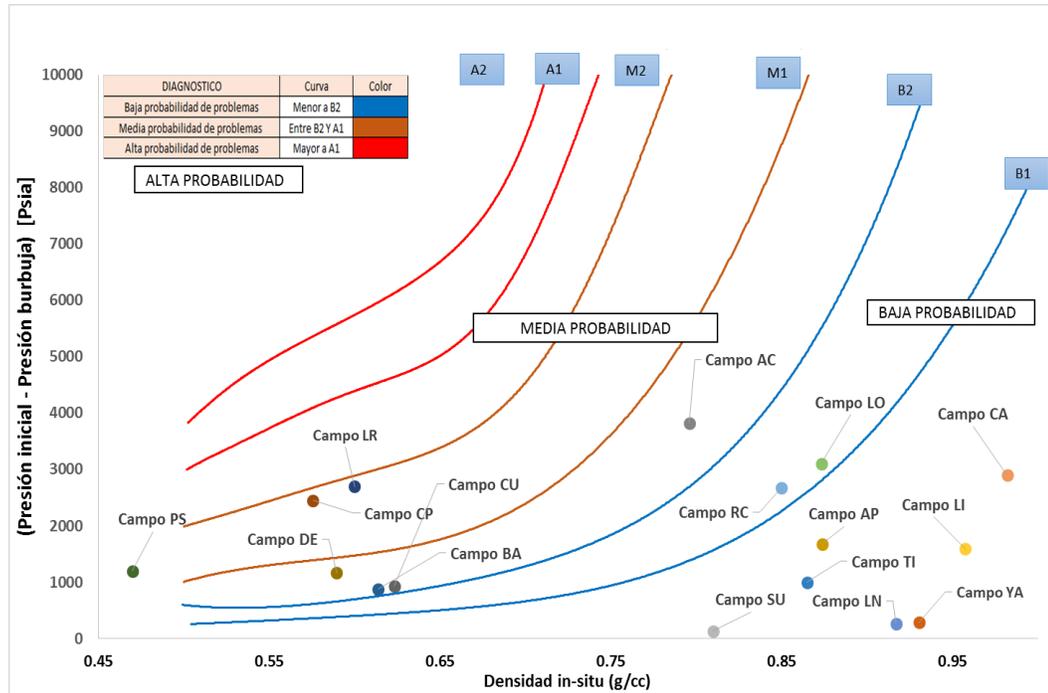


Figura 4-13: Gráfico de Boer para análisis de estabilidad en diferentes campos colombianos.

Para estudiar el nivel de riesgo según el análisis de estabilidad, se diseña una herramienta adicional, APS TEST; cuya ventana de ejecución se muestra en la Figura 4-14. El nivel de riesgo se calcula en una escala de cero (0) a siete (7). Si el nivel de riesgo es cero (0), entonces el campo de estudio no tendrá problemas de precipitación de asfaltenos. Si el nivel de riesgo es siete (7), entonces la probabilidad de tener problemas por precipitación de asfaltenos es muy alta.

El APS TEST usa el lenguaje de programación Visual Basic para Microsoft Excel 2013. La herramienta emplea criterios de análisis con base a los siguientes datos de entrada: composición del fluido (fracción molar), composición SARA, propiedades de la fracción pesada, gravedad API, densidad del fluido, presión de burbuja, presión inicial del

yacimiento, presión y temperatura actual del yacimiento, la relación gas-líquido y presencia de finos y/o escamas.

El análisis de estabilidad compara el comportamiento de cada variable y asigna un valor de riesgo. El valor de riesgo se asigna con base al conocimiento obtenido de recursos literatura, datos experimentales, datos reales de campo, funciones matemáticas para el cálculo de estabilidad discutidos en el Capítulo III.

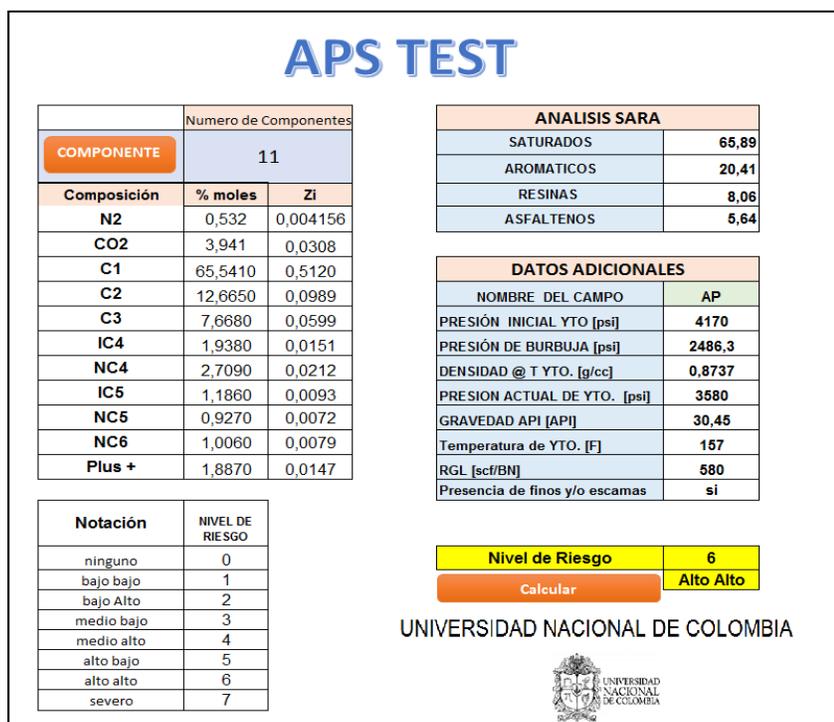


Figura 4-14: Programa APS TEST, para estimar el nivel de riesgo por precipitación de Asfaltenos.
 Fuente: elaboración propia

El nivel de riesgo para los campos de la Tabla 4-4, se resume en la Figura 4-15. Los campos con mayor riesgo de precipitación son los campo BA, CP, CU, LR, PS y RC.

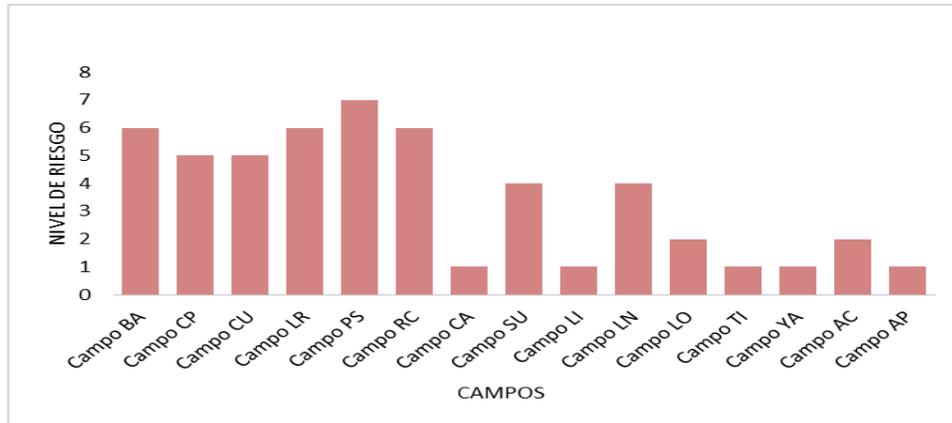


Figura 4-15: Nivel de riesgo por precipitación de asfaltenos APS TEST.

4.3.4 Estudio de Precipitación de Asfaltenos.

La cantidad precipitada de asfaltenos se obtiene de la fracción molar líquida de la mezcla multicomponente calculada en el punto de equilibrio con ecuaciones de estado, como lo muestra el diagrama de flujo de la Figura 4-16. Los cuatro primeros bloques de simulación desarrollan técnicas para evaluar el equilibrio termodinámico entre las fases líquido, vapor y asfaltenos. El primer bloque estima los parámetros de la ecuación Peng- Robinson de la mezcla multicomponente, el segundo bloque realiza pruebas de estabilidad entre las fases, el tercer bloque realiza el equilibrio líquido-vapor y el cuarto desarrolla el equilibrio líquido-asfalteno.

El punto de equilibrio de una mezcla multicomponente se calcula en función de las fugacidades de cada fase, si las fugacidades de la fase líquido, vapor y asfaltenos son iguales entre sí, entonces la mezcla se encuentra en equilibrio termodinámico. Para lograr esta solución se emplean algoritmos de cálculo, que implican la solución de ecuaciones lineales y ajustes a parámetros de ecuaciones de estado. Con este fin se diseña la herramienta APS2015 de simulación para el cálculo del equilibrio líquido-vapor-asfalteno.

La herramienta APS2015 tiene como objetivo evaluar el daño de formación por precipitación y depositación de asfaltenos en un pozo productor. El software APS2015 se construye con subrutinas en serie siguiendo el diagrama de flujo de la Figura 4-16.

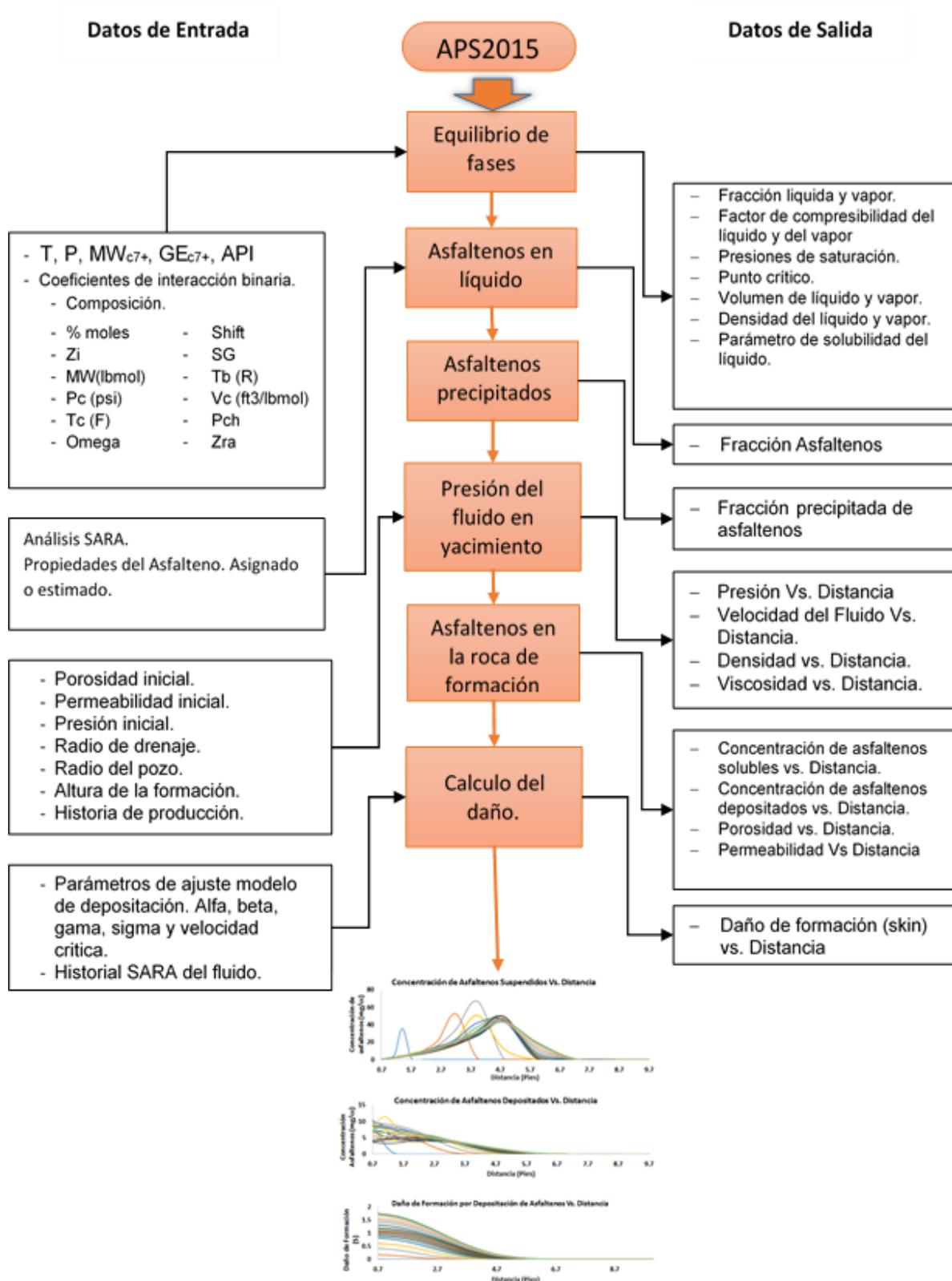


Figura 4-16: Diagrama de Flujo del programa APS2015. Fuente: elaboración propia.

El módulo de precipitación del programa APS2015 opera con el módulo termodinámico y ecuaciones de estado. Los datos de estrada se ilustran en la Figura 4-16.

los datos de entrada para el equilibrio liquido-vapor incluyen: presión, temperatura, peso molecular de la fracción pesada, gravedad específica de la fracción pesada, gravedad API, coeficientes de interacción binaria y propiedades de los fluidos; composición del fluido, fracción molar [z_i], peso molecular [MW], presión crítica [P_c], temperatura crítica [T_c], factor acéntrico [ω, omega], volumen de corrección shift, gravedad específica [SG], temperatura de ebullición [T_b], volumen crítico [V_c], *parachor* [Pch] y factor de compresibilidad de Rackett [Z_{RA}].

La entrada de datos del programa se muestra en la Figura 4-17. Se ilustra la interface gráfica de usuario para el ingreso de datos en el software APS2015. El software está escrito en el lenguaje FORTRAN.

The screenshot shows the main interface of the APS2015 software, titled "APS2015 Diagnostico del Daño por Precipitación y Depositación de Asfaltenos". The interface is divided into several sections:

- MODULO DE PRECIPITACIÓN:**
 - PROPIEDADES CRITICAS:** Includes fields for "Propiedades del fluido" (Location: C:\VAPS DATA\prop_fluid.txt) and "Coeficientes de interacción binaria" (Location: C:\VAPS DATA\coef_int.txt), both with "Open" buttons.
 - PVT:** A table with columns "Units" and "Valor". Values: Presión (Psi, 4350), Temperatura (F, 235).
 - FRACCIÓN PESADA:** A table with columns "Peso Molecular" and "Gravedad específica". Values: 580, 0.9235. Also includes "Tb [F]" with value 1350.
 - SARA:** A table with columns "parametro", "unidades", and "valor". Values: Saturados (%wt, 36.736), Aromaticos (%wt, 47.529), Resinas (%wt, 11.466), Asfaltenos (%wt, 4.269).
 - AJUSTE FRACCIÓN PESADA:** Includes "Parametro" and "Locación" fields. "Pburbuja" is checked with location "C:\pburbuja_presion.txt". "Dens. oil" and "Viscosidad" have "Open" buttons.
 - AJUSTE CRUDO - ASFALTENO:** Radio buttons for "Crudo pesado", "Crudo liviano", and "Black-oil". Includes "Densidad", "Peso Molecular", and "Parametro de Solubilidad" fields.
 - ARCHIVOS DE SALIDA:** "Nombre de la Carpeta de almacenamiento" with value "C:\ Ejemplo 01".
- MODULO DE DEPOSITACIÓN:**
 - HISTORIA DE PRODUCCIÓN:** Includes "Historia de Producción" (Location: C:\VAPS DATA\Historia.txt) and "Historia SARA" (Location: C:\VAPS DATA\Historia_sara.txt), both with "Open" buttons.
 - ajuste parametros modelo de deposición:** A table with columns "parametro", "Valor", and "ajuste parametros modelo de deposición". Values: Permeabilidad Inicial (mD, 18, 1.948E-4), Porosidad Inicial (% , 2, 0.089), Presión inicial (Psi, 4, 0.37), Radio de drenaje (Pies, 352, 6), Altura de la Formación (Pies, 120, 1.75E-5), Radio del pozo (Pies, 0.352), Corrección Historico de Producción (0.98).
 - Equation:**
$$\frac{\partial \epsilon_A}{\partial t} = \alpha S_L C_A \phi_0 - \beta \epsilon_{A0} (V_L - V_{cr,L}) + \gamma u_L S_L C_A$$

$$\gamma = \gamma_i (1 - \sigma \epsilon_A)$$

Buttons for "CLOSE" and "RUN" are located at the bottom right.

Figura 4-17: Interface gráfica principal diseñada para lectura de datos en el programa APS2015. Fuente: Elaboración propia.

En la parte superior izquierda de la Figura 4-17, la sección de “PROPIEDADES CRITICAS” lee en forma de archivo las propiedades del fluido y los coeficientes de interacción binaria y las secciones “PVT” y “FRACCIÓN PESADA” leen directamente de la pantalla valores de presión, temperatura y propiedades físicas de la fracción pesada. La función “AJUSTE

FRACCIÓN PESADA” toma valores experimentales y ajusta las propiedades físicas de la fracción pesada con el modelo de ajuste Levenberg-Marquart.

Los asfaltenos presentes en la fase líquida se calculan en función de los resultados obtenidos del módulo de equilibrio de fases, y con el modelo de solubilidad se halla la fracción soluble de asfaltenos.

El programa APS2015 dispone en su interface gráfica una sección para caracterizar el tipo de asfaltenos presente el fluido (parte inferior izquierda Figura 4-17).

En la sección “SARA” se lee por pantalla los porcentajes en peso de los saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos y en la sección “AJUSTE CRUDO – ASFALTENO” el programa caracteriza a los asfaltenos en tres familias (crudo pesado, black oil o liviano) y asigna los valores de densidad, peso molecular y parámetro de solubilidad según las características del fluido. Si las propiedades del asfalteno se conocen entonces se ingresan en la casilla “ingresar parámetros”. Los valores asignados se obtienen por ajuste de datos históricos y experimentales en muestras de crudo colombianos [81, 96, 109, 110].

4.4 Validación del Modelo de Equilibrio de Fases.

El modelo APS2015 es una herramienta sustentada en el software APDS diseñado y validado con un amplio número de fluidos de petróleo colombiano [98]. Para validar el nuevo modelo según los cálculos de corrección de volumen y solubilidad del dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄) y nitrógeno (N₂) y ajuste se tiene el fluido del pozo A1 del campo YA del cual se realizó una cromatografía de gases en superficie a 55 psi y 80 °F [116].

La Figura 4-18 muestra la composición original del fluido A1, la densidad y el peso molecular de cada componente incluida la fracción pesada.

COMPOSITION OF RESERVOIR FLUID SAMPLE

Component	Mol Percent	Weight Percent	Density, Gm/Cc at 60°F (1)	Molecular Weight (1)
Hydrogen Sulfide	0.00	0.00	0.80064	34.080
Carbon Dioxide	0.46	0.09	0.81720	44.010
Nitrogen	0.49	0.07	0.80860	28.013
Methane	22.90	1.71	0.29970	16.043
Ethane	3.00	0.42	0.35584	30.070
Propane	4.38	0.90	0.50648	44.097
iso-Butane	1.26	0.34	0.56231	58.123
n-Butane	2.89	0.78	0.58343	58.123
iso-Pentane	1.55	0.52	0.62408	72.150
n-Pentane	1.45	0.49	0.63049	72.150
Hexanes	2.91	1.14	0.685	84
Heptanes	2.15	0.96	0.722	96
Octanes	5.30	2.64	0.745	107
Nonanes	4.70	2.65	0.764	121
Decanes	4.15	2.59	0.778	134
Undecanes	3.28	2.25	0.789	147
Dodecanes	2.95	2.22	0.800	161
Tridecanes	3.19	2.60	0.811	175
Tetradecanes	2.79	2.47	0.822	190
Pentadecanes	2.67	2.56	0.832	206
Hexadecanes	1.90	1.97	0.839	222
Heptadecanes	1.94	2.15	0.847	237
Octadecanes	1.89	2.21	0.852	251
Nonadecanes	1.78	2.18	0.857	263
Eicosanes plus	20.02	64.09	0.9915 (2)	686 (2)
	100.00	100.00		
Properties of Heavier Fractions (2)				
Heptanes plus	58.71	93.54	0.9238	342
Undecanes plus	42.41	84.70	0.9455	428
Pentadecanes plus	30.20	75.16	0.9668	534
Eicosanes plus	20.02	64.09	0.9915	686
Sample molecular weight				214.4

Figura 4-18: Composición de la muestra de fluido A1 del campo YA. [116]

El procedimiento continúa con el ajuste de la presión de burbuja, para realizar una simulación estándar. Los datos requeridos se ilustran en la Tabla 4-7.

Tabla 4-6: Requerimiento de datos módulo de precipitación APS2015

	Tipo de simulación		
	minimo	estandar	calibrada
Composición del fluido	X	X	X
Coefficientes de interacción binaria		X	X
Fracción SARA	X	X	X
Presión de burbuja exp.		X	X
Densidad del fluido			X
Gravedad API		X	X
Viscosidad del fluido			X
Parametro de Solubilidad			X
Presión del fluido en yacimiento			X
Temperatura fluido en yacimiento	X	X	X

Los coeficientes de interacción se describen en la Tabla 4-8. Estos se ajustan en función del valor experimental de la presión de burbuja que toma un valor de 1068 psi y la densidad del fluido de 0.8666 g/cc. La temperatura del fluido de yacimiento es de 119° F.

Tabla 4-7: Coeficientes de interacción ajustados con la EOS-PR en el programa APS2015.

Componentes	N2	CO2	C1	C2	C3	IC4	NC4	IC5	NC5	NC6	Plus +
N2	0	0	0.031	0.0515	0.852	0.1	0.0711	0.1	0.1	0.1496	0
CO2	0	0	0.107	0.1322	0.1241	0.14	0.1333	0.14	0.14	0.145	0
C1	0.0311	0.107	0	0.0026	0.014	0.0256	0.0133	-0.0056	0.0236	0.0422	0.0344
C2	0.0515	0.1322	0.003	0	0.0011	-0.0067	0.0096	0.008	0.0078	0.014	0
C3	0.852	0.1241	0.014	0.0011	0	-0.0078	0.0033	0.0111	0.012	0.0267	0
IC4	0.1	0.14	0.026	-0.0067	-0.0078	0	-0.004	0.002	0.024	0.025	0
NC4	0.0711	0.1333	0.013	0.0096	0.0033	-0.004	0	0	0	0	0
IC5	0.1	0.14	-0.006	0.008	0.0111	0.002	0	0	0	0	0
NC5	0.1	0.14	0.024	0.0078	0.012	0.024	0	0	0	0	0
NC6	0.1496	0.145	0.042	0.014	0.0267	0.025	0	0	0	0	0
Plus +	0	0	0.034	0	0	0	0	0	0	0	0

Tabla 4-8: Ajuste de propiedades críticas empleado el programa APS2015.

Parámetro	Valor	Parámetro ajustado	Valor	% (Error) $\frac{ exp - cal }{exp} \cdot 100$
P_c [psi] inicial	240.48	P_c [psi]	210.1019	
T_c [°F] inicial	987.00	T_c [°F]	1037.4898	
ω inicial	0.68078	ω	0.9149	
Pb. exp.	1068	Pb. cal	1060	0.75
ρ_{Líquido exp.}	0.8666	ρ_{Líquido}	0.8320	3.99

Los valores de presión de burbuja y densidad muestran un error relativo de 0.75% y 3.99% respectivamente.

Tabla 4-9: Ajuste de composición del gas de cromatografía.

Componentes	Cromatografía Experimental (%mol)	Simulación (%mol)	Desviación estándar
N2	0.0146	0.0156	0.00070
CO2	0.0189	0.0162	0.00189
C1	0.7773	0.7502	0.01915
C2	0.0766	0.0793	0.00193
C3	0.0685	0.0723	0.00269
IC4	0.0118	0.0117	0.00004
NC4	0.0192	0.0202	0.00070
IC5	0.0052	0.0050	0.00017
NC5	0.0036	0.0035	0.00010
NC6	0.0020	0.0022	0.00017
Plus +	0.0023	0.0237	0.01515

Para realizar mejores ajustes al modelo de ecuación de estado el programa recomienda hacer el ajuste con un número mayor de datos experimentales para garantizar que la simulación tenga un comportamiento similar al real.

La composición obtenida de la cromatografía y la fracción molar del gas a 55 psi y 80 F se muestran en la Tabla 4-10. En la Figura 4-19, la desviación entre los datos experimentales y los datos simulados es menor al dos por ciento (2%).

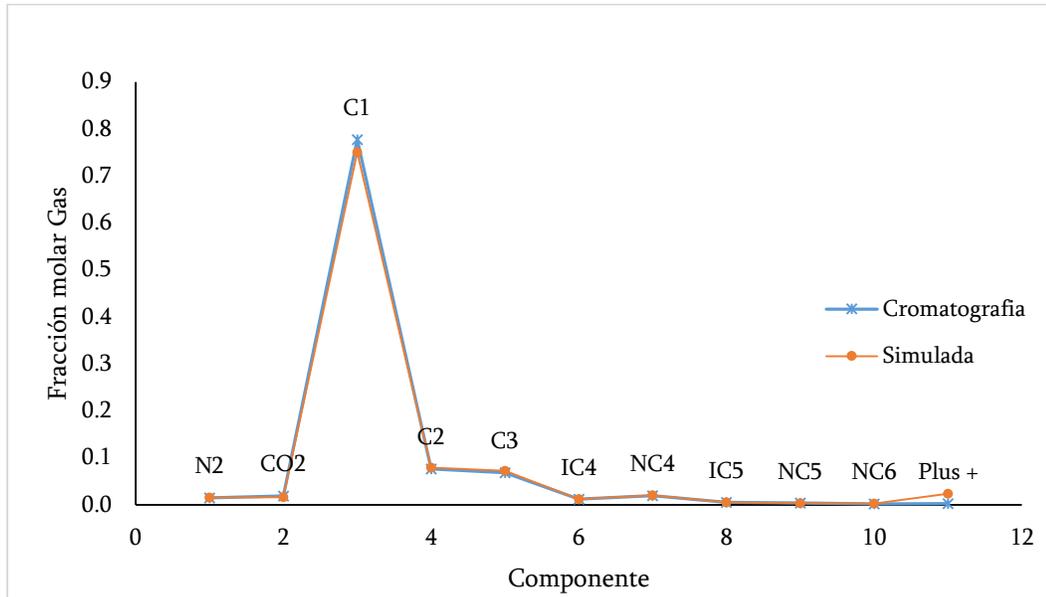


Figura 4-19: Fracción molar cromatografía de gas vs. Fracción molar gas simulada

Este informe contiene los resultados de la simulación de veinticinco (25) diferentes tipos de fluidos colombianos a los que se les conoce la composición, la temperatura y la presión de burbuja (Anexo 3). Los resultados de las simulaciones se realizan con la subrutina de equilibrio de fases y el análisis de estabilidad.

En la Tabla 4-11 se resumen los resultados del cálculo de la presión de saturación para diferentes tipos crudos. El error promedio obtenido es de 2.82 %, el error se incrementa en crudos con baja gravedad API.

Tabla 4-10: Resultados presión de saturación modelo APS (Anexo 3)

Fluido	API	Temperatura (°F)	P. saturación exp. (psi)	P. saturación cal. (psi)	%error
AC-1	21	139	756	750	0,79
AC-2	12,9	170	130	60	53,85
AC-3	28	150	620	620	0,00
AC-4	17,29	210	1590	1570	1,26
AC-5	41	240	4280	4295	-0,35
AC-6	27	218	3561	3565	-0,11
AC-7	20,1	164	1060	1050	0,94
AC-8	36	231	3503	3540	-1,06
AC-9	30,45	252	2486,3	2450	1,46
AC-10	52	214	3945	3967	-0,56
AC-11	24,5	270	1809	1855	-2,54
AC-12	14	205	52	50	3,85
AC-13	15	115	129	125	3,10
AC-14	22,5	136	1952	1945	0,36
AC-15	16	115	1085	1070	1,38
AC-16	12	158	1185	1168	1,43
AC-17	16,8	187	4010	3995	0,37
AC-18	28,9	174	3276	3270	0,18
AC-19	25,6	216	1027	1018	0,88
AC-20	33	237	1689	1680	0,53
AC-21	29,8	263	3415	3420	-0,15
AC-22	38,37	104	630	620	1,59
AC-23	29,8	263	1815	1810	0,28
AC-24	42,8	263	3767	3760	0,19

Los fluidos AC-5, AC-8, AC-10, AC-20 y AC-22 poseen altas concentración de parafinas de bajo peso molecular, las cuales incrementan la gravedad API del fluido. Debido a la solubilidad de estos fluidos es posible la desestabilización de asfaltenos y consecuentemente la precipitación.

La Figura 4-20 muestra que el modelo APS2015 predice las presiones de saturación con un pequeño margen de error, inferior al tres por ciento (3%). Para obtener valores razonables del comportamiento de los fluidos en el yacimiento se debe contar con datos experimentales de la densidad, la viscosidad o la relación gas-liquido.

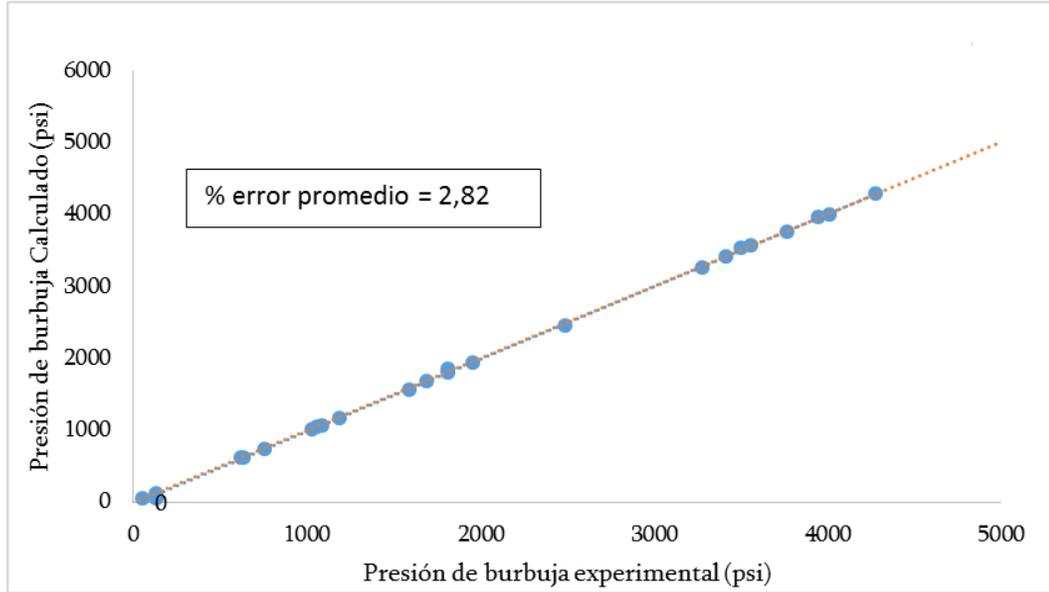


Figura 4-20: Línea de desviación presión de burbuja calculada.

4.5 Validación del Modelo de Precipitación de Asfaltenos.

El modelo de precipitación descrito en el Capítulo dos se valida con datos experimentales obtenidos de la literatura. La validación del modelo permite realizar ajustes al modelo de equilibrio líquido-vapor, al modelo de solubilidad y al cálculo de la fracción precipitada.

El principal requerimiento para el cálculo de la precipitación de asfaltenos en el programa APS2015, es el ajuste de la ecuación de estado. Para el proceso de validación se considera una muestra de fluido (fluido EXP_IR) obtenida de un pozo productor de petróleo ubicado al sur de Iran [117]. Las Tablas 4-12 y 4-13 presentan la composición y propiedades del aceite.

Tabla 4-11: Composición de la muestra de crudo EXP_IR. (117)

Composición	%mol
N2	0.39
CO2	1.74
H2S	0
C1	20.55
C2	7.31
C3	5.34
IC4	1
NC4	3.65
IC5	3.1
NC5	4.75
C6	5.48
C7	3.23
C8	1.32
C9	2.27
C10	2.19
C11	1.81
C12+	35.87

Tabla 4-12: Características de la muestra de crudo EXP_IR (117)

Propiedades	Valor
MW _{C12+}	370
GE _{C2+}	0.9769
API	20.32
T Yto. (°F)	205
PB(psi)	1432
% wt ASF	12.8
GOR	319.04

El proceso de precipitación de asfaltenos se realiza en una celda PVT a tres temperaturas; 205, 176 y 140 F. Los resultados obtenidos por Chalangaran *et al* [117]. Se muestran en la Tabla 4-14.

Para este caso no se consideran los efectos del contenido de CO₂, CH₄ o N₂. Se usa solo el modelo de solubilidad y se calibran las propiedades de la fracción pesada y de los asfaltenos. La fracción pesada (C12+) se ajusta con una presión crítica de 230.6 psi, temperatura crítica igual 1017.9 °F y factor acéntrico de 0.6509. El volumen ajustado para los asfaltenos es aproximadamente de 4.1 *ft*³/*lbmol* y parámetro de solubilidad de 23.8

$Mpa^{1/2}$. Las Tabla 4-14 muestra los resultados obtenidos de la simulación y el error promedio cometido en cada uno de los casos.

Tabla 4-13: Resultados de precipitación de asfaltenos usando el software APS2015. (117)

T = 205 °F			
presión (psi)	Precipitado Exp. (%wt)	Precipitado Sim. (%wt)	% Error
4440	0.81	0.72319	10.717
3000	0.93	1.00686	8.265
1550	1.55	1.52727	1.467
1020	1.08	1.09538	1.424
		Error promedio	5.468
T = 176 °F			
presión (psi)	Precipitado Exp. (%wt)	Precipitado Sim. (%wt)	% Error
4080	0.88	0.912	3.585
3020	1.13	1.225	8.430
1590	1.61	1.660	3.127
1010	1.74	1.643	5.594
520	1.08	0.747	20.860
		Error promedio	8.319
T = 140 °F			
presión (psi)	Precipitado Exp. (%wt)	Precipitado Sim. (%wt)	% Error
4440	0.27	0.301	11.555
2850	0.6	0.637	6.207
1015	0.89	0.861	3.311
520	0.73	0.661	9.449
		Error promedio	7.631

Las gráficas a, b y c de la Figura 4-21 pueden ayudar a encontrar las presiones *onset* por medio de técnicas de extrapolación. En el modelo, la presión *onset* se obtiene cuando la fracción de asfaltenos solubles es cero. El diagrama de presión *onset* se muestra en la Figura 4-21. Se identifican las presiones *onset* por encima de las presiones de burbuja y las presiones *onset* por debajo de las presiones de burbuja.

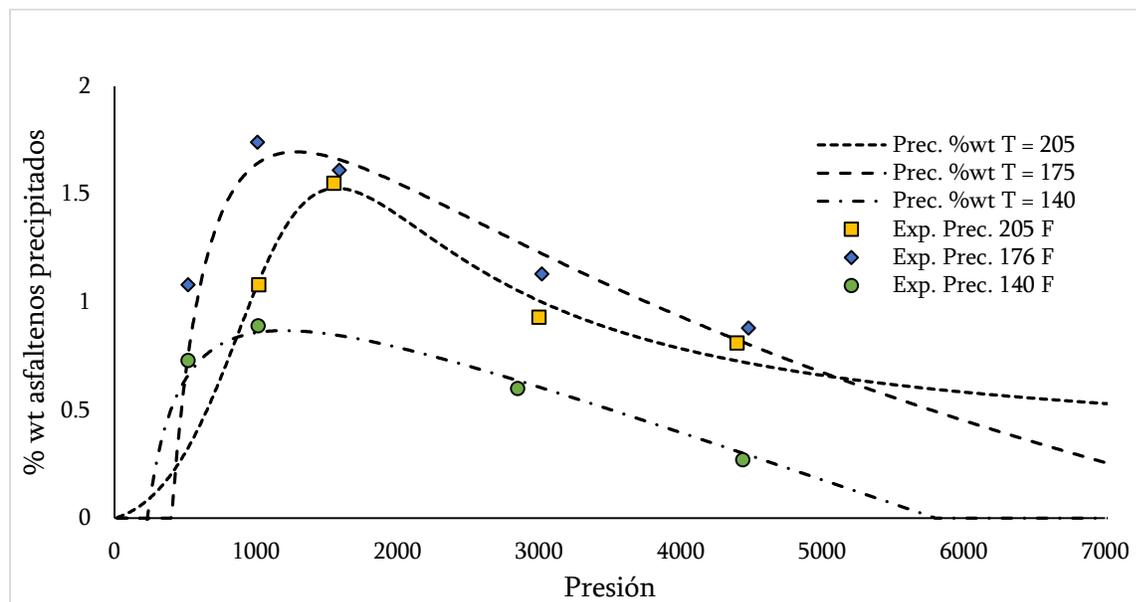


Figura 4-21: Curva de precipitación de asfaltenos a tres temperaturas (T = 205, 175, 140 F) (117).

La Figura 4-22 ilustra la línea de presiones onset por encima y por debajo de la presión de burbuja. A temperaturas mayores de 310 F el crudo no muestra asfaltenos precipitados. En esta simulación, la curva de precipitación de asfaltenos muestra una envolvente abierta hacia la izquierda; esto indica que, a bajas temperaturas hay mayor precipitación de asfaltenos y mayor riesgo por deposición de asfaltenos.

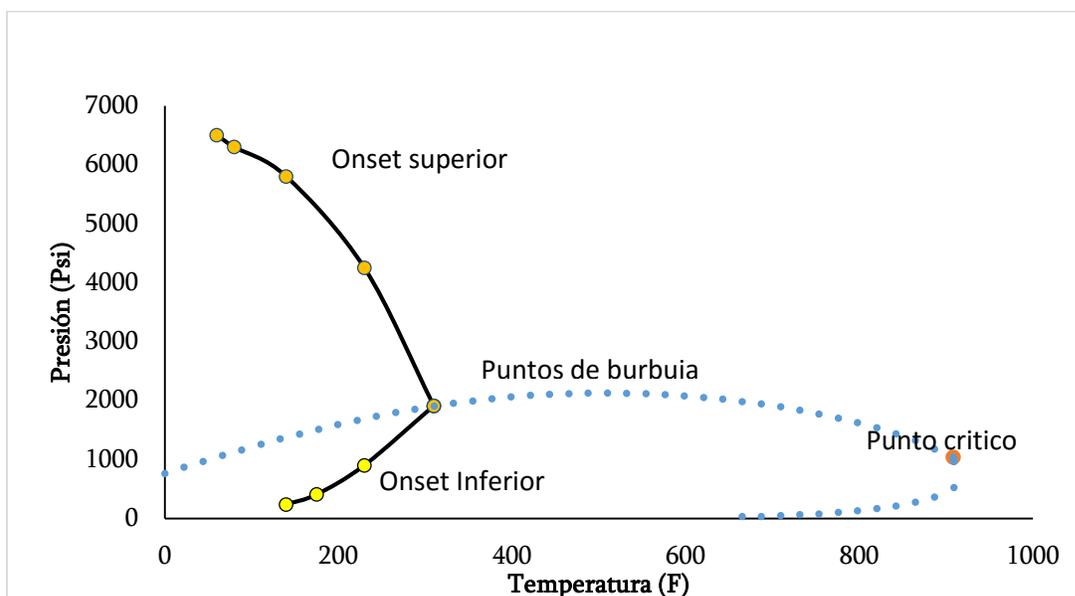


Figura 4-22: Diagrama de fases líquido-vapor –asfaltenos de la muestra de fluido EXP_IR. (117)

En la Figura 4-23 se muestra la línea de presión onset para el fluido A1 del campo YA. En esta ocasión el programa predice un amplio rango de temperaturas en las que puede ocurrir precipitación de asfaltenos. El diagrama presión-temperatura se divide en tres regiones: una región libre de asfaltenos por encima de la línea de presiones *onset*, la región de equilibrio líquido-asfalteno ubicada entre las presiones *onset* y las presiones de saturación; y la región de equilibrio líquido-vapor-asfaltenos la cual se encuentra por debajo de los puntos de burbuja.

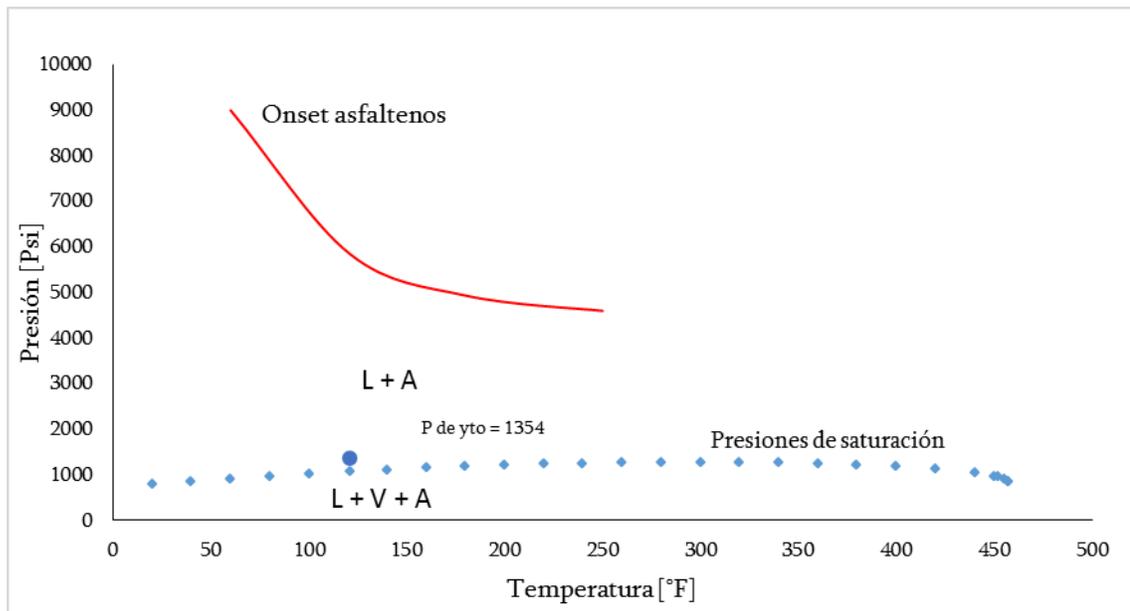


Figura 4-23: Diagrama de fases LVA de la muestra de fluido A1.

Otros resultados del modelo de precipitación se muestran en la Tabla 4-15. Los cálculos de asfaltenos solubles y precipitados se calculan con el modelo de precipitación del software APS2015. En este proyecto se calcula la fracción de asfaltenos solubles y la cantidad de asfaltenos precipitados en porcentaje peso.

Tabla 4-14: Resultados de cantidad precipitada de asfaltenos software APS2015 (Anexo 3)

Fluido	°API	Temperatura (°F)	% Soluble en el punto de burbuja
AC-1	21	139	99
AC-2	12,9	170	0
AC-5	41	240	77
AC-6	27	218	89
AC-7	20,1	164	65
AC-8	36	231	22
AC-9	30,45	252	97
AC-10	52	214	99,9
AC-11	24,5	270	38
AC-12	14	205	77
AC-14	22,5	136	95
AC-15	16	115	75
AC-16	12	158	98
AC-17	16,8	187	25
AC-18	28,9	174	35
AC-19	25,6	216	89
AC-20	33	237	65
AC-21	29,8	263	79
AC-22	38,37	104	45
AC-23	29,8	234	91
AC-24	42,8	225	25

Los crudos con baja gravedad API presentan mayor cantidad de asfaltenos solubles. Los crudos de alta gravedad API como los condensados presentan muy poca o ninguna cantidad de asfaltenos precipitados, debido al volumen de líquido que se forma, la alta temperatura del fluido y la baja concentración de compuestos pesados.

La cantidad precipitada de asfaltenos se presenta como el porcentaje másico de asfaltenos precipitados respecto al total de crudo. Para convertir esta cantidad a ppm (partes por millón), se lleva la cantidad a fracción, y se multiplica por la densidad del líquido, este valor es función de la presión y la temperatura del yacimiento. Los datos de densidad se obtienen de la corrida del simulador APS2015. Por último se convierte los gramos a miligramos para obtener mg/L, que corresponde a ppm.

5. Calibración e Implementación del Modelo: Crudos Colombianos.

La precipitación y depositación de asfaltenos en yacimientos de petróleo es un problema de alto costo técnico y económico. En Colombia, se encuentran veinte y tres (23) cuencas sedimentarias productoras de petróleo con factores de recobro que oscilan entre 13 y 37% [118]. Cuando el daño de formación se incrementa, la producción se reduce y el factor de recobro disminuye. Diagnosticar la magnitud del daño podría traer altos beneficios económicos si se predice con precisión el radio de invasión del daño.

En este capítulo, el modelo de estabilidad, el modelo de precipitación y el modelo de depositación se combinan en una herramienta predictiva para calcular el cambio de porosidad y permeabilidad por depositación de asfaltenos. La herramienta realiza la simulación de yacimientos en coordenadas radiales en una dimensión (1D) y pozos verticales.

5.1 Selección de Pozos para el Diagnostico del daño por Precipitación de Asfaltenos.

La selección de pozos se realiza en campos productores que contengan altos contenidos de metano (CH_4), dióxido de carbono (CO_2) y/o nitrógeno (N_2) y cumplan con el requerimiento de datos necesarios para realizar la predicción (Figura 5-1).

Las propiedades del fluido permiten ajustar la ecuación de estado, y en casos particulares evaluar la composición del fluido en procesos de inyección. Si las propiedades del asfaltano no se conocen, se deben ajustar o suponer según las propiedades del crudo. La curva de permeabilidad permite encontrar los parámetros de ajuste a la ecuación por depositación de asfaltenos (Ecuación 4-12).

Tabla 5-1: Selección de Pozos para diagnóstico del daño por precipitación de asfaltenos

ID	Campo	Pozo	Asfaltenos (%wt)				Propiedades de los asfaltenos.			Curva K/K ₀	Fluido de yacimiento.				Información de yacimiento					Historia de producción		Evaluación	
			S	A	R	A	ρ _A	V _A	onset		P	T	ρ _o	Z ₁	K _o	φ _o	H	R _g	k _r	Q	P		
1	BA	Well1	X	X	X	X				FINOS	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	POSIBLE
2	CP	Well1	X	X	X	X			X	FINOS	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	SI
3	CU	Well1	X	X	X	X			X	FINOS	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	SI
4	DE	Well1	X	X	X	X					X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	POSIBLE
5	LR	Well1	X	X	X	X					X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	POSIBLE
6	PS	Well1	X	X	X	X					X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	POSIBLE
7	RC	Well1	X	X	X	X					X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	POSIBLE
8	CA	Well1	X	X	X	X			X		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	POSIBLE
9	SU	Well1	X	X	X	X			X	FINOS	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	SI
10	LI	Well1	X	X	X	X			X		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	POSIBLE
11	LN	Well1	X	X	X	X			X	FINOS	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	SI
12	LO	Well1	X	X	X	X					X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	POSIBLE
13	TI	Well1	X	X	X	X				FINOS	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	POSIBLE
14	YA	Well1	X	X	X	X				FINOS	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	POSIBLE
15	AC	Well1	X	X	X	X				FINOS	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	POSIBLE
16	AP	Well1	X	X	X	X				FINOS	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	POSIBLE

5.2 Primer Caso de Campo. Fluido con alta Concentración de CO₂. Pozo SU5

El pozo SU5 se encuentra ubicado en la cuenca del Putumayo en la formación Caballos. El fluido de yacimiento del pozo SU5 presenta alta concentración de dióxido de carbono (CO₂) de origen natural. Según el registro PVT de la muestra de fluido e información de campo, existen altas probabilidades de precipitación de asfaltenos.

5.2.1 Generalidades.

La Tabla 4-1 muestra la composición original del fluido de yacimiento. En ella se muestra una concentración de CO₂ superior al 60%. La densidad promedio del fluido es de 0.8947 [g/cc] y la gravedad API del fluido es de 26.5.

Tabla 5-2. Análisis composición de la muestra de fluido SU5. (119)

Componentes	% mol	% peso			
CO ₂	63.63	26.71			
N ₂	0.79	0.21			
C1	2.40	0.36			
C2	0.83	0.24			
C3	1.99	0.84			
IC4	0.50	0.28			
NC4	1.51	0.84			
IC5	0.46	0.31			
NC5	0.70	0.49			
NC6	1.03	0.84			
C7 +	26.16	68.88			
			Densidad @ 60 F [g/cc]	° API	MW
			0.8947	26.5	276

Tabla 5-3: Análisis SARA de la muestra de fluido SU5. (119)

	SATURADOS	AROMATICOS	RESINAS	ASFALTENOS
SUC5	41.9	33.9	23.1	1.1

La presión de burbuja del fluido es de 3561 psi y la densidad en el punto de burbuja es de 0.8099 g/cc. La envolvente de presión temperatura se muestra en la Figura 5-1.

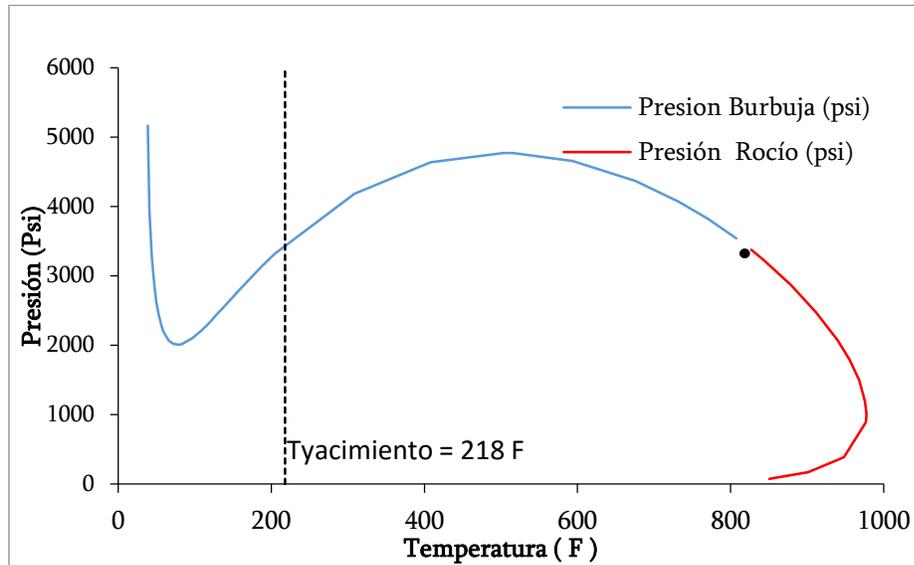


Figura 5-1: Diagrama P-T fluido de yacimiento SU5

El factor de compresibilidad experimental y calculado se muestra en la Figura 5-2. El error promedio es de 6.5%, especialmente cuando se acerca a la presión de burbuja. Esta validación de los resultados permite tener una ecuación de estado ajustada para el fluido SU5.

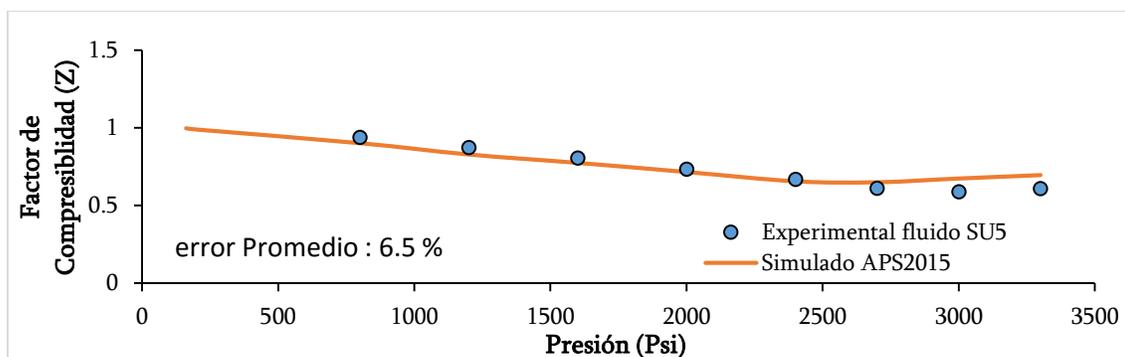


Figura 5-2. Factor de compresibilidad Experimental y calculada con APS2015.

Una vez simulado el comportamiento del fluido de yacimiento y validada su ecuación de estado, se procede a ejecutar el análisis de estabilidad y la predicción de la cantidad de asfaltenos precipitada.

5.2.2 Análisis de Estabilidad.

En este numeral se aplican los estudios de estabilidad para el fluido del campo SU5. Los gráfico de Boer, índice de inestabilidad coloidal, gráfico de Stankewickz y análisis de estabilidad cruzada se muestran en la Figura 5-3.

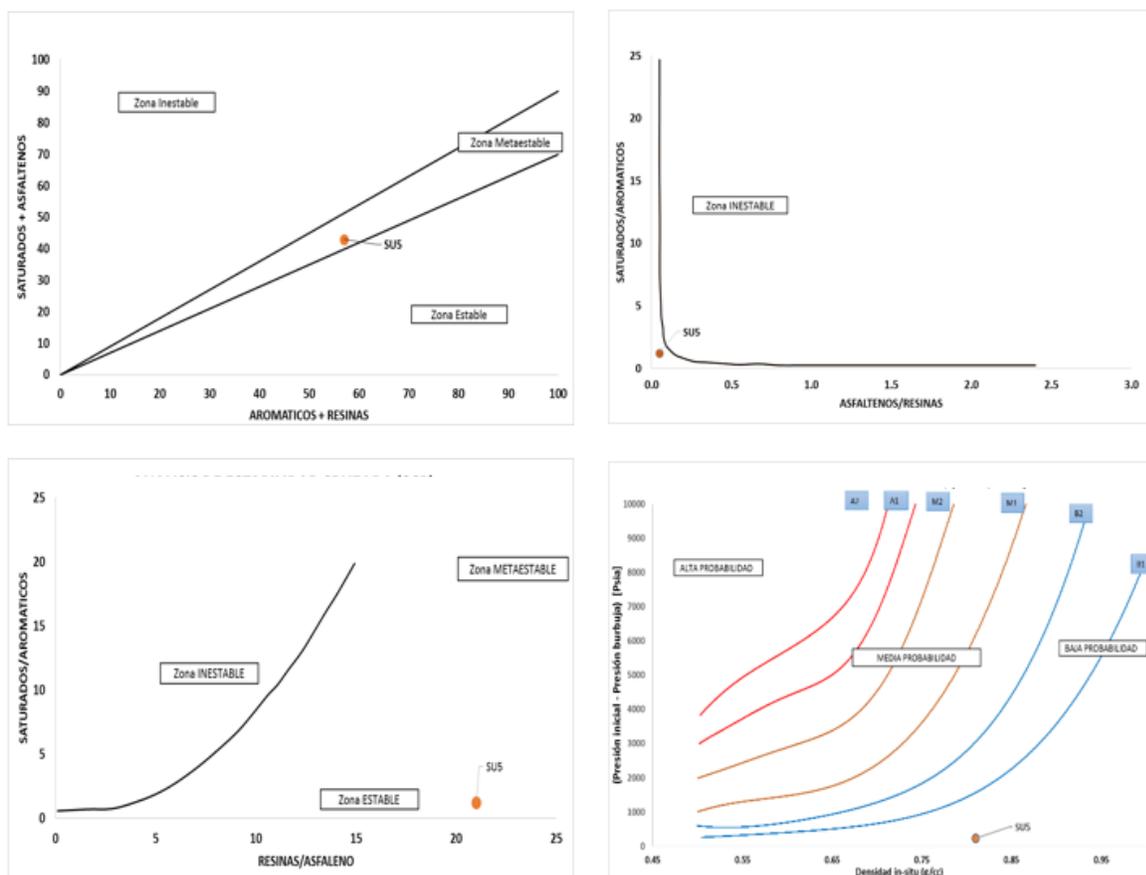


Figura 5-3: Análisis de estabilidad de los asfaltenos en el fluido SU5.

El índice de estabilidad coloidal muestra una que el contenido de asfaltenos puede ocasionar problemas de precipitación. El análisis de estabilidad de Stankewicz, el análisis de estabilidad cruzada y el análisis de Boer no muestran inestabilidad de asfaltenos. Esto puede generar dudas al momento de tomar decisiones para aplicar tratamiento y control de los asfaltenos en el yacimiento. El contenido de CO₂ no pertenece a la familia de las

parafinas por lo que los estudios de estabilidad en base al análisis SARA pueden ser imprecisos. El análisis SARA se realiza al fluido libre gas, es decir sobre el crudo muerto. En estos casos la concentración de CO₂ es muy baja o ninguna. La Figura 5-4 muestra el índice de inestabilidad coloidal con el tiempo. Si los valores de CII se encuentran por encima de 0.7, los asfaltenos se encuentran en una fase metaestable o inestable.

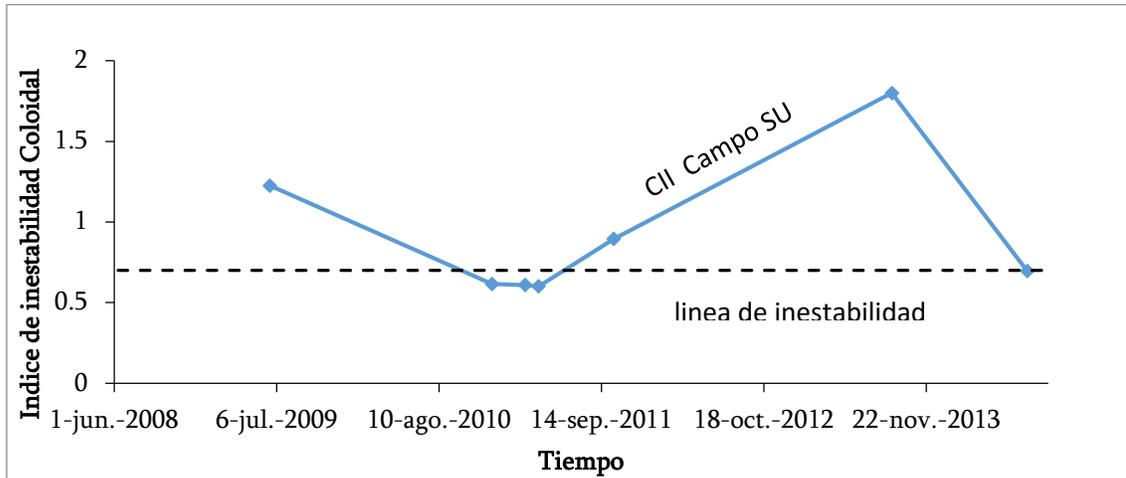


Figura 5-4: Índice de inestabilidad coloidal con el tiempo. Campo SU.

La herramienta APS TEST, muestra que el nivel de riesgo cambia de bajo a medio debido a la concentración de CO₂ lo que afecta a la precipitación de asfaltenos.

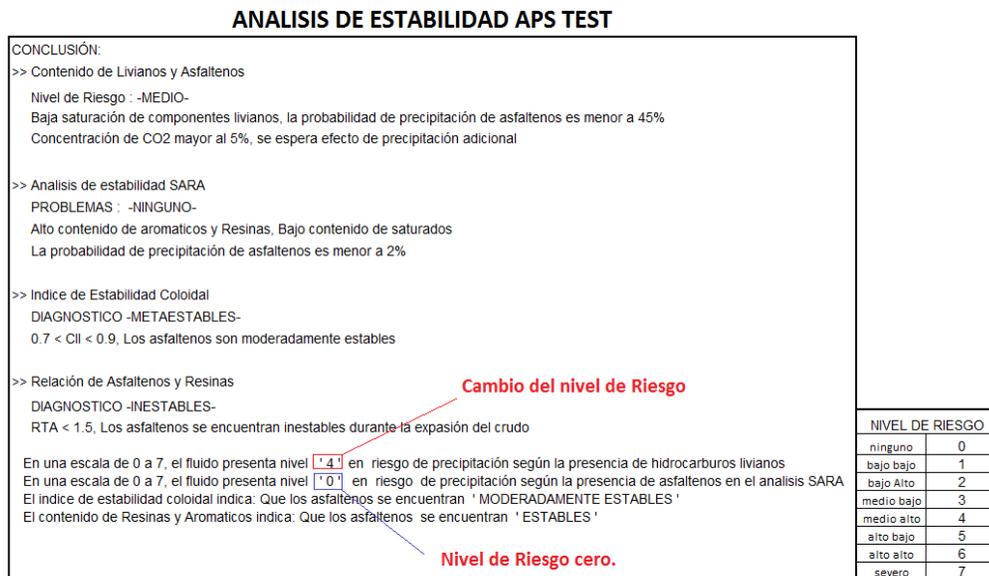


Figura 5-5: Resultados APSTEST. Análisis de estabilidad de asfaltenos fluido SU5.

5.2.3 Precipitación de Asfaltenos.

Una de las variables sensibles en el modelo de precipitación de asfaltenos es el parámetro de solubilidad del líquido. Una vez realizada la corrección por alto contenido de CO₂, se realizan nuevos cálculos para obtener la fracción de asfaltenos solubles. El parámetro de solubilidad del líquido SU5 se muestra en la Figura 5-6. Cuando se realiza la corrección por presencia de dióxido de carbono, el parámetro de solubilidad se reduce un 25% del valor original, el cual es calculado con la ecuación de estado Peng-Robinson.

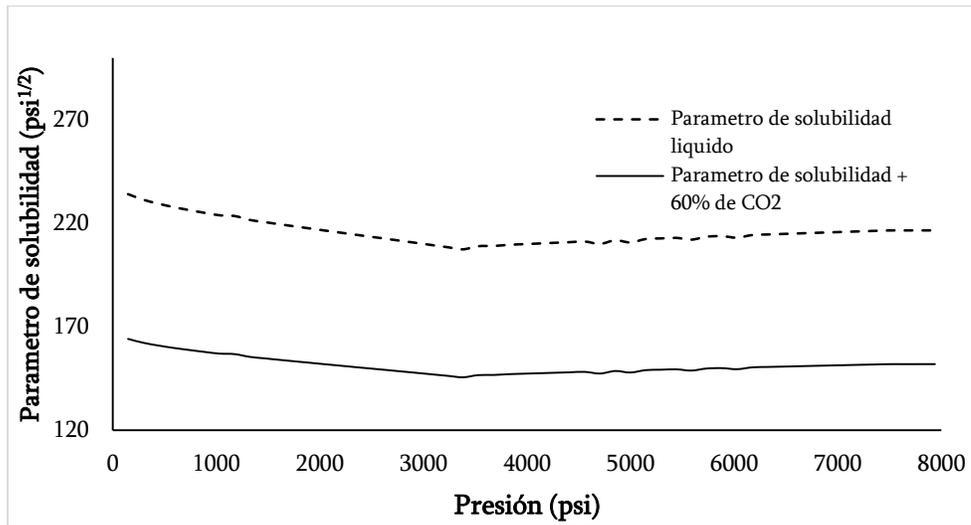


Figura 5-6: Parámetro de solubilidad del líquido + parámetro de solubilidad corregido con 60% de CO₂.

El modelo de solubilidad descrito en la Ecuación 3-18 depende del término de solubilidad del fluido:

$$Solubilidad = \frac{V_A^L}{RT} (\delta_A - \delta_m)^2 \quad (5-1)$$

La Ecuación 5-1 describe el cambio de solubilidad de los asfaltenos en el líquido. Si el parámetro de solubilidad de los asfaltenos se mantiene constante, entonces la variación de solubilidad depende de la composición del fluido. La fracción soluble de asfaltenos se muestra en la Figura 5-7. La alta concentración de CO₂ cambia el valor del parámetro de solubilidad del líquido, y como consecuencia la fracción soluble de asfaltenos cambia.

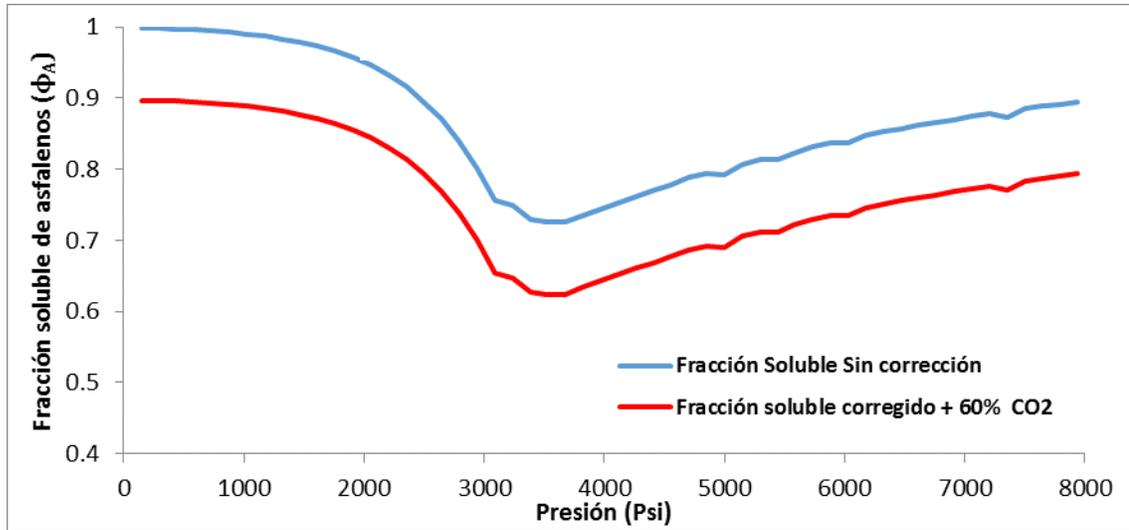


Figura 5-7: Fracción soluble de asfaltenos Campo SU5. Corrección presencia de CO₂

La fracción másica de asfaltenos se obtiene con la Ecuación 3-21. El comportamiento con la presión se muestra en la Figura 5-8. La cantidad precipitada se estima con base al porcentaje peso de los asfaltenos en el contenido SARA y la densidad del fluido a temperatura de yacimiento.

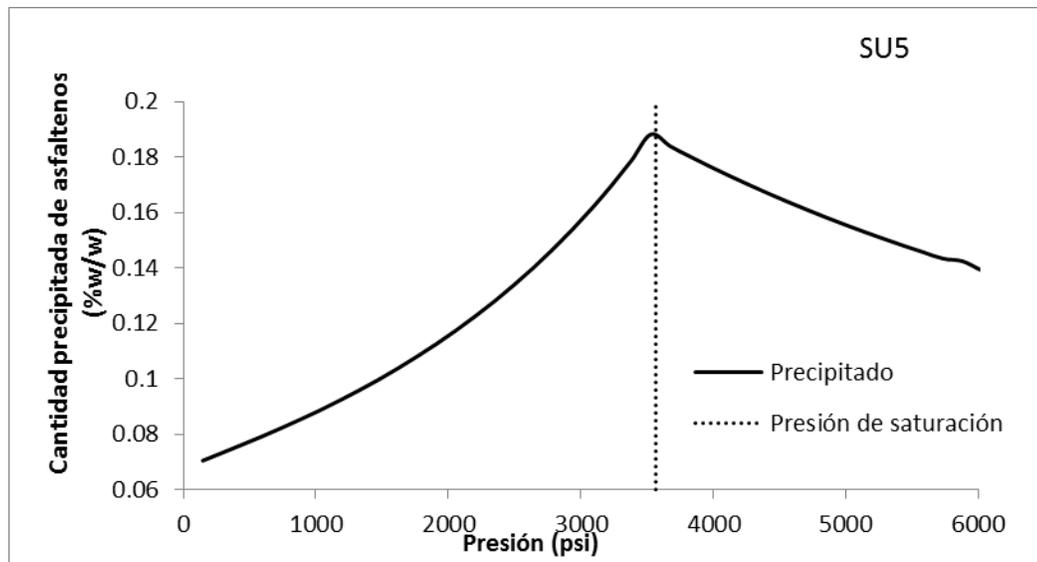


Figura 5-8: Fracción precipitada de asfaltenos Campo SU5.

5.2.4 Depositación de Asfaltenos.

El comportamiento de los asfaltenos en el yacimiento se obtiene en función de la distancia. Los resultados del modelo de solubilidad y precipitación de asfaltenos alimentan al modelo de depositación de asfaltenos, y se predice la concentración de asfaltenos en la fase líquida y la concentración de los asfaltenos depositados en la roca. Las Figura 5-9 y 5-10 muestra el comportamiento de los asfaltenos en el líquido y la roca.

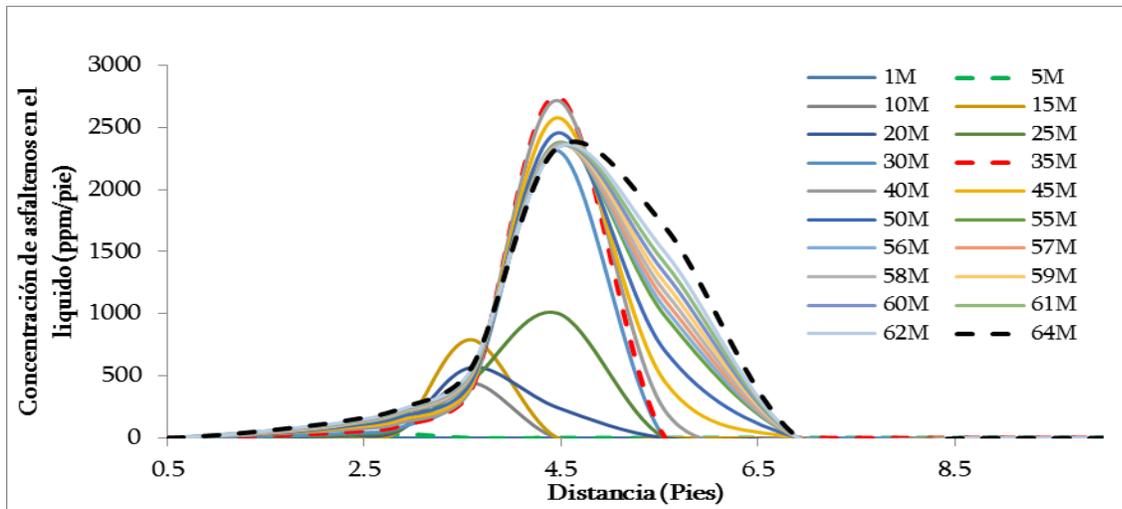


Figura 5-9: Concentración de asfaltenos en el líquido. Campo SU5

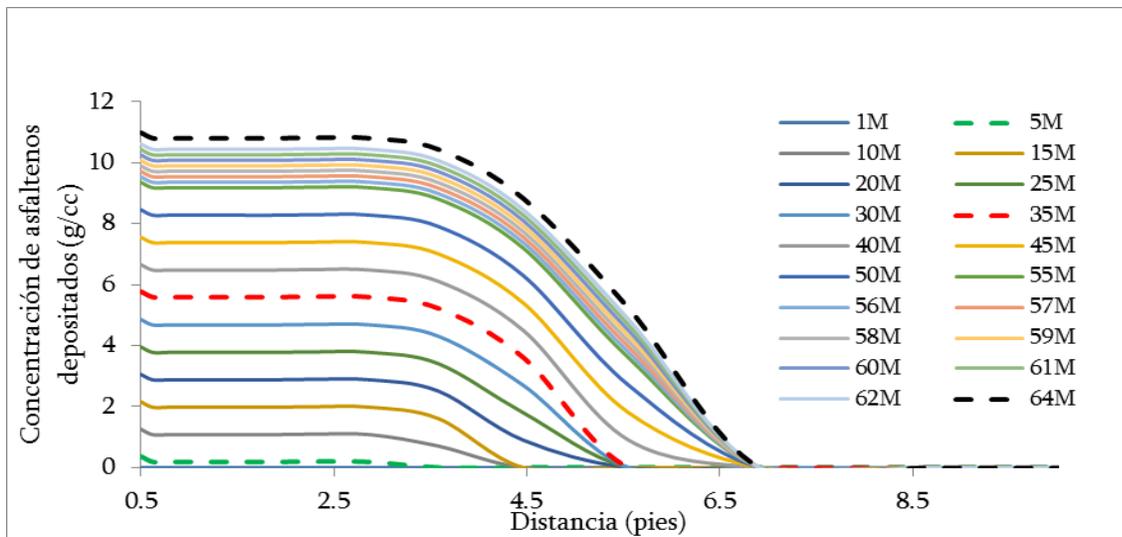


Figura 5-10: Concentración de asfaltenos depositados. Campo SU5

La concentración de asfaltenos depositados altera el volumen poroso de la formación y consecuentemente la permeabilidad. Las Figuras 5-11 y 5-12 registran el cambio de porosidad y permeabilidad.

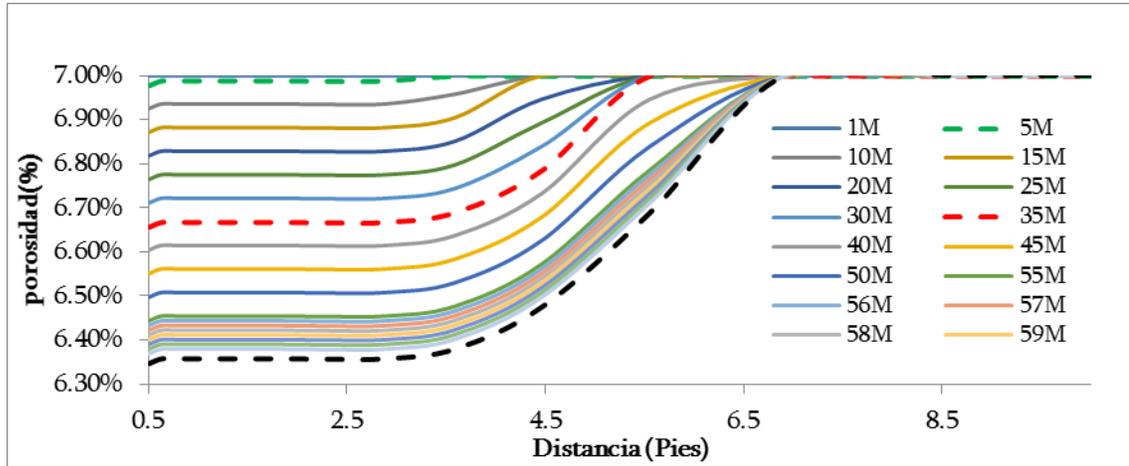


Figura 5-11: Cambio de porosidad Vs. Distancia. Campo SU5

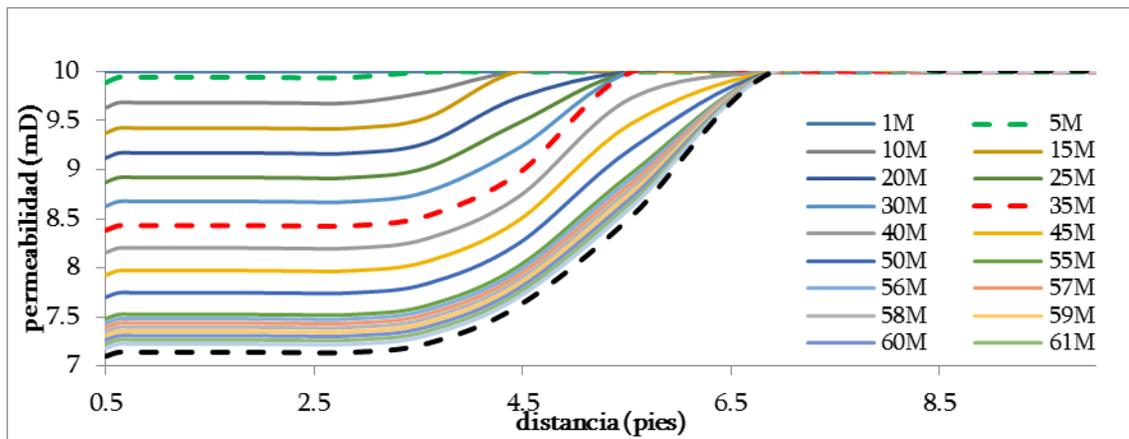


Figura 5-12: Cambio de permeabilidad Vs. Distancia. Campo SU5

La reducción de porosidad en 64 meses es alrededor del 7% respecto a la porosidad original y el cambio de permeabilidad es de 3% de la permeabilidad original.

5.2.5 Daño de Formación.

El daño de formación se obtiene como una relación de permeabilidad y la distancia, y como resultado es posible obtener el radio de daño por depositación de asfaltenos.

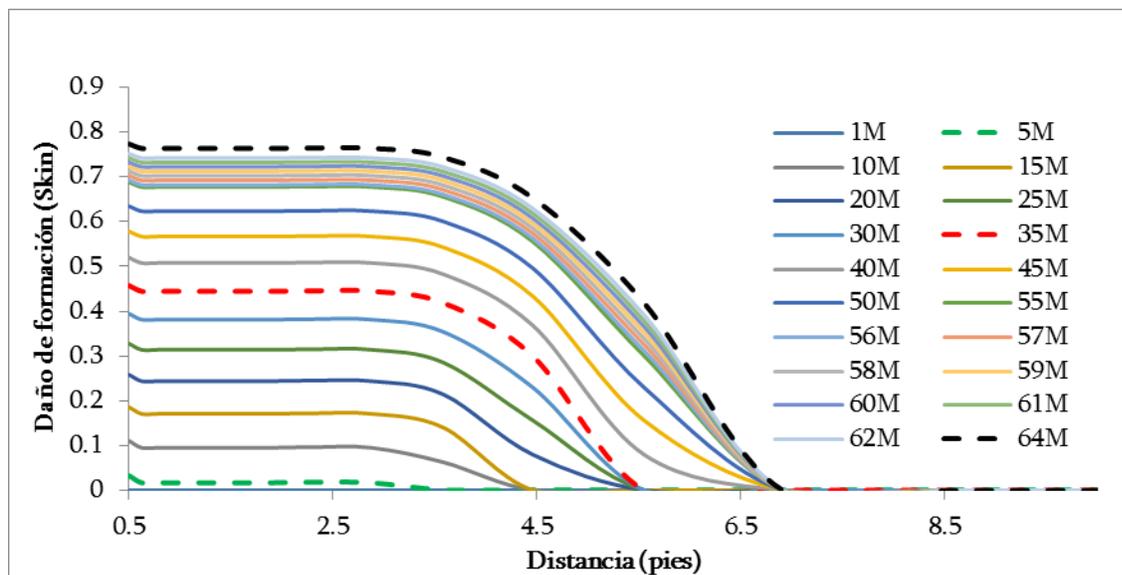


Figura 5-13: Daño de Formación por deposición de asfaltenos Vs. Distancia. Campo SU5

Con el tiempo de producción, el radio de daño se muestra en la Figura 5-14.

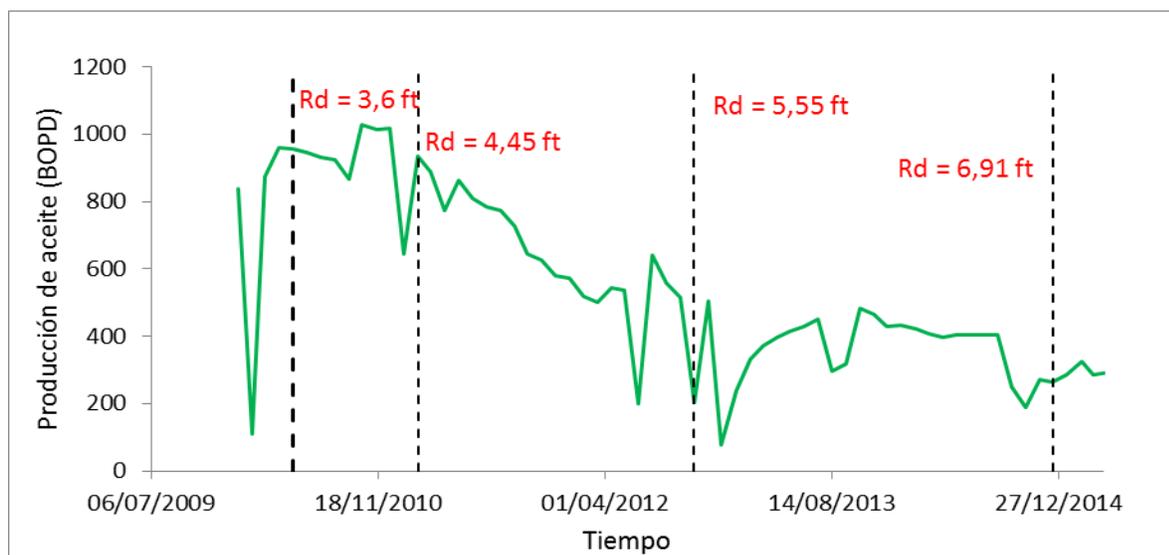


Figura 5-14: Daño de Formación con el tiempo. Campo SU5.

El radio de daño en el último tiempo de producción es de 6.91 pies y con un valor de daño de formación máximo de 0,78 [skin]. Estos resultados muestran el impacto de los asfaltenos depositados sobre la producción de petróleo. A medida que la presión del fluido cambia con la distancia, la velocidad del fluido cambia y consigo la tasa de precipitación de asfaltenos en el fluido. La Figura 5-15 muestra la variación de la presión con la distancia.

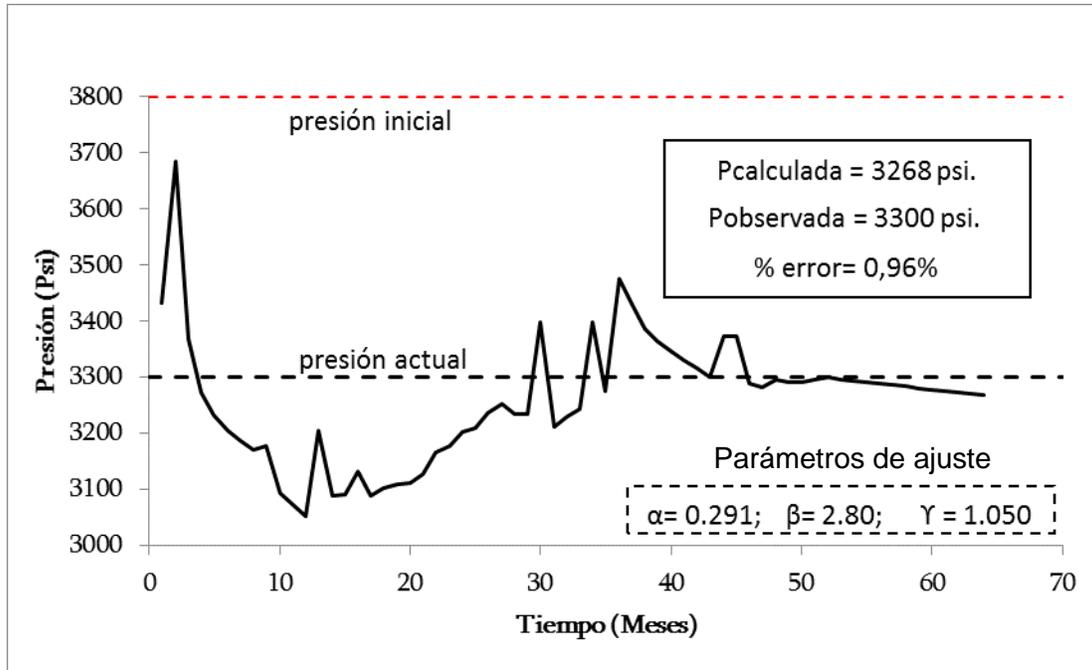


Figura 5-15: Presión Vs. Distancia. Campo SU5

La presión actual observada en el pozo SU5 es de 3300 psi aproximadamente, tomada en el mes de abril del año 2015. El simulador calcula una presión de fondo de 3268 psi, con un error promedio de 0.96%. Esto permite obtener un ajuste a la ecuación de difusividad con el comportamiento de la concentración de asfaltenos depositados en la formación.

5.3 Segundo Caso de Campo. Fluido con alto contenido de CH₄. Campo CP2

El campo CP2, pertenece a una serie de campos productores ubicados en el Piedemonte Oriental de la Cordillera Oriental, Colombia. Las principales formaciones productoras son Mirador, Barco y Guadalupe; compuestos generalmente por cuarzo-arenitas, presentan porosidades entre 5.7% y 6.9%, con permeabilidades entre 12 y 40 mD. La gravedad específica del fluido varía entre 43 y 46 °API propios de un crudo liviano.

5.3.1 Generalidades.

La información del fluido para la validación del modelo de solubilidad fue suministrada por Ecopetrol [119]. La Tabla 5-4 provee la información de la composición del fluido y su caracterización.

Tabla 5-4: Composición del fluido y propiedades de cada componente [120]

Componente	z _i	mw	T _c (R)	P _c (Psi)	w	V _c (ft ³ /lbm)	S _i
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

La Tabla 5-5 contiene la información SARA y las propiedades de la fracción pesada. Se muestra la presión de saturación, la gravedad API y la temperatura del yacimiento.

Tabla 5-5: Análisis SARA y propiedades físicas del fluido (120)

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

La Figura 5-16 muestra el comportamiento del índice de inestabilidad coloidal. En toda la historia de producción del campo CP, el índice de inestabilidad se mantiene por encima de 0.7, es decir que los asfaltenos se mantienen inestables y con alta probabilidad de precipitación de asfaltenos.

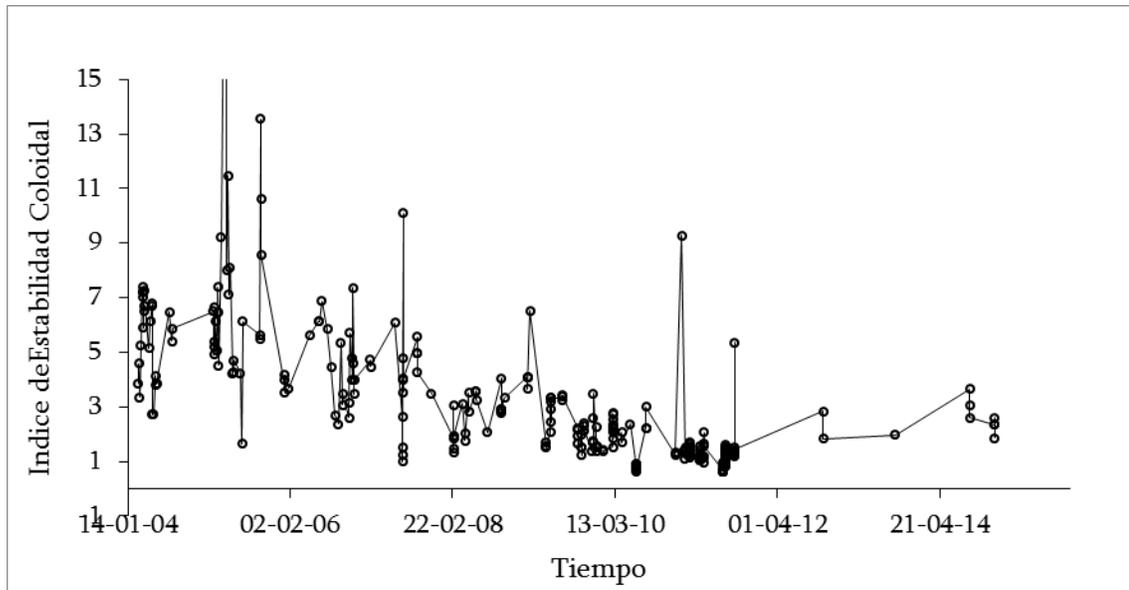


Figura 5-16: Registro de variación del índice de estabilidad coloidal (CII) con el tiempo. Campo CP.

Tabla 5-6: Análisis SARA fluido CP2

Propiedades	Valor
Asfaltenos (%wt)	0.425
Resinas (%wt)	19.228
Aromáticos (%wt)	15.795
Saturados (%wt)	64.552

5.3.2 Análisis de Estabilidad.

El APSTEST provee el estudio de estabilidad de los asfaltenos en el yacimiento. La Figura 5-16 muestra las conclusiones obtenidos con el programa APSTEST. En general, el alto contenido de metano (CH_4) aumenta la inestabilidad de los asfaltenos, el índice de

inestabilidad coloidal es mayor a uno (1) y las resinas tienen ayuda muy poco a estabilizar los asfaltenos.

ANALISIS DE ESTABILIDAD APS TEST	
<p>CONCLUSIÓN:</p> <p>>> Contenido de Livianos y Asfaltenos</p> <p>PROBLEMAS : -SEVEROS-</p> <p>Alta saturación de componentes livianos, la probabilidad de precipitación de asfaltenos es menor a 75%</p> <p>>> Analisis de estabilidad SARA</p> <p>PROBLEMAS : -NINGUNO-</p> <p>Relación Aromaticos/Resinas es menor a 2.5, muy alta estabilidad de agregados de asfaltenos</p> <p>La probabilidad de precipitación de asfaltenos es menor a 2%</p> <p>>> Índice de Estabilidad Coloidal</p> <p>DIAGNOSTICO -INESTABLES-</p> <p>Cil > 0.7, Los asfaltenos se encuentran inestables</p> <p>>> Relación de Asfaltenos y Resinas</p> <p>DIAGNOSTICO -INESTABLES-</p> <p>RTA < 1.5, Los asfaltenos se encuentran inestables durante la expansión del crudo</p> <p>En una escala de 0 a 7, el fluido presenta nivel '6' en riesgo de precipitación según la presencia de hidrocarburos livianos</p> <p>En una escala de 0 a 7, el fluido presenta nivel '6' en riesgo de precipitación según la presencia de asfaltenos en el analisis SARA</p> <p>El índice de estabilidad coloidal indica: Que los asfaltenos se encuentran 'INESTABLES'</p> <p>El contenido de Resinas y Aromaticos indica: Que los asfaltenos se encuentran 'INESTABLES'</p>	
NIVEL DE RIESGO	
ninguno	0
bajo bajo	1
bajo Alto	2
medio bajo	3
medio alto	4
alto bajo	5
alto alto	6
severo	7

Figura 5-17: Análisis de Estabilidad APSTEST Campo CP2.

En análisis muestra que el fluido tiene nivel de riesgo de seis (6). Esto indica que los asfaltenos tienen alta probabilidad de precipitación en el yacimiento y generar problemas por depositación de asfaltenos.

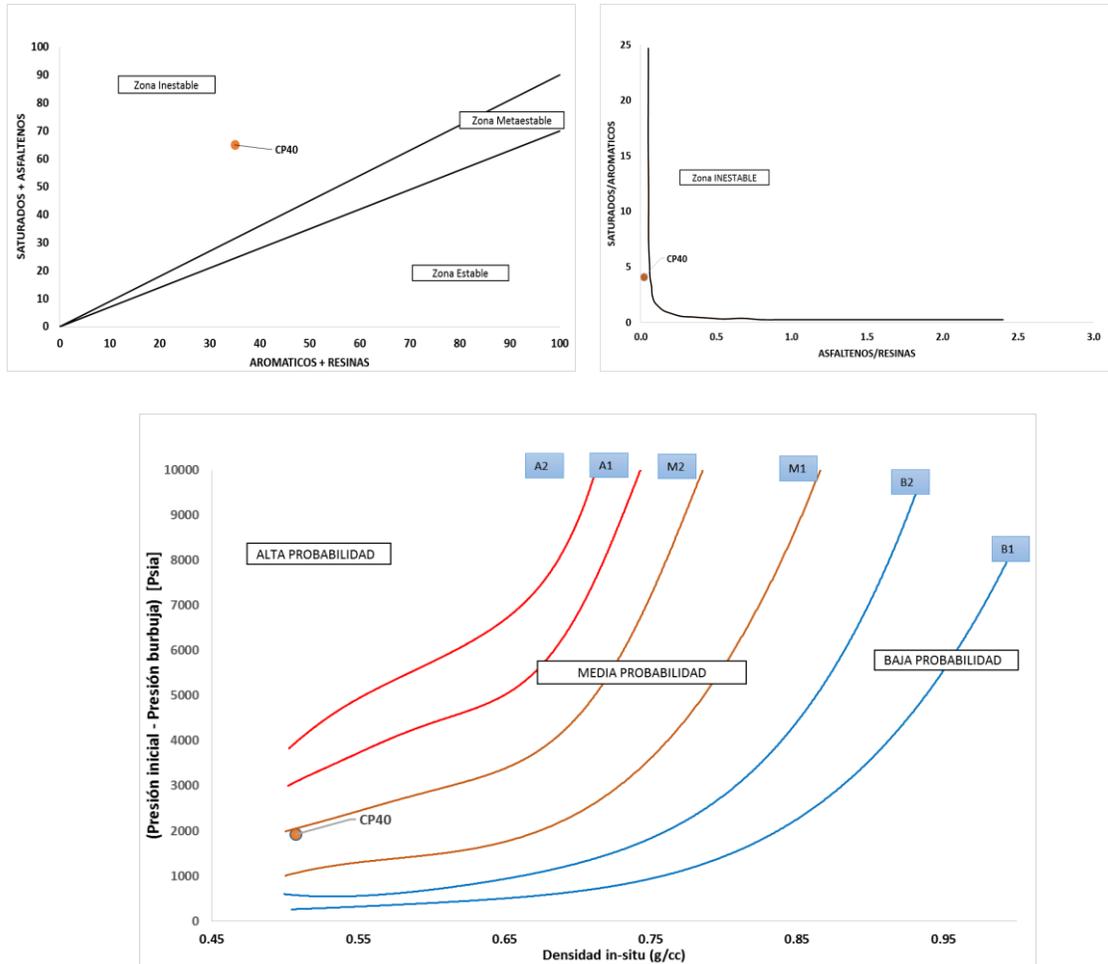


Figura 5-18: Análisis de estabilidad de los asfaltenos en el fluido CP2.

5.3.3 Precipitación de Asfaltenos.

La simulación de la cantidad precipitada de asfaltenos se realiza a temperatura de yacimiento y se ajustan las propiedades de los asfaltenos con datos experimentales. En la Figura 4-17 se muestra la validación de resultados del modelo de solubilidad con información experimental de la fracción soluble de asfaltenos. Experimentalmente se encuentra la máxima cantidad de asfaltenos solubles en una muestra de crudo variando la presión, manteniendo la temperatura constante.

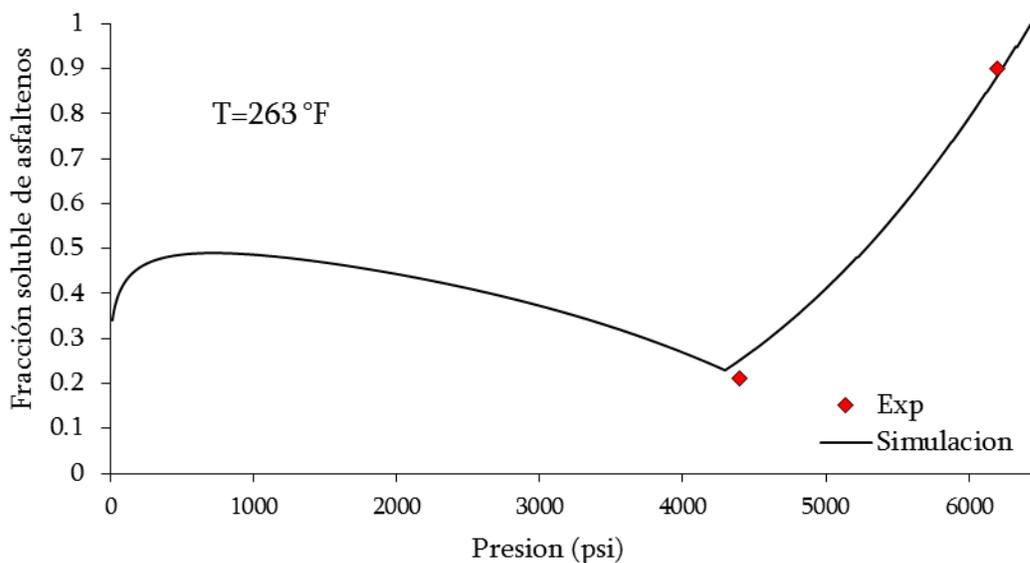


Figura 5-19: Fracción soluble de asfaltenos. Campo CP2.

Los resultados de la Figura 5-18, no muestran la corrección por alto contenido de metano. El ajuste se realiza según la parametrización de la Figura 3-5.

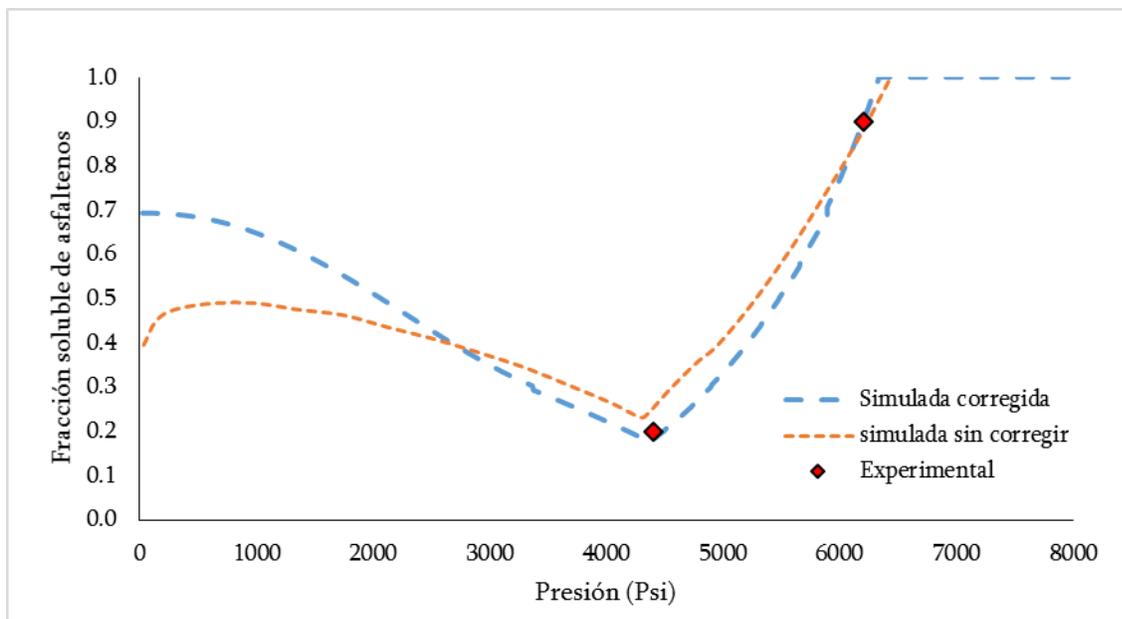


Figura 5-20: Fracción soluble de asfaltenos corregida. Campo CP2.

La Figura 5-19 muestra que la corrección de la fracción soluble de asfaltenos se incrementa a bajas presiones, debido al aumento de la concentración de livianos en el fluido. A presiones por encima de la presión de burbuja, la corrección de la solubilidad del líquido

se reduce, y ajusta mejor los resultados experimentales, con una desviación no mayor al 1%.

La cantidad precipitada de asfaltenos se muestra en la Figura 5-20. La presión onset que alcanza el fluido es de 6340 psi a temperatura de yacimiento. Una concentración precipitada de asfaltenos máxima de 2.14 porcentaje peso (%wt) en la presión de burbuja (4370 psi).

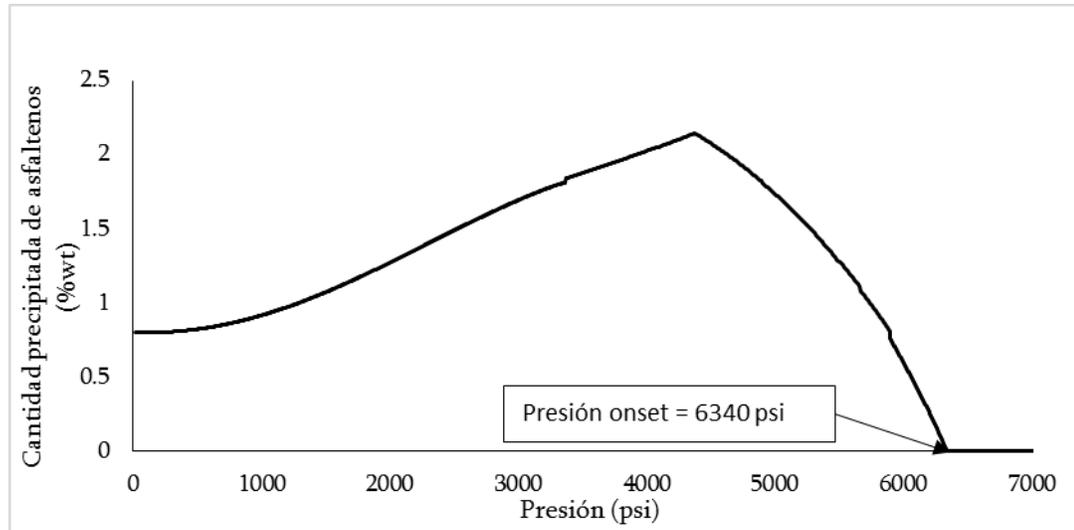


Figura 5-21: Cantidad precipitada de asfaltenos. Campo CP2.

El diagrama de presiones onset se muestra en la Figura 5-21. Por encima de la línea de presiones onset no hay precipitación de asfaltenos. En la Figura 5-21 no se muestra la línea de presiones onset por debajo del punto de burbuja, debido a que el modelo de solubilidad predice que la cantidad de asfaltenos precipitados a bajas presiones no toma el valor de cero.

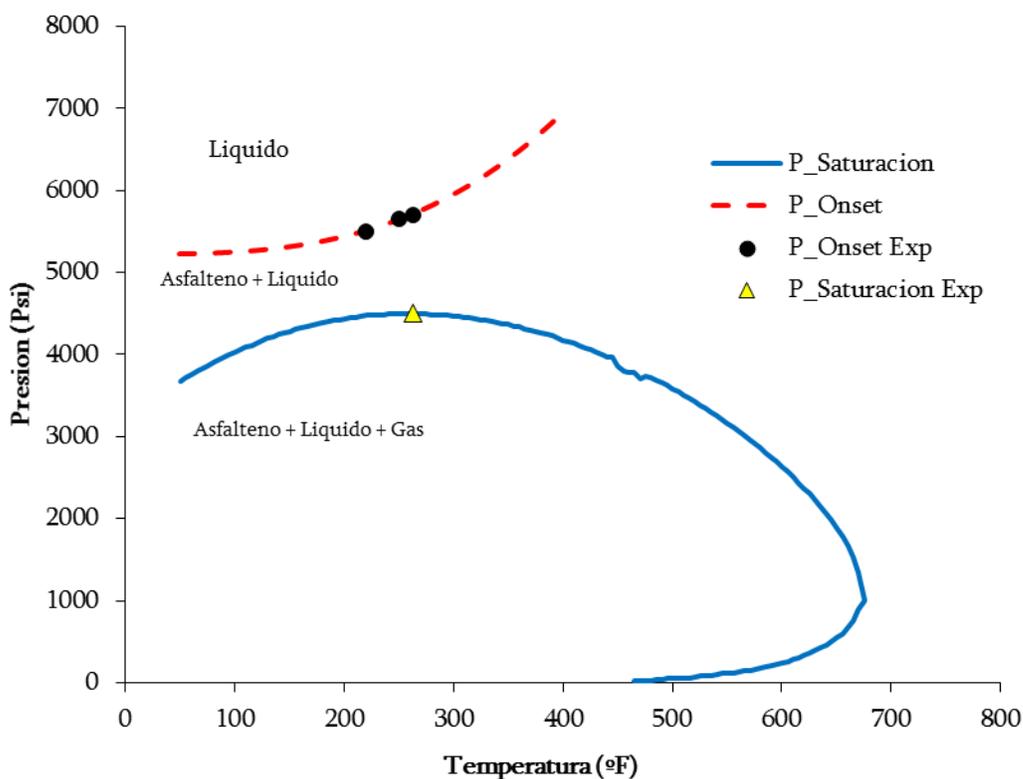


Figura 5-22: Diagrama de fases Asfaltenos – Líquido – Vapor. Campo CP2.

5.3.4 Depositación de Asfaltenos.

Los datos necesarios para la simulación y escalamiento en el yacimiento se muestran en la Tabla 5-7.

Tabla 5-7: Propiedades físicas del yacimiento y parámetros de ajuste de permeabilidad. Campo CP2

Propiedades	Valor	unidad
Presión inicial	5158	psi
Altura de la formación	350	pies
Permeabilidad inicial	15	mD
Porosidad inicial	5	%
Concentración inicial de asfaltenos	0.45	%wt
Alfa	0.00704	
Beta	7.18E-4	
gama	0.3181	
Vc	0.001	

La concentración de asfaltenos solubles en el yacimiento se muestra en la Figura 5-22. Esta registra la concentración en partes por millón (ppm) por cada pie de altura.

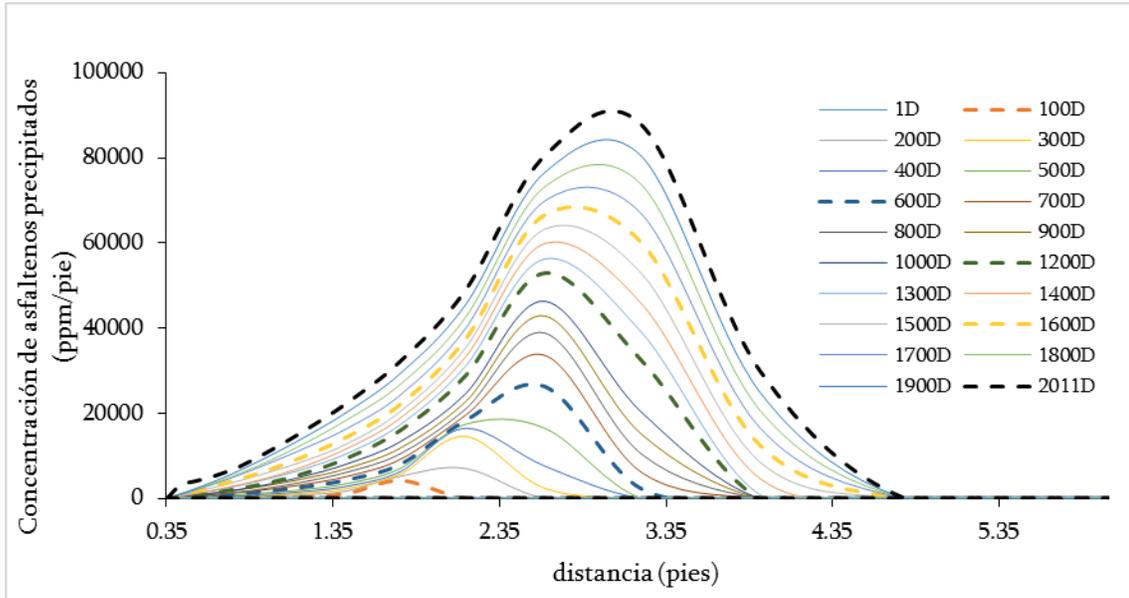


Figura 5-23: Concentración de asfaltenos en el líquido. Campo CP2

La gráfica muestra que los asfaltenos solubles se movilizan desde los 4,77 pies, por encima de este valor la concentración de asfaltenos solubles es cero. Cuando la velocidad del fluido es muy pequeña los asfaltenos permanecen estables en el fluido.

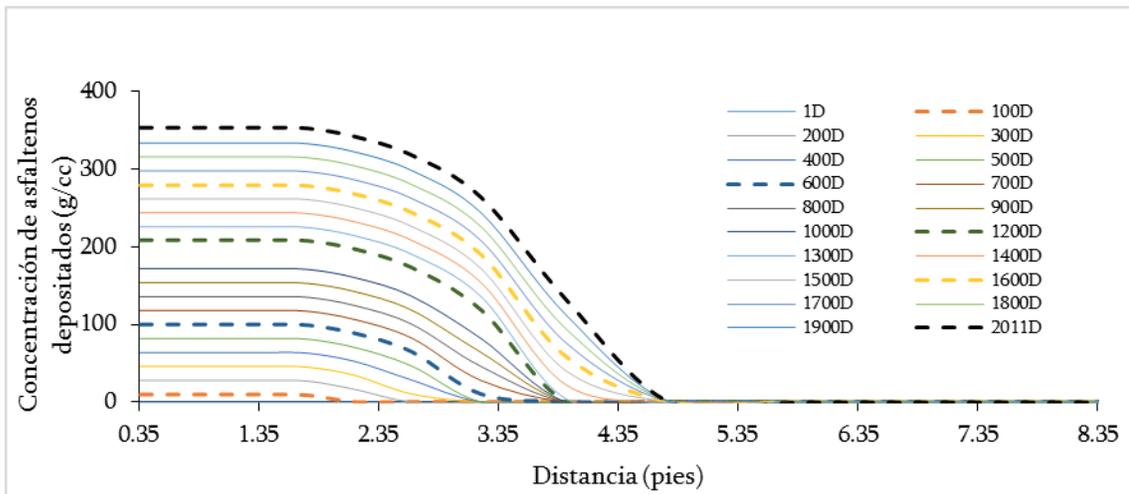


Figura 5-24: Concentración de asfaltenos depositados. Campo CP2

La concentración de asfaltenos depositados altera el volumen poroso de la formación y consecuentemente la permeabilidad. Las Figuras 5-24 y 5-25 registran el cambio de porosidad y permeabilidad.

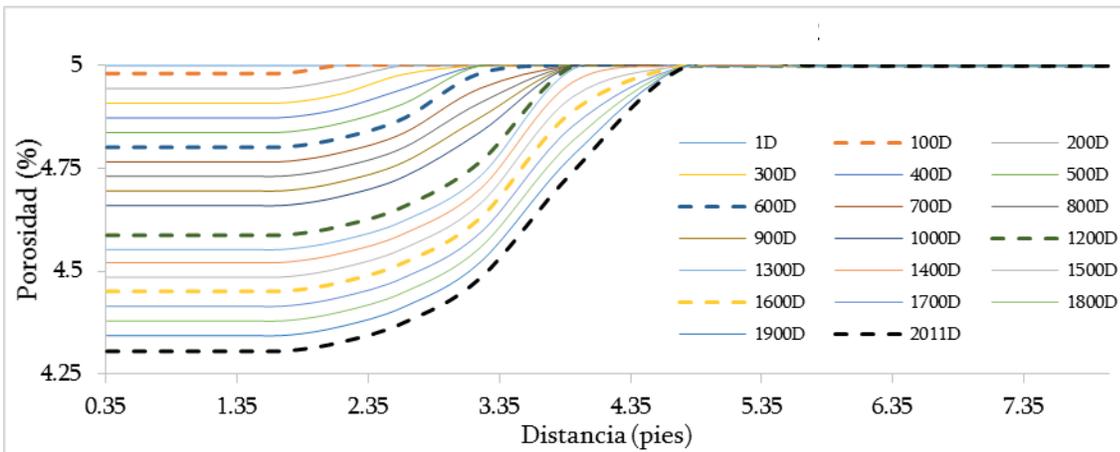


Figura 5-25: Cambio de porosidad Vs. Distancia. Campo CC2

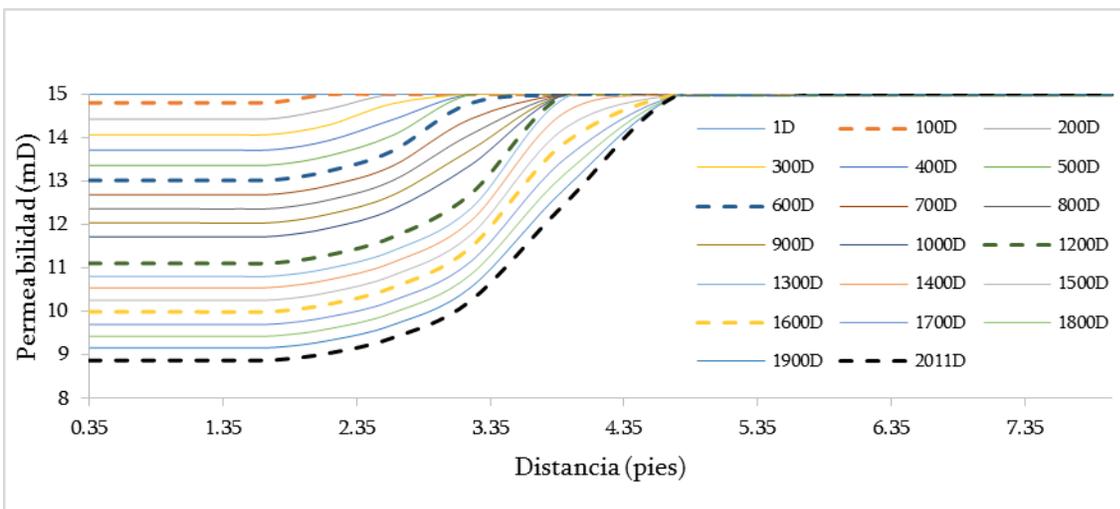


Figura 5-26: Cambio de permeabilidad Vs. Distancia. Campo CP2.

5.3.5 Daño de Formación.

El daño de formación por deposición de asfaltenos se muestra en la Figura 5-26. El daño de formación se calcula en función del radio de daño, el cual varía según la velocidad del fluido. La Figura 5-24 muestra una reducción de porosidad de 0.85%, equivalentes a una reducción de permeabilidad de 7 mD.

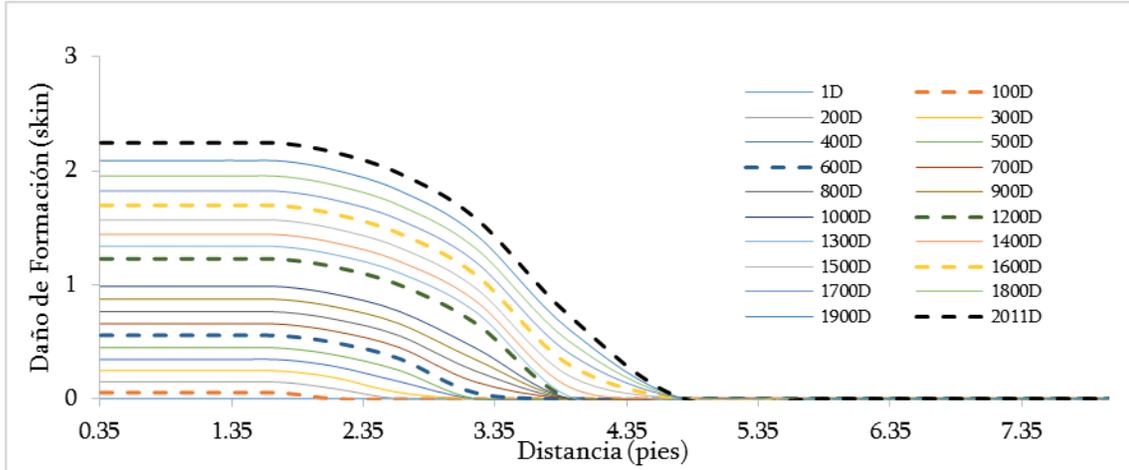


Figura 5-27: Daño de Formación por deposición de asfaltenos Vs. Distancia. Campo CP2

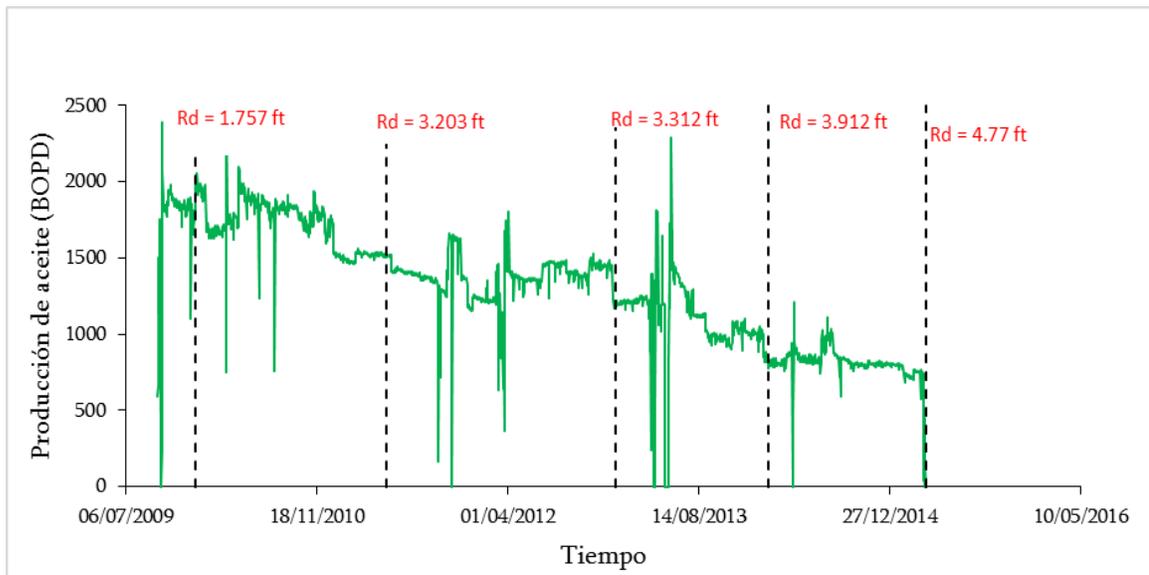


Figura 5-28: Daño de Formación con el tiempo. Campo CP2

El radio de daño en el último tiempo de producción es de 4.77 pies y con un valor de daño de formación máximo de 2.24 [Skin].

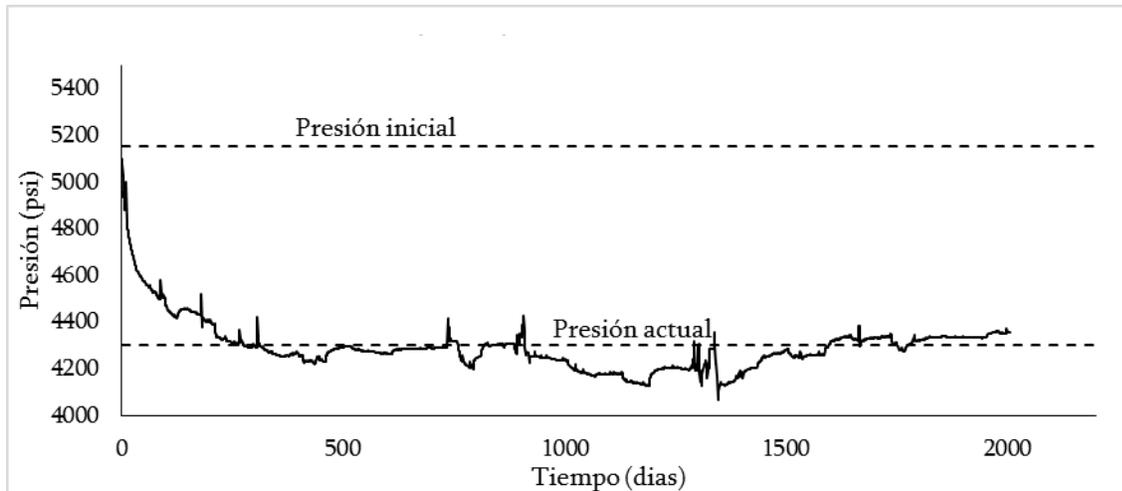


Figura 5-29: Presión de Fondo Vs. Tiempo de producción. Campo CP2

5.4 Tercer Caso de Campo. Alta concentración de CH₄. Deposición de asfaltenos con la profundidad. Campo CC3.

El Campo CC3, se caracteriza por tener fluidos de alta gravedad API a altas profundidades. Gracias al estudio meticuloso del campo, se dispone de la caracterización del fluido con la profundidad, esto nos permite evaluar el efecto de deposición la con la profundidad de asfaltenos.

Siguiendo con la metodología de diagnóstico, se calcula la fracción soluble y precipitada de asfaltenos para cada profundidad, luego se calcula la cantidad depositada de asfaltenos y el radio máximo de deposición de asfaltenos. Al finalizar se evalúa el daño de formación con la profundidad.

5.4.1 Precipitación de Asfaltenos.

La profundidad de producción juega un papel importante en el diagnóstico del daño por precipitación de asfaltenos. En un pozo productor, al variar la profundidad se cambia la presión de fondo, la composición del fluido y por consiguiente existe una variación en la cantidad de asfaltenos precipitados. Oliver Mullins [80], [120], sustenta en sus

publicaciones que las propiedades de los asfaltenos cambian con la profundidad y esto incide en la fracción de asfaltenos depositados.

En la Tabla 5-8 se muestra como varia la composición del fluido CC3 a diferentes profundidades. A medida que la profundidad aumenta, la fracción de componentes pesados aumenta, reduciendo la presión de saturación del fluido, Figura 5-29.

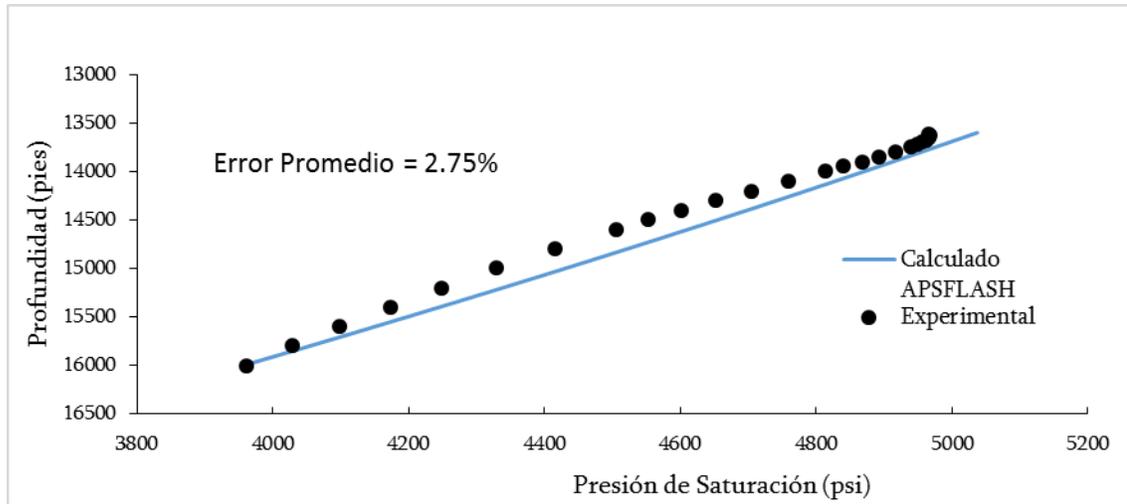


Figura 5-30: Presión de saturación Vs. Profundidad. Campo CC3

Tabla 5-8: Composición del fluido CC3 a diferentes profundidades.

Profundidad (pies)	Composición del Fluido.											
	CO2	N2	C1	C2	C3	C4	C5-6	C7-10	C11-14	C15-20	C21-29	C30+
13610	3.4014	0.4143	67.919	8.1521	3.7996	2.2768	2.2244	6.1297	2.5977	2.0126	0.8630	0.20921
13700	3.3871	0.4025	66.639	8.1163	3.8233	2.3132	2.2953	6.5237	2.8693	2.3099	1.0431	0.27783
13800	3.3715	0.3912	65.354	8.0686	3.8383	2.3431	2.3589	6.9022	3.1434	2.6233	1.2434	0.36188
13900	3.3577	0.3821	64.269	8.0198	3.8445	2.3634	2.4067	7.2081	3.3751	2.8988	1.4284	0.44640
14000	3.3460	0.3747	63.346	7.9726	3.8454	2.3773	2.4433	7.4574	3.5714	3.1401	1.5971	0.52910
14100	3.3359	0.3686	62.544	7.9276	3.8429	2.3868	2.4720	7.6654	3.7409	3.3543	1.7521	0.60976
14200	3.3271	0.3633	61.833	7.8848	3.8384	2.3934	2.4951	7.8429	3.8900	3.5474	1.8960	0.68870
14300	3.3194	0.3587	61.192	7.8438	3.8325	2.3979	2.5140	7.9973	4.0233	3.7238	2.0312	0.76628
14400	3.3125	0.3545	60.606	7.8045	3.8256	2.4007	2.5297	8.1336	4.1439	3.8868	2.1590	0.84282
14500	3.3063	0.3508	60.065	7.7667	3.8180	2.4024	2.5429	8.2553	4.2543	4.0387	2.2808	0.91857
14600	3.3007	0.3475	59.561	7.7302	3.8098	2.4031	2.5541	8.3651	4.3562	4.1813	2.3975	0.99375
14800	3.2910	0.3415	58.640	7.6606	3.7925	2.4023	2.5718	8.5561	4.5392	4.4436	2.6184	1.14305
15000	3.2829	0.3363	57.811	7.5947	3.7742	2.3994	2.5847	8.7175	4.7004	4.6816	2.8257	1.29167
15200	3.2759	0.3318	57.053	7.5319	3.7553	2.3950	2.5940	8.8563	4.8445	4.9002	3.0222	1.44026
15400	3.2698	0.3277	56.351	7.4717	3.7361	2.3894	2.6006	8.9771	4.9749	5.1030	3.2098	1.58928
15600	3.2646	0.3240	55.695	7.4137	3.7167	2.3829	2.6050	9.0831	5.0938	5.2925	3.3900	1.73902
15800	3.2600	0.3206	55.077	7.3577	3.6971	2.3757	2.6076	9.1770	5.2031	5.4706	3.5637	1.88969
16000	3.2559	0.3175	54.492	7.3035	3.6776	2.3680	2.6087	9.2604	5.3040	5.6388	3.7318	2.04147

El parámetro de solubilidad del líquido disminuye a medida que la profundidad disminuye, como se muestra en la Figura 4-31. La presencia de metano reduce el parámetro de solubilidad de la mezcla.

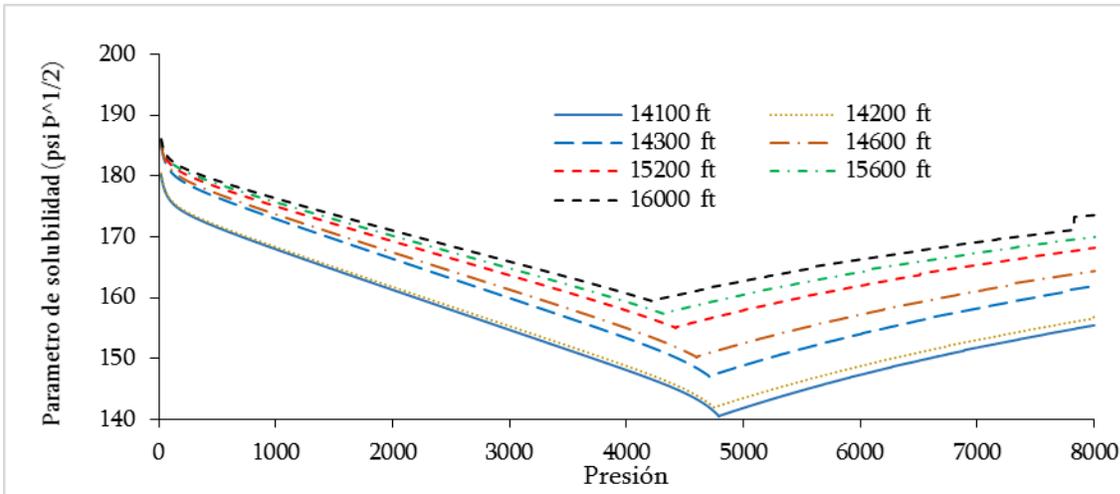


Figura 5-31: Parámetro de solubilidad Vs. Presión. Campo CC3.

Al modificar el parámetro de solubilidad de la mezcla multicomponente, el término de solubilidad de la Ecuación 4-1 aumenta hasta alcanzar el valor de uno (1). En las cercanías del contacto petróleo-gas, consideramos que el fluido es demasiado liviano y que los asfaltenos están totalmente solubles. La fracción soluble de asfaltenos de la Figura 5-31 solo considera que el parámetro de solubilidad de los asfaltenos cambia con la temperatura.

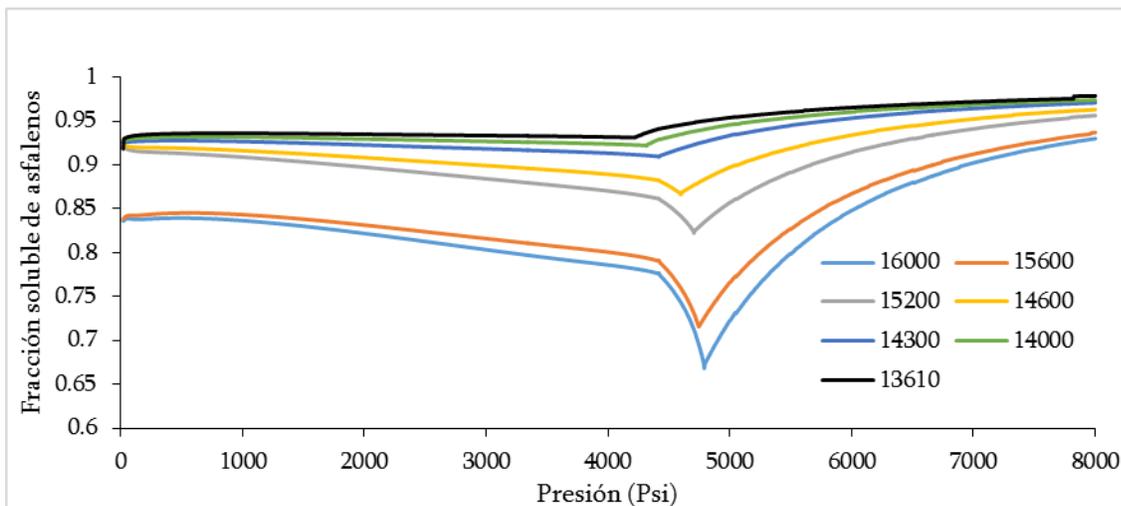


Figura 5-32: Fracción soluble de asfaltenos Vs. Presión. Campo CC3.

La cantidad precipitada de asfaltenos se calcula en función del análisis SARA (saturados = 79.01, aromáticos = 15.12, resinas = 5.84 y asfaltenos = 0.43). La densidad de los asfaltenos se considera constante e igual a 1.28.

En la Figura 5-32 se muestra la fracción precipitada de asfaltenos en función de la presión. La máxima cantidad de asfaltenos precipitados es de 44.5% de los asfaltenos totales a 16000 pies.

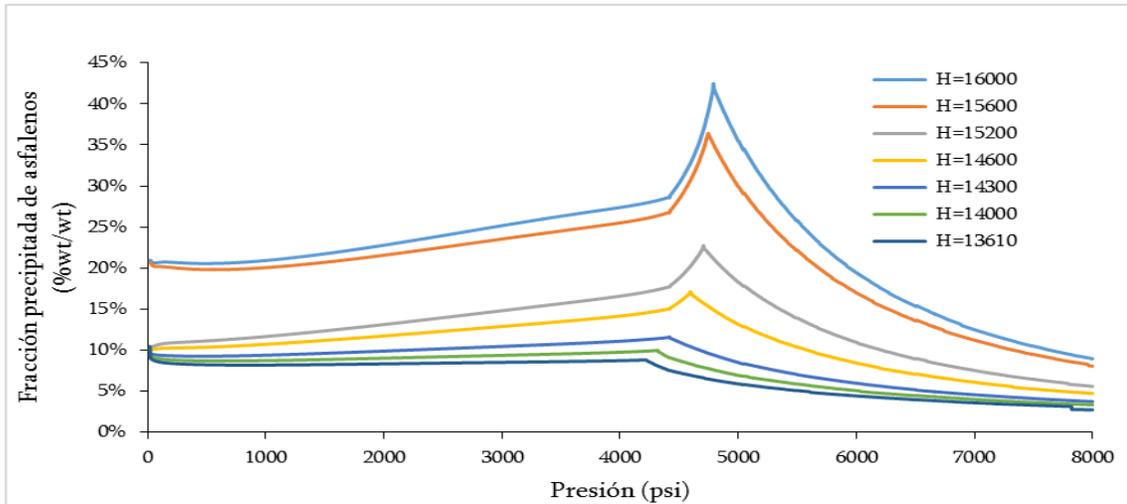


Figura 5-33: Fracción precipitada de asfaltenos Vs. Presión. Campo CC3.

5.4.2 Depositación de Asfaltenos.

La Tabla 5-9 describe las porosidades y permeabilidades promedio en cada profundidad. La concentración de asfaltenos promedio se obtiene como la concentración molar de la fracción pesada (C31+) por la fracción másica de asfaltenos en el fluido por la densidad del a.

$$CA = C_{31+} * W_A * \rho_A * \left(\frac{MW_{c31+}}{\rho_{c31+}} \right) / 100 \quad (5-2)$$

Donde CA es la concentración de asfaltenos en el fluido, C_{31+} es la concentración de fracción pesada en el fluido, W_A la fracción de asfaltenos totales en el fluido, ρ_A es la densidad del fluido, MW_{c31+} ρ_{c31+} son el peso molecular y densidad de la fracción pesada, respectivamente.

Tabla 5-9: Propiedades Físicas de yacimiento. CC3

Profundidad (pies)	Permeabilidad (mD)	Porosidad (%)
13000-14100	85	9.89
14100-15700	350	18
15700-16000	65	13

Al calcular la fracción de asfaltenos solubles y precipitados en el yacimiento es posible calcular la fracción de asfaltenos que se depositan con el tiempo.

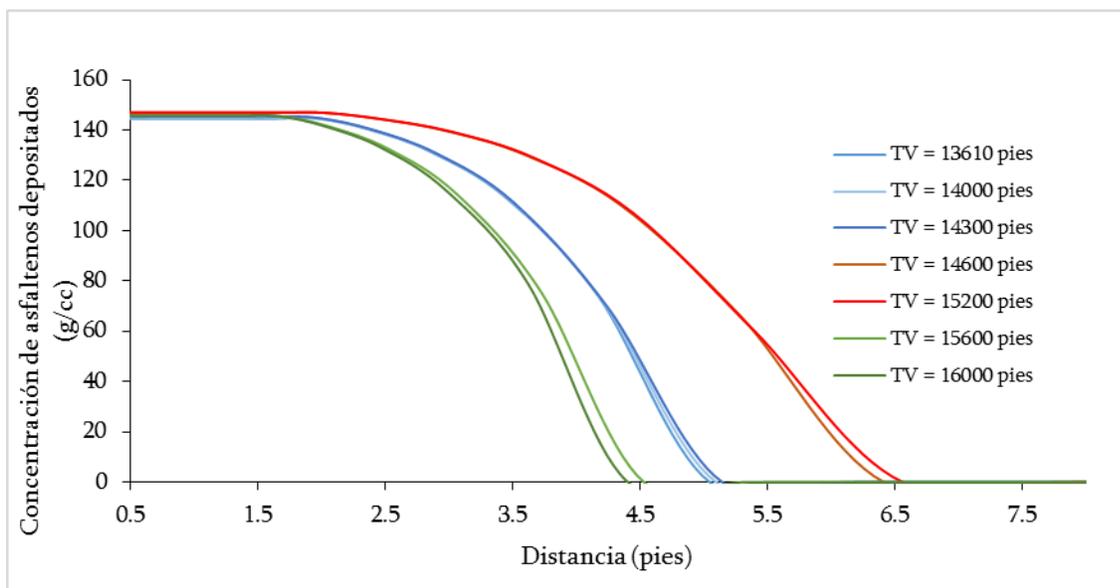


Figura 5-34: Fracción depositada de asfaltenos Vs. profundidad Campo CC3.

El radio máximo de depositación cambia según la profundidad. A mayor profundidad el radio de depositación se reduce, debido a que la presión del fluido se aleja de la presión de saturación. La permeabilidad de la formación influye en el cálculo de la velocidad del fluido, una reducción de la permeabilidad causa una reducción del radio máximo de depositación.

5.4.3 Daño de Formación.

El daño de formación se calcula en función de la reducción del volumen poroso. LA reducción del volumen poroso se obtiene al restar el volumen poroso inicial y la concentración de asfaltenos depositados en la roca.

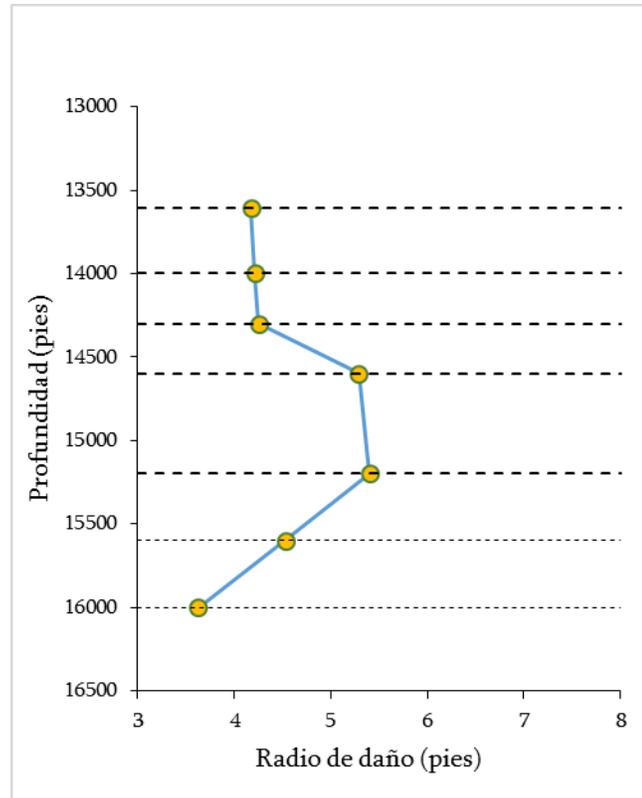


Figura 5-35: Radio de daño vs. profundidad Campo CC3.

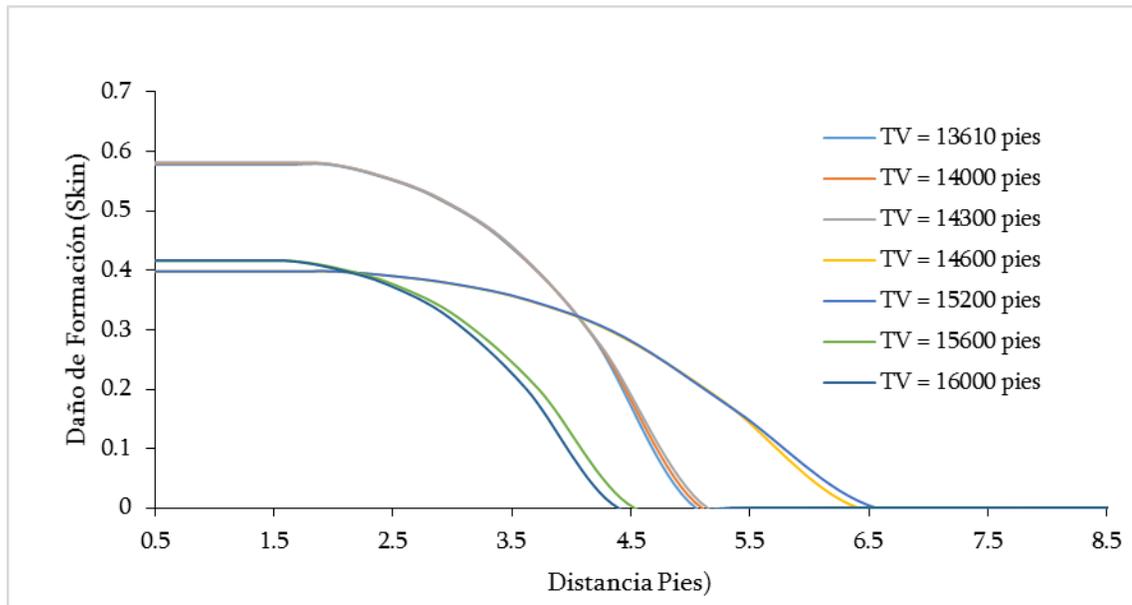


Figura 5-36: Daño de formación Vs. Distancia. Campo CC3.

En la Figura 5-31, la concentración de asfaltenos depositados es similar en cada formación; sin embargo, la Figura 5-34 muestra valores de daño distintos. Lo que indica que la reducción de porosidad por depositación de asfaltenos es diferente en cada profundidad ya sea por efecto de las propiedades físicas del yacimiento o por efecto de la velocidad del fluido en la formación.

Según la Figura 5-34, a mayor profundidad los asfaltenos tienden a estabilizarse y el radio de daño es menor. El mayor radio de daño se obtiene a 15200 pies de profundidad con un radio de 6.56 pies, seguido se encuentra el radio de daño de 5.14 pies a una profundidad de 14300 pies y 3.72 pies a una profundidad de 16000 pies.

6. Conclusiones y recomendaciones.

6.1 Conclusiones.

En este estudio, se aplica un modelo de precipitación y depositación de asfaltenos para el diagnóstico del daño de formación durante la producción de un yacimiento de petróleo, el cual incluye mejoras en la metodología de diagnóstico, nuevos desarrollos en los cálculos de la cantidad precipitada y depositada de asfaltenos y la aplicación de algoritmos eficientes en la simulación de yacimientos.

Se construye la herramienta "APSTEST" en lenguaje Visual Basic para diagnosticar el daño por precipitación de asfaltenos; y evaluar las propiedades físicas del fluido (presión, temperatura, composición del fluido, gravedad API, análisis SARA, presiones de saturación, concentración de resinas) sobre la estabilidad de los asfaltenos en el yacimiento. Probado con un amplio número de crudos, la herramienta "APSTEST" muestra un alto grado de confianza en el diagnóstico de problemas por precipitación de asfaltenos.

Se desarrolla y ensambla el módulo de estabilidad de asfaltenos con alta concentración de metano (CH_4), dióxido de carbono (CO_2) o nitrógeno (N_2) en el módulo termodinámico de solubilidad para el cálculo de la cantidad precipitada de asfaltenos. El módulo cuenta con la validación experimental de datos de literatura, y muestra que los crudos que tienen altas concentraciones de CO_2 o CH_4 tiene altas probabilidades de depositación de asfaltenos debido a la alta inestabilidad del fluido en el que se precipitan.

El módulo de estabilidad se incorpora en un simulador de presiones de flujo monofásico de dimensión 1D de geometría radial, el cual incluye: los algoritmos de comportamientos de fases, el módulo de precipitación de asfaltenos, el módulo de presiones onset, el cálculo de presiones en el yacimiento, el módulo de depositación de asfaltenos y el cálculo del daño de formación.

Se construye la herramienta “APS2015” (*Asphaltene Precipitation Software 2015*) en lenguaje Fortran. El simulador se implementa para tres casos de campo con crudos de alto contenido de metano (CH₄) y dióxido de carbono (CO₂), y en los que se conocen las propiedades físicas y químicas del fluido y de la formación. En los tres casos el simulador produce resultados razonables, demostrando la capacidad del simulador para aplicaciones de campo.

6.2 Recomendaciones.

El presente estudio pretende mostrar una metodología de diagnóstico que involucre el conocimiento y las herramientas de campo con las técnicas de simulación de yacimientos. Basados en este enfoque metodológico, se hicieron las siguientes recomendaciones:

- Se recomienda que el modelo y el simulador desarrollado en este proyecto sean usados para diagnosticar problemas por depositación de asfaltenos en yacimientos de petróleo durante la producción primaria o periodos pre-tratamiento de asfaltenos.
- El efecto de agregación y variación del peso molecular de los asfaltenos por cambios en la solubilidad en el yacimiento podría considerarse un tema de interés para futuras investigaciones.
- Es posible que la tasa depositación de asfaltenos se altere por la presencia de partículas finas o parafinas. Para estimar la reducción total de permeabilidad se recomienda estimar la reducción de porosidad por todos los fenómenos de precipitación en un modelo de flujo robusto.
- Más resultados experimentales y de campo. Es propio para la simulación de yacimientos tener la mayor cantidad de datos experimentales para ajustar el modelo matemático y obtener resultados con mejor precisión.

7. Bibliografía.

- [1] J. Leontaritis, "Asphaltene deposition : a comprehensive description of problem manifestations and modeling approaches", SPE 18892, 1989.
- [2] T.-H. Chung, "Thermodynamic modeling for organic solid precipitation", 1992.
- [3] G. Gonza, M. A. Sousa, and E. F. Lucas, "Asphaltenes precipitation from crude oil and hydrocarbon media", 2006.
- [4] S. Ashoori, A. Abedini, H. Saboorian, K. Q. Nasheghi, and R. Abedini, "Mechanisms of asphaltene aggregation in toluene and heptane mixtures", 2009.
- [5] S. Serguienko and B. Davydov, "Composition and properties of high molecular, petroleum compounds", 1955.
- [6] A. Hirschberg, L. N. J. DeJong, B. A. Schipper, and J. G. Meijer, "Influence of temperature and pressure and asphaltene flocculation," 1984.
- [7] K. Akbarzadeh, A. Hammami, A. Kharrat, and D. Zhang, "Asphaltenes — Problematic but Rich in Potential", 2007.
- [8] Z. Dong, J. Wang, G. Liu, M. Lin, and M. Li, "Experimental study on asphaltene precipitation induced by CO2 flooding", 2014.
- [9] M. S. Moqadam, H. Firoozinia, R. Kharrat, M. H. Ghazanfari, and a R. Alamatsaz, "Effect of pressure and CO2 composition Changes on distribution of asphaltene molecular weight in Heavy Crude Oil", 2009.
- [10] Z. Novosad and T. G. Costain, "Experimental and Modeling Studies of Asphaltene Equilibria for a Reservoir Under CO2 Injection", 1990.
- [11] J. G. Speight and A. J. Wiley, "Handbook of Petroleum Product Analysis", 2002.
- [12] O. C. Mullins, "The asphaltenes", 2011.

- [13] S. Zendejboudi, A. Shafiei, A. Bahadori, L. a. James, A. Elkamel, and A. Lohi, "Asphaltene precipitation and deposition in oil reservoirs - Technical aspects, experimental and hybrid neural network predictive tools", 2014.
- [14] S. I. Andersen and J. G. Speight, "Thermodynamic models for asphaltene solubility and precipitation", 1999.
- [15] E. Buenrostro-gonzalez, H. Groenzin, C. Lira-galeana, and O. C. Mullins, "The Overriding chemical principles that define asphaltene", 2001.
- [16] H. Groenzin and O. C. Mullins, "Molecular Size and Structure of Asphaltenes from Various Sources", 2000.
- [17] H. Groenzin, O. C. Mullins, S. Eser, J. Mathews, M. Yang, and D. Jones, "Molecular Size of Asphaltene Solubility Fractions", 2003.
- [18] O. C. Mullins, B. Martínez-Haya, and A. G. Marshall, "Contrasting Perspective on Asphaltene Molecular Weight", 2008.
- [19] K. J. Leontaritis and G. A. Mansoori, "Asphaltene Flocculation during oil production and processing: a thermodynamic colloidal model", 1987.
- [20] L. X. Nghiem, M. S. Hassam, R. Nutakki, and CMG Group, "Efficient modelling of asphaltene precipitation", 1993.
- [21] H. Pan, A. Firoozabadi, and R. Engineering, "Thermodynamic micellization model for asphaltene aggregation and precipitation in petroleum fluids", 1998.
- [22] G. R. Pazuki, "Prediction phase behavior of asphaltene in heavy oil with a new cubic equation of state," 2005.
- [23] F. M. Vargas, D. L. Gonzalez, J. L. Creek, J. Wang, J. Buckley, G. J. Hirasaki, and W. G. Chapman, "Development of a general method for modeling asphaltene stability ", 2009.
- [24] B. P. J. Flory and W. R. Krigbaum, "thermodynamics of high polymer solutions", 1951.
- [25] A. H. Mohammadi, A. Eslamimanesh, and D. Richon, "Monodisperse thermodynamic model based on chemical + flory – huggins polymer solution theories for predicting asphaltene precipitation", 2012.
- [26] J. Y. Zuo, O. C. Mullins, D. Freed, H. Elshahawi, C. Dong, and D. J. Seifert, "Advances in the flory–huggins–zuo equation of state for asphaltene gradients and formation evaluation", 2013.
- [27] M. Jamshidnezhad, "Predicting asphaltene precipitation by simple algorithm using solubility parameter calculated based on peng-robinson equation of state", 2008.

-
- [28] R. B. De Boer, K. Leerlooyer, K. S. E. P. Laboratorium, M. R. P. Eigner, S. Inti, P. Mij, and A. R. D. Van Bergen, "Precipitation : theory , practice , and the selection of inhibitors", 1995.
- [29] J. de L. Barreneche, "Modelamiento de partículas asfaltenicas en Hidrocarburos: Estudio del mecanismo de formación de agregados", 2013.
- [30] D. L. Gonzalez, G. J. Hirasaki, J. Creek, and W. G. Chapman, "Modeling of asphaltene precipitation due to changes in composition using the perturbed chain statistical associating fluid theory equation of state", 2007.
- [31] M. Choiri, "Study of co2 effect on asphaltene precipitation and compositional simulation of asphaltenic oil reservoir", 2010.
- [32] W. G. Chapman, K. E. Gubbins, G. Jackson, and M. Radosd, "New reference equation of state for associating liquids", 1990.
- [33] P. D. Ting, "Thermodynamic Stability and phase behavior of asphaltene in oil and of other highly asymmetric mixtures", 2003.
- [34] P. D. Ting, D. L. Gonzalez, G. J. Hirasaki, and W. G. Chapman, "Application of the PC-SAFT Equation of State to Asphaltene Phase Behavior", 2008
- [35] K. S. Pedersen, A. S. Calsep, and C. H. Sørensen, "PC-SAFT equation of state applied to petroleum reservoir fluids," SPE 110483 , 2007.
- [36] Z. Li and A. Firoozabadi, "Cubic-plus-association equation of state for asphaltene precipitation in live oils," May 2010.
- [37] S. R. Panuganti, F. M. Vargas, D. L. Gonzalez, A. S. Kurup, and W. G. Chapman, "PC-SAFT characterization of crude oils and modeling of asphaltene phase behavior," 2012.
- [38] S. Punnapala and F. M. Vargas, "Revisiting the PC-SAFT characterization procedure for an improved asphaltene precipitation prediction", 2013.
- [39] M. Saajanlehto and V. Alopaeus, "Heavy oil characterization method for PC-SAFT", 2014.
- [40] X. Zhang and N. Pedrosa, "Modeling asphaltene phase behavior. Comparison of methods for flow assurance", 2012.
- [41] D. L. Gonzalez, F. M. Vargas, G. J. Hirasaki, and W. G. Chapman, "Modeling study of co 2 -induced asphaltene precipitation", 2008.
- [42] P. A. Artola, F. E. Pereira, C. S. Adjiman, A. Galindo, E. a. Müller, G. Jackson, and A. J. Haslam, "Understanding the fluid phase behavior of crude oil: asphaltene precipitation", 2011.

- [43] T. Jafari Behbahani, C. Ghotbi, V. Taghikhani, and A. Shahrabadi, "A modified scaling equation based on properties of bottom hole live oil for asphaltene precipitation estimation under pressure depletion and gas injection conditions", 2013.
- [44] S. R. Panuganti, M. Tavakkoli, F. M. Vargas, D. L. Gonzalez, and W. G. Chapman, "SAFT model for upstream asphaltene applications", 2013.
- [45] M. Sedghi and L. Goual, "PC-SAFT modeling of asphaltene phase behavior in the presence of nonionic dispersants", 2014.
- [46] M. Zirrahi, H. Hassanzadeh, and J. Abedi, "Modelling of bitumen-and-solvent-mixture viscosity data using thermodynamic perturbation theory", 2014.
- [47] H. Rassamdana, M. Farhani, B. Dabir, M. Mozaffarian, and M. Sahimi, "Asphalt flocculation and deposition. Phase behavior in miscible and immiscible injections", 1999.
- [48] S. Wang and F. Civan, "Productivity decline of vertical and horizontal wells by asphaltene deposition in petroleum reservoirs", 2001.
- [49] Z. Nasri and B. Dabir, "Network modeling of asphaltene deposition during two-phase flow in carbonate", 2014.
- [50] Z. Wang, P. Guo, and J. Du, "A Flocculation and Deposit Model of Asphaltene", 2012.
- [51] S. Zendejboudi, A. Shafiei, A. Bahadori, L. a. James, A. Elkamel, and A. Lohi, "Asphaltene precipitation and deposition in oil reservoirs: technical aspects, experimental and hybrid neural network predictive tools", 2014.
- [52] T. Ahmed, "Reservoir engineering handbook", 2006.
- [53] J. G. Speight, "The Chemistry and Technology of Petroleum", 2006.
- [54] a B. Andrews, R. E. Guerra, O. C. Mullins, and P. N. Sen, "Diffusivity of asphaltene molecules by fluorescence correlation spectroscopy", 2006.
- [55] O. C. Mullins, E. Y. Sheu, A. Hammami, and A. G. Marshall, "Heavy oils, and Petroleomics", 2007.
- [56] S. Acevedo, G. Escobar, M. Antonieta, and A. Rizzo, "Molecular weight properties of data for octylated asphaltenes", 1997.
- [57] C. Romero and A. Gómez, "Determinación del peso molecular de asfaltenos", 2002.

-
- [58] 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", 2006.
- [59] B. P. Tissot and D. Welte, "Petroleum formation and occurrence", 1984.
- [60] S. Peramanu, C. Singh, M. Agrawala, and H. W. Yarranton, "Investigation on the reversibility of asphaltene precipitation", 2001.
- [61] J. Beck, W. Y. Svrcek, and H. W. Yarranton, "Hysteresis in asphaltene precipitation and redissolution", 2005.
- [62] P. J. Flory and W. R. Krigbaum, "Thermodynamics of high polymer solutions", 1951.
- [63] A. K. Tharanivasan, H. W. Yarranton, and S. D. Taylor, "Application of a regular solution-based model to asphaltene precipitation from live oils", 2011.
- [64] S. Parameters, "Polymer properties reference: polymer properties", 1999.
- [65] M. F. Ali and M. Saleem, "Asphaltenes in saudi arabian heavy crude oil solubility and molecular weights in", 2007.
- [66] 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", 1998.
- [67] J. L. Creek, C. Energy, T. Company, and J. S. Buckley, "Asphaltene instability induced by light hydrocarbons", 2008.
- [68] T. Fan, J. Wang, and J. S. Buckley, "Evaluating crude oils by SARA analysis", 2002.
- [69] P. C. Painter, B. A. Veytsman, and J. Youtcheff, "Asphaltene Aggregation and Solubility", 2015.
- [70] S. Verdier, F. Plantier, D. Bessières, S. I. Andersen, E. H. Stenby, and H. Carrier, "Study of asphaltene precipitation by calorimetry", 2007.
- [71] F. M. Nasir, N. A Amiruddin, and U. T. Petronas, "Miscible CO₂ injection: sensitivity to fluid properties", 2008.
- [72] N. a E. da Silva, V. R. D. R. Oliveira, M. M. S. Souza, Y. Guerrieri, and G. M. N. Costa, "New method to detect asphaltene precipitation onset induced by CO₂ injection", 2014.
- [73] J. A. Sepúlveda, J. P. Bonilla, and Y. Medina, "Predicción de la estabilidad de los asfaltenos mediante la utilización del análisis SARA para petróleos puros", 2012
- [74] A. Stankiewicz, "Foudation trogh member donations and a contribution from Offshore Europe", 2011.

- [75] X. Qin, P. Wang, S. K, and G. Pope, "Modeling asphaltene precipitation in reservoir simulation", 2000.
- [76] S. Negahban, G. P. Willhite, and S. M. Walas, "Modeling of three-phase liquid / liquid equilibria", 1988.
- [77] Q. Ma and G. Chen, "Prediction of vapor-liquid-liquid-hydrate phase equilibrium for multicomponent systems containing tetrahydrofuran", 2013.
- [78] M. R. Omidkhan, M. Nikookar, T. M. U, G. R. Pazuki, M. Ashtar, U. Technology, and L. Sahranavard, "SPE 101920 Calculation of Phase Behavior of Asphaltene Precipitation by Using a New EOS," 2006.
- [79] S. Corraera, S. A. Enitecnologie, and F. Donaggio, "Onset-Constrained Colloidal Asphaltene Model", 2000.
- [80] O. C. Mullins, H. Sabbah, A. E. Pomerantz, L. Barre, a. B. Andrews, Y. Ruiz-Morales, F. Mostowfi, "Advances in Asphaltene Science and the Yen – Mullins Model", 2012.
- [81] K. J. Leontaritis, G. A. Mansoori,"A colloidal- model for asphaltene flocculation from petroleum fluids", 1992.
- [82] S. Peramanu, C. Singh, M. Agrawala, and H. W. Yarranton, "Investigation on the reversibility of asphaltene precipitation", 2001.
- [83] J. O. Valderrama, "The state of the cubic equations of state", 2003.
- [84] J. Y. Zuo, O. C. Mullins, D. Freed, H. Elshahawi, C. Dong, and D. J. Seifert, "Advances in the Flory-Huggins-Zuo equation of state for asphaltene gradients and formation evaluation", 2013.
- [85] G. M. Kontogeorgis and G. K. Folas, "Thermodynamic models for industrial applications - from classical and advanced mixing rules to association theories", 2010.
- [86] G. M. Kontogeorgis and I. G. Economou, "Equations of state: From the ideas of van der Waals to association theories", 2010.
- [87] S. R. Panuganti, "Asphaltene Behavior in crude oil systems", 2013.
- [88] O. S. Hustad, N. Jia, K. S. Pedersen, A. Memon, and S. Leekumjorn, "High-pressure data and modeling results for phase behavior and asphaltene onsets of gulf of mexico oil mixed with nitrogen", 2014.
- [89] M. Sedghi and L. Goual, "PC-SAFT modeling of asphaltene phase behavior in the presence of nonionic dispersants", 2014.

-
- [90] J. Y. Zuo, D. Zhang, and D. B. Robinson, "Plus Fraction Characterization and PVT Data Regression for Reservoir Fluids near Critical Conditions", 2000.
- [91] K. S. Pedersen and P. L. Christensen, "Phase Behavior of Petroleum Reservoir Fluids", 2007.
- [92] O. S. Isehunwa and G. K. Falade, "improved characterization of heptanes-plus fractions of light crudes", 2007.
- [93] C. H. Whitson, "characterizing hydrocarbon plus fractions", 1983.
- [94] K. Akbarzadeh, S. Ayatollahi, M. Moshfeghian, H. Alboudwarej, and H. W. Yarranton, "Estimation of SARA fraction properties with the SRK EOS", 2004.
- [95] D. S. H. Wong and S. I. Sandler, "A theoretically correct mixing rule for cubic equations of state", 1992.
- [96] N. Shamsundar and J. H. Lienhard, "Equations of state and spinodal lines — a review", 1993.
- [97] D. Hill, O. Liétard, B. Piot, and G. King, "Formation Damage: origin, diagnosis and treatment strategy", 2000.
- [98] S. Lopera, "Seminario de Daño de Formación. Universidad Nacional de Colombia. Sede Medellín", 2014.
- [99] F. Civan, "Formation damage mechanisms and their phenomenological modeling: an overview", 2007.
- [100] T. Jafari Behbahani, C. Ghotbi, V. Taghikhani, and a. Shahrabadi, "Experimental investigation and thermodynamic modeling of asphaltene precipitation", 2011.
- [101] a Restrepo, M. Ruiz, N. Rendón, and S. Lopera, "Practical Modelling of Asphaltene Related Damage in Volatile Oil Reservoirs", 2010.
- [102] J. J. Adams, "Asphaltene Adsorption, a Literature Review", 2014.
- [103] R. Cimino, S. Correra, P. a Sacomani, and C. Camiani, "Thermodynamic Modelling for Prediction of Asphaltene Deposition", 1995.
- [104] J. K. Pucknell and P. J. Clifford, "Calculation of Total Skin Factors", 1991.
- [105] J. Amaelule, D. Kersey, D. Norman, and P. Shannon, "Advances in formation damage assessment and control strategies", 1998
- [106] S. Wang, "Simulation of asphaltene deposition in petroleum reservoirs during primary oil recovery", 2000.

- [107] S. Kord, O. Mohammadzadeh, R. Miri, and B. S. Soulgani, "Further investigation into the mechanisms of asphaltene deposition and permeability impairment in porous media using a modified analytical model", 2014.
- [108] C. Gruesbeck and R. E. Collins, "Entrainment and Deposition of Fine Particles in Porous Media," *Soc. Pet. Eng. J.*, vol. 22, no. December, pp. 847–856, 1982.
- [109] V. Hematfar, Z. Chen, and B. B. Maini, "Development of a numerical scheme for simulation of asphaltene", 2015.
- [110] J. H. Abou-kassem, T. S. M. F. Ali, M. R. Islam, "petroleum reservoir simulation. A basic approach", 2006.
- [111] T. Ertekin and J. H. Abou-kassem, "Basic Applied Reservoir Simulation", 2001.
- [112] O. C. Mullins, "Review of the molecular structure and aggregation of asphaltenes and petroleomics", 2008.
- [113] O. C. Mullins, "asphaltene and polycyclic aromatic hidrocarbons", 2014.
- [114] C. David and C. Paredes, "Modelamiento escalado del daño por precipitación - depositación de asfaltenos en un yacimiento de petróleo", 2013.
- [115] C. LABORATORIES and ECOPETROL, "Reporte PVT fluido de yacimiento campo YA", 1989.
- [116] V. Chalangan, H. Firoozinia, R. Kharrat, and N. Chalangan, "Generation of asphaltene deposition envelope using artificial neural network", 2014.
- [117] www.anh.gov.co, disponible en <http://www.anh.gov.co/Paginas/inicio/default.aspx>.
- [118] A. Rojas, N. Acevedo, and C. Franco, "Estudio de la depositación de orgánicos en el pozo Cupiagua", 2005.
- [119] O. C. Mullins, J. Y. Zuo, C. Dong, H. Elshahawi, D. J. Seifert, and M. E. Cribbs, "The dynamics of fluids in reservoirs", 2013.
- [120] G. A. Mansoori, "Modeling and prevention of asphaltene and other heavy organic deposition", 1994.
- [121] M. Mohsen-Nia, H. Moddaress, and G. a. Mansoori, "A Simple Cubic Equation of State for Hydrocarbons and Other Compounds", 1993.

8.ANEXOS.

ANEXO 1. Termodinámica del Modelo de Solubilidad.

El modelo termodinámico asume que la precipitación de asfalteno ocurre como un proceso reversible el cual permite encontrar el equilibrio termodinámico entre las fases líquido, vapor y asfalteno. Hirschberg considera que el modelo termodinámico de tres fases debe tomarse como una combinación entre el modelo liquido-vapor y el modelo liquido-líquido y por medio de las ecuaciones de estado encontrar los puntos de equilibrio. Combina dos teorías importantes en la termodinámica de polímeros (1) Modelo general de solución de Flory-Huggins y el parámetro de solubilidad de Hilderbrand los cuales se detallan a continuación:

Teoría general de solución polimérica de Flory-Huggins

La teoría Flory-Huggins constituye uno de los pilares sobre los que se ha construido la interpretación termodinámica moderna del comportamiento de las soluciones poliméricas dando lugar a muchos modelos de precipitación. El modelo de Flory-Huggins se basa en el modelo de malla el cual considera una mezcla de dos líquidos simples 1 y 2. Las moléculas Tipo 1 y 2 se caracterizan por ser pequeñas y esféricas a condiciones fijas de temperatura y volumen. Las moléculas 1 y 2 se ordenan sobre una malla como se indica en la Figura A1.1, cada molécula se sitúa vecina a la otra a distancias equidistantes (Prausnitz, 1969; Hirschberg, 1984; Andersen, 1999).

El modelo de malla considera los siguientes supuestos:

- El sistema se representa mediante un modelo de malla o red espacial.
- El volumen de cada bloque es igual al volumen de moléculas del disolvente

- El polímero se compone de r unidades monoméricas o segmentos definido a partir de los volúmenes de la molécula de solvente (v_a) y de la molécula de disolvente (v_s). r se define como: $r = v_a/v_s$
- Cada segmento tiene un número z de moléculas de solvente alrededor del polímero, se le conoce como número de coordinación.
- Las interacciones moleculares no contribuyen a la entropía pero si al calor de mezclado.

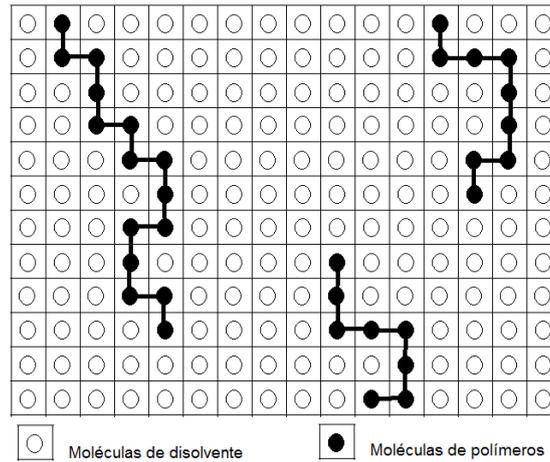


Figura A1-1. Distribución espacial de las moléculas poliméricas según la teoría Flory-Huggins

Las moléculas Tipo 1 (solvente) se consideran esferas simples y las moléculas Tipo 2 (polímero) como cadenas flexibles formadas por un número particular de segmentos móviles. El espacio ocupado por las moléculas de solvente corresponde a N_1 y el número de moléculas ocupadas por el polímero N_2 con r segmentos. El número total de sitios ocupados en la malla está dado por $(N_1 + rN_2)$.

Las fracciones ocupadas por la molécula tipo 1 y tipo 2 son ϕ_1 y ϕ_2 , las cuales se calculan de la siguiente forma:

$$\phi_1 = \frac{N_1}{N_1 + N_2r} \quad \phi_2 = \frac{N_2r}{N_1 + N_2r} \quad (A1.1)$$

La energía libre de la mezcla consiste en la suma de dos términos, el primero corresponde a la entalpía de la mezcla y el segundo al término de entropía.

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (A1.2)$$

Donde H_m y S_m se refieren a la entalpía y entropía de mezcla y T es la temperatura del sistema. La teoría general de soluciones asume que para moléculas de igual tamaño la

entropía puede calcularse de forma similar a una mezcla ideal y que si $\Delta G_m < 0$ entonces la disolución será favorable y espontánea.

El cálculo de la entropía hace uso del modelo de malla como el que se muestra en la Figura A1.1, como una solución mediante la ocupación al azar de las moléculas de polímero y solvente en los lugares disponibles en la malla, el número de formas “ Ω ” que se pueden ocupar determina la entropía del sistema, el cual con la ley de Boltzmann se calcula de la forma:

$$S = k \ln(\Omega) \tag{A1.3}$$

$$k = 1.380662 \times 10^{-23} \text{ J/K}$$

El número de formas Ω esta dado por

$$\Omega = \frac{N!}{N_1! N_2!} \tag{A1.4}$$

N es el número total de posiciones presentes en la malla.

El modelo de Flory–Huggins obtiene una expresión para la entropía para una solución polimérica en función de las fracciones ocupadas por cada molécula de la solución:

$$\Delta S_m = -k(N_1 \ln \phi_1 + N_2 \ln \phi_2) \tag{A1.5}$$

Para estimar la entalpia se propone calcular la energía de contacto entre las moléculas del soluto y disolvente optando por el enfoque tomado por van der Vaal, de forma específica, haciendo uso del calor de mezclado:

$$\Delta H_m = (\sqrt{\Delta E_1} - \sqrt{\Delta E_2})^2 \phi_1 \phi_2 \tag{A1.6}$$

Donde ΔE_1 y ΔE_2 corresponde a la energía de vaporización de los componentes 1 y 2. La Ecuación (I.6) solo es consistente en los que la solución se compone de componentes de igual tamaño en ausencia de fuerzas externas de interacción. El cálculo de la energía se realiza según las interacciones entre moléculas de solvente y los segmentos del soluto. Considerando un segmento del polímero y $z\phi_1$ moléculas de solvente vecinas al segmento, la energía de interacción se calcula de la forma:

$$\phi_1 z w_{12} + \phi_2 z w_{22} \tag{A1.7}$$

Donde w_{12} es la energía de interacción disolvente-polímero y w_{22} la energía de interacción polímero-polímero.

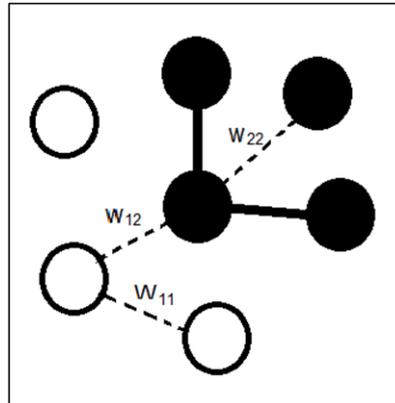


Figura A1-2. Ilustración esquemática de las energías de interacción entre polímero-solvente, solvente-solvente y polímero-polímero.

La energía total para el polímero es:

$$H_2 = \frac{1}{2} N \phi_2 (\phi_1 z w_{12} + \phi_2 z w_{22}) \quad (A1.8)$$

Y para las moléculas del solvente:

$$H_1 = \frac{1}{2} N \phi_1 (\phi_1 z w_{11} + \phi_2 z w_{12}) \quad (A1.9)$$

La entalpia de la mezcla se obtiene al sumar las energías de interacción y restar las energías de referencia en estado ideal.

$$\Delta H_m = (H_1 + H_2) - (H_{01} + H_{02}) \quad (A1.10)$$

Luego

$$\Delta H_m = \frac{1}{2} N z (\phi_2 (\phi_1 z w_{12} + \phi_2 z w_{22}) + \phi_1 (\phi_1 z w_{11} + \phi_2 z w_{12}) - \phi_1 w_{11} - \phi_2 w_{22}) \quad (A1.11)$$

Donde

$$\phi_1 + \phi_2 = 1 \quad (A1.12)$$

Y se define Δw_{12} como:

$$\Delta w_{12} = w_{12} - \frac{1}{2}(w_{11} + w_{22}) \quad (\text{A1.13})$$

Incluyendo las ecuaciones (I.11) y (I.13) en la ecuación (I.10) se tiene que

$$\Delta H_m = NZ\phi_1\phi_2\Delta w_{12} = N_1Z\phi_2\Delta w_{12} \quad (\text{A1.14})$$

Donde las interacciones w_{12} son mucho más fuertes que las interacciones w_{11} y las interacciones w_{22} . Los valores de Δw_{12} y ΔH_m son negativos y la mezcla ocurre en un proceso exotérmico. Cuando las interacciones w_{12} y w_{22} son más fuertes que las interacciones w_{11} entonces la entalpia es positiva y la mezcla ocurre en un proceso endotérmico, si $\Delta w = 0$ entonces la mezcla ocurre en un proceso atérmico.

Llegado a este punto, Flory caracteriza las interacciones entre pares de segmentos poliméricos y las interacciones polímero-solvente en un parámetro adimensional conocido como parámetro de interacción de Flory-Huggins χ_{12} :

$$\chi_{12} = \frac{Z\Delta w_{12}}{RT} \quad (\text{A1.15})$$

Luego reescribiendo la ecuación (I.14)

$$\Delta H_m = RT\chi_{12}\phi_1\phi_2 \quad (\text{A1.16})$$

Con estos resultados se puede estimar la energía libre para las soluciones poliméricas:

$$\Delta G_m = RT \left[\left(N_1 \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{r} \ln \phi_2 \right) + \chi_{12} \phi_1 \phi_2 \right] \quad (\text{A1.17})$$

Donde los primeros dos términos corresponden al término de combinación y el tercero el término de contacto.

El potencial químico (μ_i) y el coeficiente de actividad (γ_i) del soluto y del polímero pueden calcularse aplicando la ecuación Gibbs-Duhem de esta forma:

$$\frac{\Delta G_m}{N} = x_1(\mu_1 - \mu_1^0) + x_2(\mu_2 - \mu_2^0) \quad (\text{A1.18})$$

Luego el coeficiente de actividad para el soluto

$$\frac{\mu_1 - \mu_1^0}{RT} = \ln \gamma_1 = \ln \phi_1 + \left(1 - \frac{1}{r} \right) \phi_2 + \chi_{12} \phi_2^2 \quad (\text{A1.19})$$

Y para el polímero

$$\frac{\mu_2 - \mu_2^0}{RT} = \ln \gamma_2 = \ln \phi_2 + (1 - r)\phi_1 + r\chi_{12}\phi_1^2 \quad (I.20)$$

La separación de fases ocurre cuando la segunda derivada de la energía libre con respecto a las fracciones de soluto se hace cero, según los criterios de estabilidad del sistema.

$$\frac{d^2(\Delta G_m/N)}{dx_1^2} = 0 \rightarrow \frac{d\mu_2}{dx_1} = 0 \quad (A1.21)$$

Se debe destacar que el término χ_{12} es un parámetro que no se conoce a priori si no que se obtiene de forma experimental. En la Figura (A1.3) se muestra el comportamiento del coeficiente de fugacidad con diferentes parámetros de interacción. El parámetro de interacción de Flory-Huggins es independiente de la composición y se determina por las energías de interacción que caracterizan las fuerzas entre moléculas de polímeros y solvente. Si la masa del polímero es muy grande entonces el valor que puede tomar el coeficiente de interacción χ_{12} es de 0.5

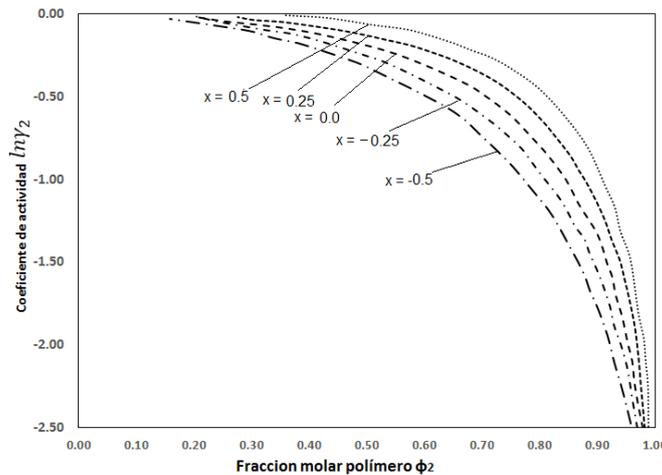


Figura A1.3. Coeficiente de Actividad modelos de Flory-Huggins.

En realidad la ecuación (I.17) no ofrece una buena descripción cuantitativa de soluciones poliméricas, pero si provee un buen criterio para el análisis cualitativo de la solubilidad del sistema. En [año] Hildebrand propone calcular este parámetro usando valores aproximados de solubilidad, los cuales se describen a continuación:

Calculo del Parámetro de interacción de Flory-Huggins. Modelo de Hildebrand

Según Hildebrand el cálculo de χ puede relacionarse con los parámetros de solubilidad, de la siguiente forma:

$$\chi = \frac{V_2}{RT} (\delta_2 - \delta_1)^2 \quad (\text{A1.23})$$

V_2 es el volumen molar del polímero y R es la constante universal de los gases. δ_2 y δ_1 se conocen como parámetros solubilidad del polímero y del soluto y describen de forma cuantitativa el grado de interacción entre las moléculas. Al adicionar la contribución de entropía del sistema la Ecuación (I.24) quedaría como:

$$\chi = \chi_s + \frac{V_2}{RT} (\delta_2 - \delta_1)^2 \quad (\text{A1.24})$$

Donde χ_s mide la contribución entrópica y suele asociarse al número de coordinación, z , de la forma $\chi_s = 1/z$ y puede tomar valores entre 0.3 y 0.4.

El parámetro de solubilidad es un valor numérico que indica la solvencia relativa de un compuesto en un solvente específico, su valor se obtiene al derivar la densidad de la energía cohesiva por medio de la energía de vaporización. La energía de vaporización o entalpia de vaporización es la cantidad de energía que requiere un compuesto para pasar del estado líquido al gaseoso. La energía interna de vaporización se calcula de la siguiente forma:

$$\Delta U^{vap} = \Delta H - RT \quad (\text{A1.25})$$

Al relacionar la Ecuación (I.26) y el volumen de la mezcla se obtiene una función para obtener la energía cohesiva, c , necesaria para encontrar el grado de solvencia de un compuesto

$$c = \frac{\Delta H - RT}{V_m} \quad (\text{A1.26})$$

V_m Corresponde al volumen molar. El valor de la energía de cohesión o energía de vaporización indica el grado de interacción de las fuerzas de Van der Waals presente en la solución. Se mide en calorías por centímetro cubico.

En 1936, Hildebrand define al parámetro de solubilidad como la raíz cuadrada de la energía cohesiva y su valor numérico indica la solvencia de un compuesto específico.

$$\delta = \sqrt{c} = \left(\frac{\Delta H - RT}{V_m} \right)^{1/2} \quad (\text{A1.27})$$

Tabla A1-1. Valores típicos del parámetro de solubilidad para algunos compuestos. Tomado de (Polymer Handbook Brandrup, Immergut y gruelke)

Compuesto	Parámetro de solubilidad [Mpa ^{1/2}]
Hidrogeno	3.0
Etano	6.0
n-pentano	7.0
n-hexano	7.24
n-octano	7.6
ciclohexano	8.5
n-dodecano	8.57
Tolueno	8.91
Benceno	9.15
Agua	23.5

Teoría de Polímeros Aplicado a una Mezcla Rica en Asfaltenos.

La teoría general de soluciones, obtenida a partir de los cambios de entropía y entalpia de la mezcla en soluciones isotérmicas, se ha aplicado de forma satisfactoria en el comportamiento de fases de los asfaltenos al suponer que tienen un comportamiento similar al de los polímeros.

En 1984, Hirschberg propone un modelo termodinámico liquido-líquido para la precipitación de asfaltenos usando la teoría de Flory-Huggins en donde se asume la coexistencia de dos fases, la primera corresponde a una mezcla de hidrocarburos libre de asfaltenos y la segunda fase contiene a los asfaltenos como una sustancia pura.

Empleando el modelo de Flory-Huggins sobre la solución polimérica se obtiene la Ecuación (A1.28) (Hirschberg, 1984; Burke, 1989, 1990; Kokal, 1992):

$$\ln \phi_{a,max} = \left(\frac{V_a}{V_s} - 1 \right) (\phi_a - \chi \phi_s^2) \quad (A1.28)$$

Donde $\phi_{a,max}$ corresponde a la fracción volumétrica de asfaltenos en la solución, V_a y V_s a los volúmenes molares del asfalteno y el solvente, ϕ_s es la fracción volumétrica del solvente y χ el parámetro de interacción de Flory-Huggins el cual se obtiene de las aproximaciones de Hildebrand:

$$\chi = \frac{V_a}{RT} (\delta_a - \delta_s)^2 \quad (A1.29)$$

Asumiendo que $\phi_s \gg \phi_a$, la Ecuación (A1.29) toma la forma:

$$\ln \phi_{a,max} = \left(\frac{V_a}{V_s} - 1 \right) - \frac{V_a}{RT} (\delta_a - \delta_s)^2 \quad (A1.30)$$

La ecuación (A1.30) es una aproximación del modelo Flory-Hugging-Hildebrand para obtener la fracción volumétrica máxima de asfaltenos solubles en una mezcla simple de hidrocarburos en función del volumen molar y el parámetro de solubilidad de los asfaltenos.

El volumen molar de los asfaltenos es difícil de determinar debido a que los asfaltenos corresponden a un conjunto de agregados y su volumen puede variar de acuerdo al número de agregados (Andersen y Speight). El parámetro solubilidad puede ser estimado con pruebas de manchas o por medidas de solubilidad en diferentes solventes asumiendo que el mejor valor de solubilidad se obtiene con el mejor solvente.

El parámetro de solubilidad del solvente se determina con una regla de mezclas:

$$\delta_s = \sum_i \phi_i \delta_i \quad (A1.30)$$

ANEXO 2. Ecuación de Estado PC-SAFT

La ecuación de estado PC-SAFT expresa el factor de compresibilidad de una mezcla como una desviación del factor de compresibilidad del gas ideal según las contribuciones atractivas y repulsivas de las moléculas.

$$Z = 1 + Z^{hc} + Z^{disp} \quad (A2-1)$$

La ecuación (42) muestra a Z^{hc} como el termino repulsivo y Z^{disp} como el termino atractivo.

La contribución de la energía libre por esferas rígidas en la ecuación de estado la muestra Masoori y colaboradores (41):

$$\frac{A_0^{hs}}{RT} = \frac{6}{\pi\rho} \left[\frac{\zeta_2^2 + 3\zeta_1\zeta_2\zeta_3^2}{\zeta_3(1-\zeta_3)^2} - \zeta_0 \left(1 - \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3^3} \right) \ln(1-\zeta_3) \right] \quad (A2-2)$$

Donde

$$\zeta_k = \frac{\pi\rho}{6} \sum_i X_i m_i d_i^k \quad (A2-3)$$

$$d_i(T) = \sigma_i \left[1 - 0.12 \exp\left(\frac{-3u_i^0}{kT}\right) \right] \quad (A2-4)$$

En las ecuaciones 3-30, 3-31 y 3-32, d_{ii}^k es el diámetro en función de la temperatura de las especies i en unidades de Angstroms y σ_i es el diámetro independiente de la temperatura de los segmentos.

La contribución por las cadenas se obtiene según la expresión:

$$\frac{A^{cadena}}{RT} = \sum_i X_i (1 - m_i) \ln \varphi_{hg}(d_{ii}) \quad (A2-5)$$

Donde φ_{hg} es la función de correlación por esferas rígidas y se obtiene de la siguiente forma:

$$\varphi_{hg}(d_{ii}) = \left[\frac{1}{1-\zeta_3} + \frac{3d_{ii}\zeta_2}{2(1-\zeta_3)^2} + \frac{d_{ii}^2\zeta_2^2}{2(1-\zeta_3)^3} \right] \quad \text{con } d_{ii} = \frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \quad (A2-6)$$

En términos del factor de compresibilidad

$$Z^{hc} = mZ^{hs} + \sum_i X_i (1 - m_i) \rho \frac{\partial \ln \varphi_{hg}(d_{ii})}{\partial \rho} \quad (A2-7)$$

Expresiones de Boublik y Mansoori (42) son usadas para mezclas de esferas rígidas en la Ecuación A2-8.

$$Z^{hc} = \frac{\zeta_3}{1 - \zeta_3} + \frac{3\zeta_1\zeta_2}{\zeta_0(1 - \zeta_3)^2} + \frac{3\zeta_2^3 - \zeta_3\zeta_2^3}{\zeta_0(1 - \zeta_3)^3} \quad (\text{A2-8})$$

El término de asociación se expresa como:

$$\frac{A^{Asoc}}{RT} = \sum_i X_i \left[\sum_{A_i} \left(\ln X^{A_i} - \frac{X^{A_i}}{2} \right) + \frac{1}{2} m_i \right] \quad (\text{A2-9})$$

Donde X^{A_i} es la fracción de moléculas i no agregadas en el sitio A.

$$X^{A_i} = \left[1 + \sum_j \sum_{B_j} \rho_j X^{B_j} \Delta^{A_i B_j} \right]^{-1} \quad (\text{A2-10})$$

Donde ρ_j es la densidad molar de j y $\Delta^{A_i B_j}$ es la fuerza de asociación entre los sitios A y B de dos moléculas diferentes i y j , y está dada por:

$$\Delta^{A_i B_j} = d_{ij}^3 \varphi_{ij}(d_{ij})^{seg} \kappa^{A_i B_j} \left[\exp\left(\frac{\varepsilon^{A_i B_j}}{kT}\right) - 1 \right] \quad (\text{A2-11})$$

Donde k es la constante de Boltzmann y φ_{ij} es la función de distribución radial para el segmento el cual es aproximado al valor de la distribución radial de las cadenas:

$$\varphi_{ij}(d_{ij})^{seg} \cong \varphi_{ij}(d_{ij})^{hs} \quad (\text{A2-12})$$

La energía de asociación u_i^0 usada en la Ecuación 37, es equivalente a la energía de asociación ε de las moléculas.

$$u^0 = \varepsilon \rightarrow u = u^0 \left(1 + \frac{e}{kT} \right) \text{ y } \frac{e}{k} = 10 \text{ con pocas excepciones} \quad (\text{A2-13})$$

Una simplificación de la función de distribución radial de los segmentos (xx); de tal forma que $\eta \equiv \zeta_3$, en la Ecuación 39.

$$\varphi_{ij}(d_{ij})^{seg} \cong \varphi_{ij}(d_{ij})^{hs} = \frac{2 - \eta}{2(1 - \eta)^3} \quad (\text{A2-14})$$

El término de dispersión, como se mostró previamente, corresponde a la parte repulsiva de la mezcla y originalmente en SAFT se describe como:

$$A^{seg} = A_0^{seg} \sum_i X_i m_i \quad (\text{A2-15})$$

A_0^{seg} Indica los segmentos no asociados. Y expresa la energía libre de Helmholtz de las esferas rígidas y la contribución de dispersión en los estados de referencia.

$$A_0^{seg} = A_0^{hs} + A_0^{disp} \quad \text{A2-16)}$$

Donde

$$\frac{A_0^{hs}}{RT} = \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1 - \eta)^2} \quad \text{(A2-17)}$$

$$A_0^{disp} = \frac{\varepsilon R}{k} \left(A_{01}^{disp} + \frac{A_{02}^{disp}}{T_R} \right) \quad \text{(A2-18)}$$

Donde:

$$A_{01}^{disp} = \rho_R [-0.85959 - 4.5424\rho_R - 2.1268\rho_R^2 + 10.285\rho_R^3] \quad \text{A2-19)}$$

$$A_{02}^{disp} = \rho_R [-1.9075 - 9.9724\rho_R - 22.216\rho_R^2 + 15.904\rho_R^3]$$

La cantidades reducidas están dadas por $T_R = kT/\varepsilon$ y $\rho_R = \left[\frac{6}{2^{0.5}\pi} \right] \eta$.

En la ecuación de estado PC-SAFT, el término de dispersión se calcula en función de la distribución radial entre los segmentos. La energía libre de Helmholtz de dispersión se calcula como:

$$\frac{A^{disp}}{kTN} = \frac{A_1}{kTN} + \frac{A_2}{kTN} \quad \text{(A2-20)}$$

Donde

$$\frac{A_1}{kTN} = -2\pi\rho m^2 \left(\frac{\varepsilon}{kT} \right) \sigma^3 \int_1^\infty \tilde{u}(x) \mathcal{G}^{hc} \left(m; \frac{x\sigma}{d} \right) x^2 dx \quad x = \frac{r}{\sigma} \quad y \quad \tilde{u}(x) = \frac{u(x)}{\varepsilon} \quad \text{(A2-21)}$$

$$\int_1^\infty \tilde{u}(x) \mathcal{G}^{hc} \left(m; \frac{x\sigma}{d} \right) x^2 dx = \sum_{i=0}^6 a_i \eta^i$$

$$a_i = a_{0i} + \frac{m-1}{m} a_{1i} + \left(\frac{m-1}{m} \right) \left(\frac{m-2}{m} \right) a_{2i}$$

Y

$$\frac{A_2}{kTN} = -\pi\rho m \left(1 - Z^{hc} + \rho \frac{\partial Z^{hc}}{\partial P} \right)^{-1} m^2 \left(\frac{\varepsilon}{kT} \right)^2 \sigma^3 \frac{\partial}{\partial \rho} \left[\rho \int_1^\infty \tilde{u}(x) \mathcal{G}^{hc} \left(m; \frac{x\sigma}{d} \right) x^2 dx \right] \quad \text{(A2-22)}$$

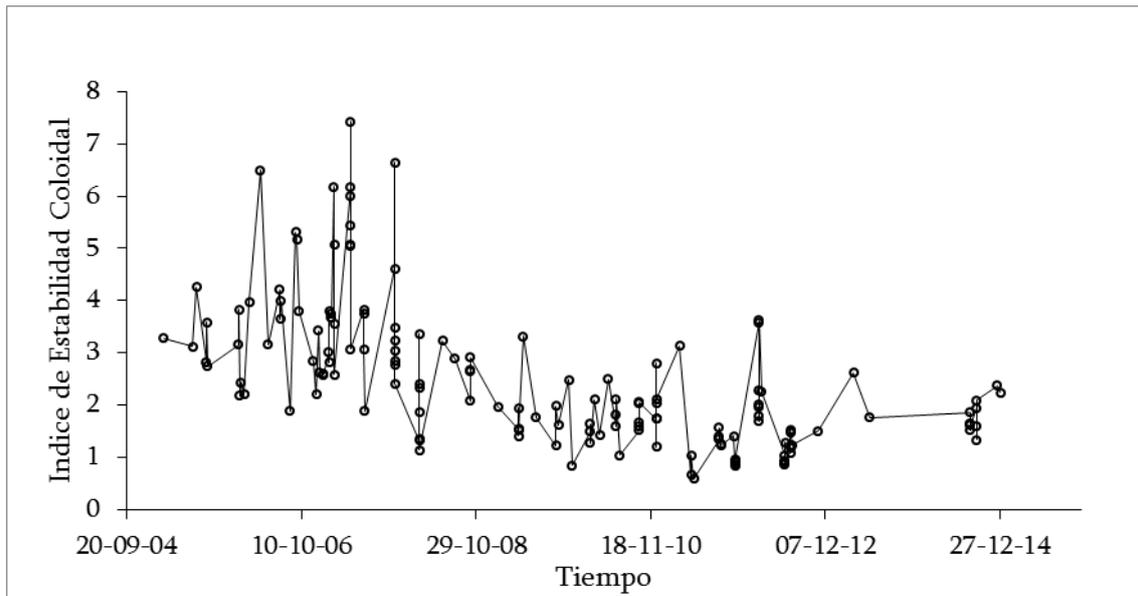
$$\frac{\partial}{\partial \rho} \left[\rho \int_1^\infty \tilde{u}(x) \mathcal{G}^{hc} \left(m; \frac{x\sigma}{d} \right) x^2 dx \right] = \sum_{i=0}^6 b_i \eta^i$$

$$b_i = b_{0i} + \frac{m-1}{m} b_{1i} + \left(\frac{m-1}{m}\right)\left(\frac{m-2}{m}\right) b_{2i}$$

Las ecuaciones A2-22 y A2-23 se desarrollaron usando el potencial de Lennard-Jones y la función de distribución radial de O'Lenick. Los términos a_{ji} y b_{ji} corresponden a constantes universales descritas en la Tabla A2-1.

Tabla A2.1. Constantes universales para las ecuaciones A2.21 y A2.22 en la EOS PC-SAFT (38).

i	a_{0i}	a_{1i}	a_{2i}	b_{0i}	b_{1i}	b_{2i}
0	0.91056314	0.30840169	0.09061484	0.72409469	0.57554981	0.09768831
1	0.63612814	0.18605312	0.45278428	2.23827919	0.69950955	0.2557575
2	2.68613479	2.50300473	0.59627007	4.00258495	3.89256734	9.15585615
3	26.5473625	21.4197936	1.72418291	21.0035768	17.2154716	20.642076
4	97.7592088	65.2558853	4.13021125	26.8556414	192.672264	38.8044301
5	159.591541	83.3186805	13.7766319	206.551338	161.826462	93.6267741
6	91.2977741	33.7469229	8.67284704	355.602356	165.207693	29.6669056



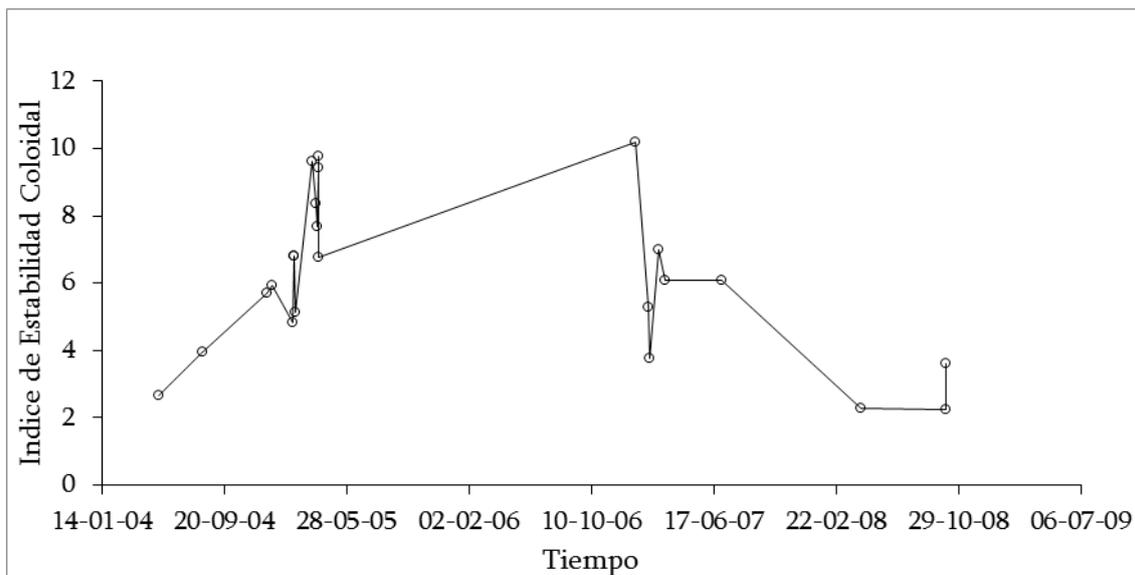


Figura A3-5: Registro de variación del índice de estabilidad coloidal (CII) con el tiempo. Campo PS.

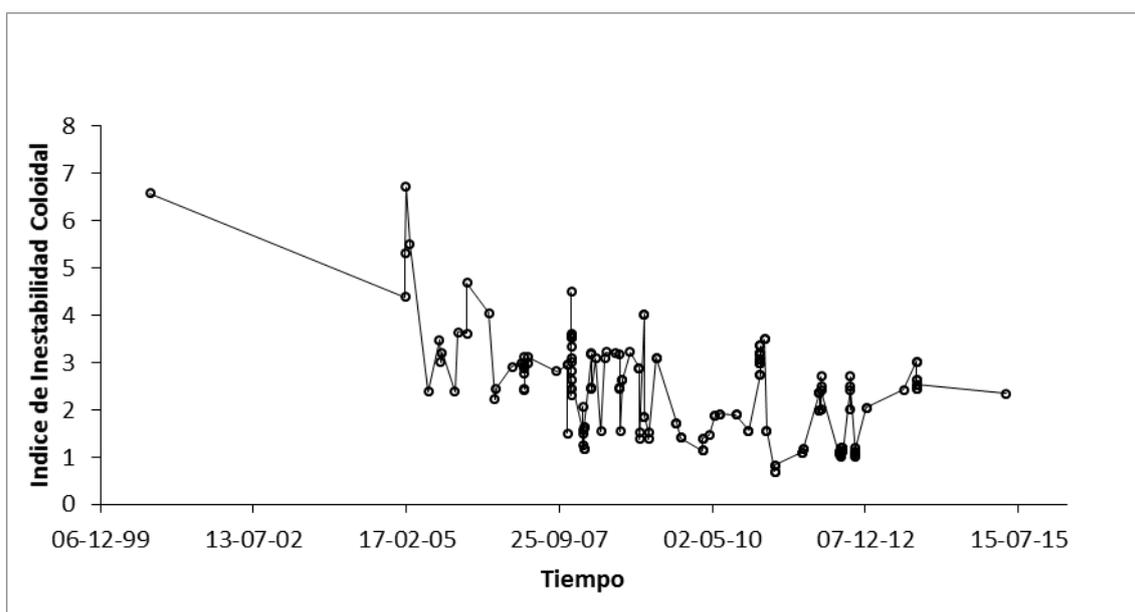


Figura A3-6: Registro de variación del índice de estabilidad coloidal (CII) con el tiempo. Campo RC.

En el Campo RC, las fechas posteriores a la estimulación muestran una reducción del índice de estabilidad coloidal, pero luego muestran un incremento lineal con pendiente constante en los siguientes periodos de tiempo. Esto indica que los asfaltenos pierden solvencia en un corto periodo de tiempo y luego recuperan su índice de inestabilidad natural.

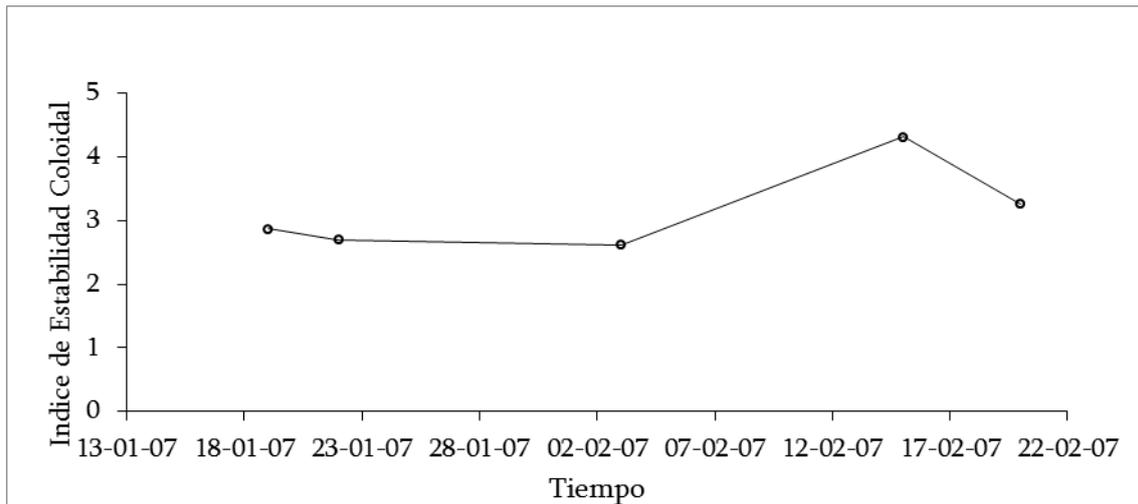


Figura A3-7: Registro de variación del índice de estabilidad coloidal (CII) con el tiempo. Campo DE.

Las Figuras A3-1 a A3-7 muestran el índice de inestabilidad coloidal (CII) en Campos con alta gravedad API, esto es alta concentración de metano (CH_4). El CII es alto en comparación al CII de crudos pesado como se muestra en la Figura A3-8

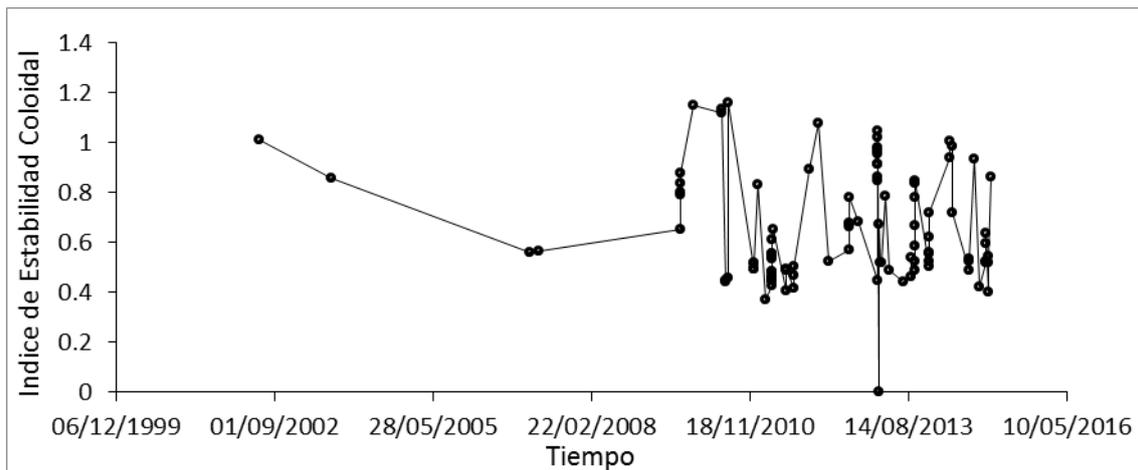


Figura A3-8: Registro de variación del índice de estabilidad coloidal (CII) con el tiempo. Campo CA.

El Campo CA muestra índices de inestabilidad bajos. Esto indica que los asfaltenos son estables y que la probabilidad de precipitación es muy baja o cero. El incremento del índice de inestabilidad coloidal muestra un proceso de estimulación, es decir que al mejorar la producción del crudo pesado por inyección de fluidos de estimulación se incrementa la inestabilidad de los asfaltenos y la probabilidad de precipitación aumenta un poco. Esto ocurre en muy poco tiempo, luego los asfaltenos vuelven a su estado natural.

En la Figura A3-9 se muestra el Campo SU, el cual muestra alta producción de dióxido de carbono (CO₂). A medida que el tiempo transcurre después del año 2010 se incrementa de forma acelerada la concentración de asfaltenos que se precipitan en el yacimiento, esto hace que aumente el índice de inestabilidad coloidal.

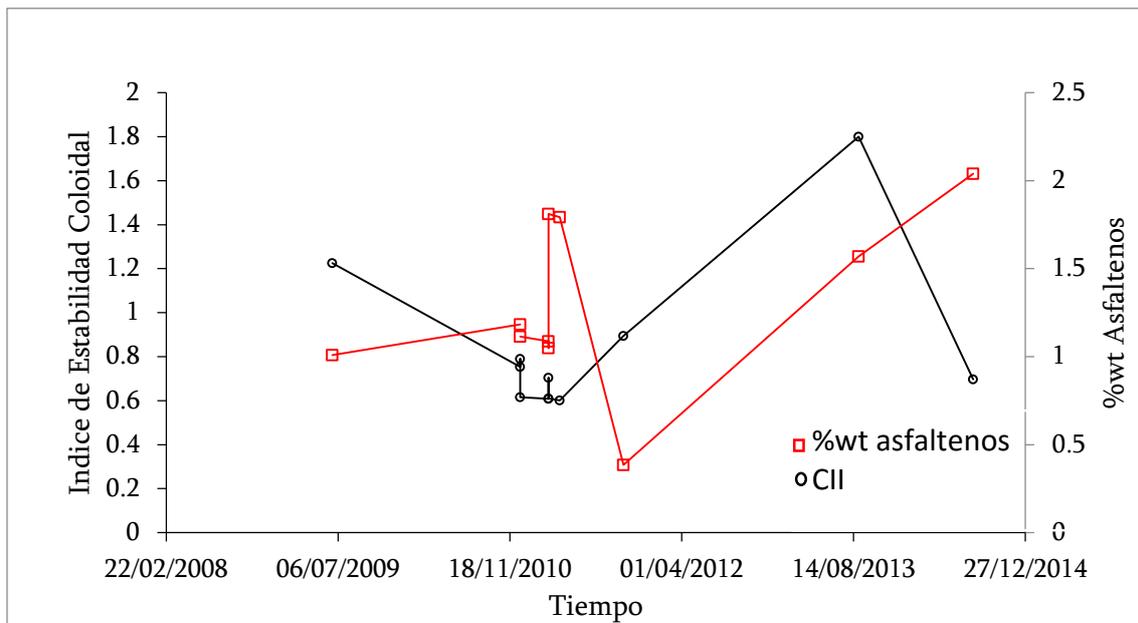


Figura A3-9: Registro de variación del índice de estabilidad coloidal (CII) y el %wt de asfaltenos con el tiempo. Campo SU.

A continuación se muestran los índices de inestabilidad para los campos LI, Campo LN, Campo LO, Campo TI, Campo YA, Campo AC y Campo LO.

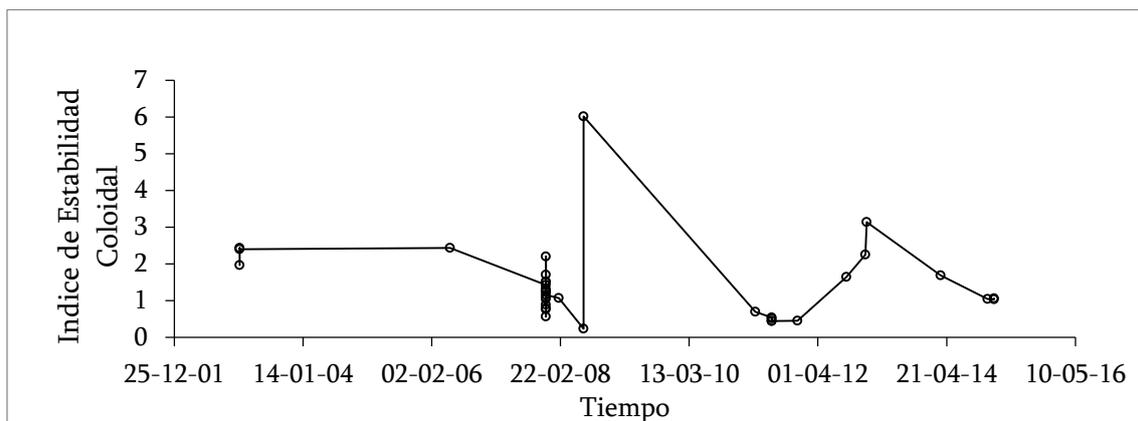


Figura A3-10: Registro de variación del índice de estabilidad coloidal (CII) con el tiempo. Campo LI

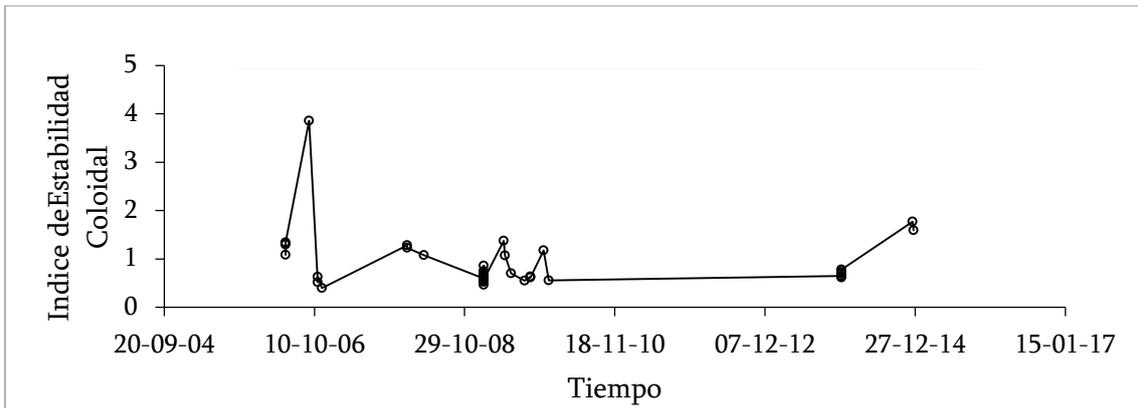


Figura A3-11: Registro de variación del índice de estabilidad coloidal (CII) con el tiempo. Campo LN.

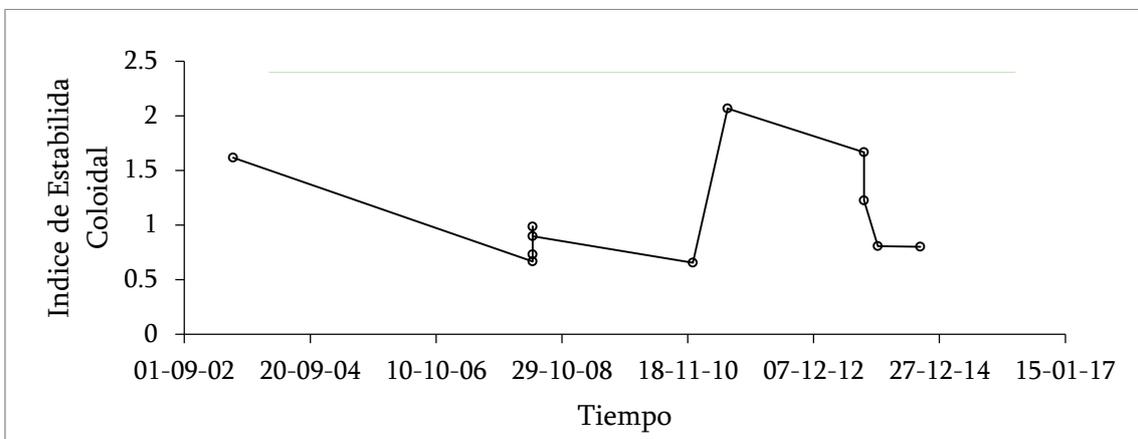


Figura A3-12: Registro de variación del índice de estabilidad coloidal (CII) con el tiempo. Campo LO.

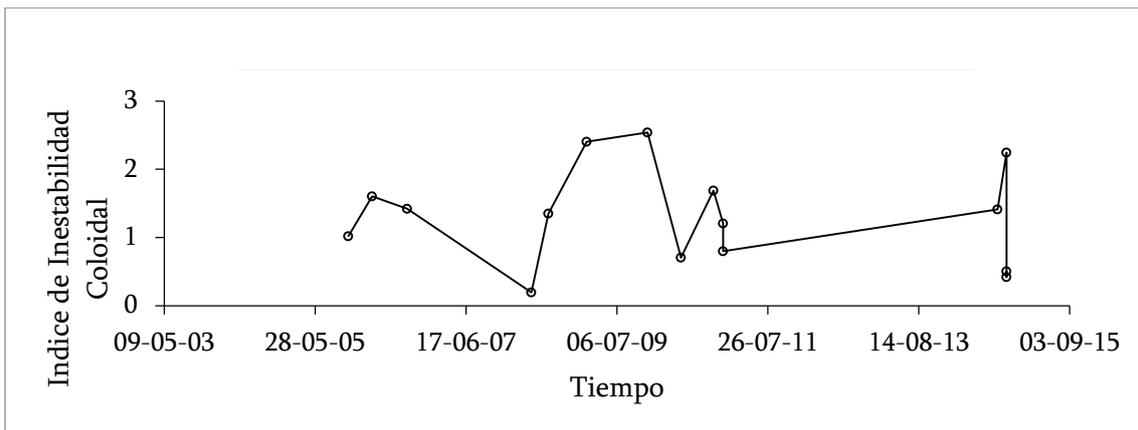


Figura A3-14: Registro de variación del índice de estabilidad coloidal (CII) con el tiempo. Campo TI.

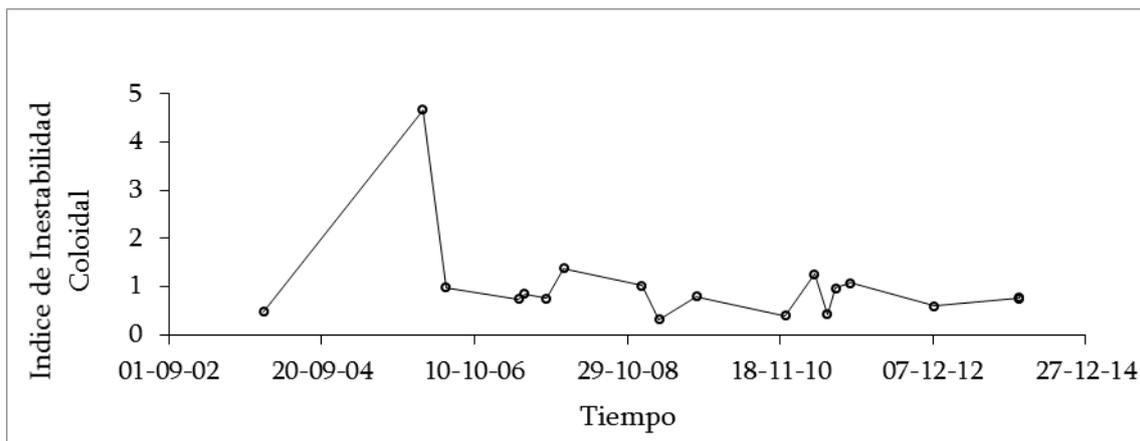


Figura A3-15: Registro de variación del índice de estabilidad coloidal (CII) con el tiempo. Campo YA.

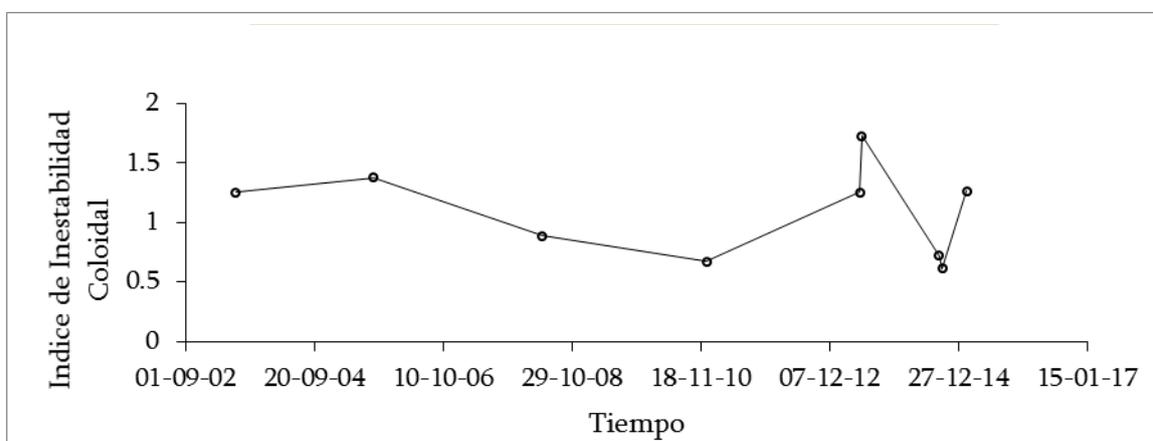


Figura A3-16. Registro de variación del índice de estabilidad coloidal (CII) con el tiempo. Campo AC.

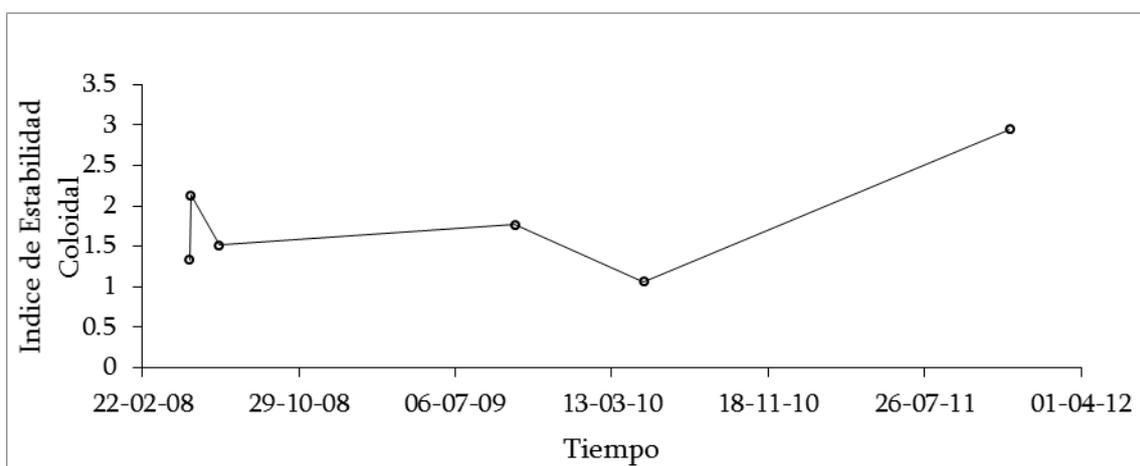


Figura A3-17. Registro de variación del índice de estabilidad coloidal (CII) con el tiempo. Campo AP.

ANEXO 4. Comportamiento de fases en Crudos colombianos.

El anexo 4 muestra los resultados de la herramienta de predicción APS2015 para el comportamiento de los fluidos en diversos campos colombianos. Los cálculos se realizaron con el modulo termodinámico para el cálculo de equilibrio de fases del programa APS2015.

CAMPO AC1.

Tabla AC-1. Características del Campo AC1

Características del crudo	
Ubicación:	Antioquia
Cuenca:	Valle Medio del Magdalena
Tipo de Crudo	Crudo Pesado
Gravedad API	15 a 22° API
Profundidad (ft)	5300
Pburbuja	756

Tabla AC-2. Composición Molar Porcentual del Campo AC1. Datos Ecopetrol

CO2	0,02	C15	4,37
N2	0,08	C16	4,01
C1	15,95	C17	3,40
C2	0,37	C18	3,56
C3	0,33	C19	3,23
IC4	0,11	C20	3,34
NC4	0,24	C21	2,88
IC5	0,13	C22	2,69
NC5	0,16	C23	2,47
C6	0,24	C24	2,25
C7	1,08	C25	2,09
C8	1,38	C26	1,84
C9	1,66	C27	1,53
C10	2,28	C28	1,71
C11	2,83	C29	1,57
C12	2,95	C30+	21,18
C13	4,16	Benceno	0,0009
C14	3,90	Tolueno	0,03

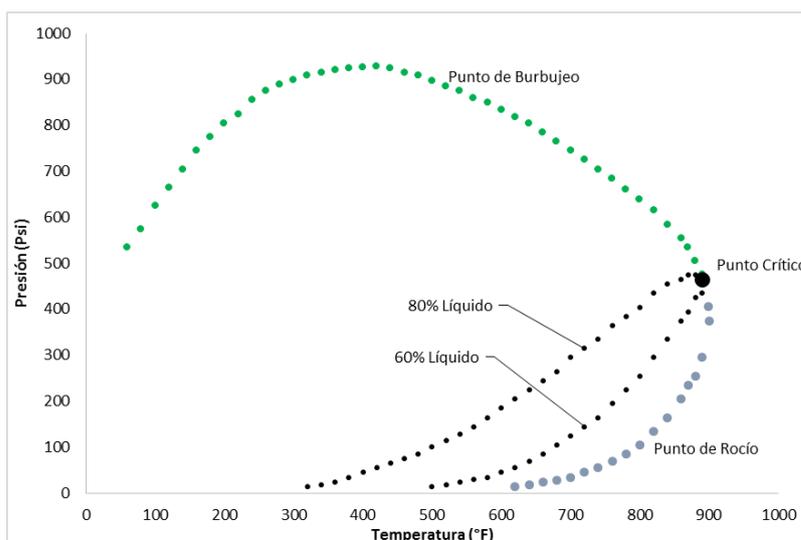


Figura AC.1. Diagrama de Fases P-T, Campo AC1

Tabla AC-3. Características del Campo AC1

Variables	Valor	Unidades
Pyto	2070	psi
Tyto	139	°F
Pb	756	psi
API	21	°
MW		%
GE	0,9185	gr/cc
C fluido	3.4067 E -06	1/psia
μyto	54,28	cp
μpb	43,88	cp
φ	20,3	%
K	50	mD

H 458 ft

Variables	Valor	Unidades
Asfaltenos	1,624	%
Parafinas	30,363	%
Resinas	30,97	%
Aromáticos	37,043	%

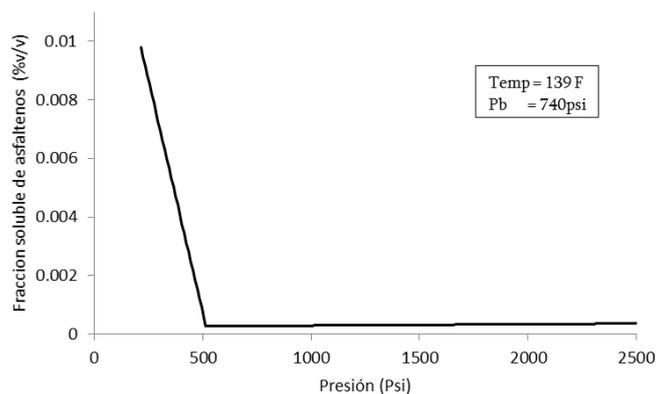


Figura AC-2. Fracción soluble de asfaltenos, AC1

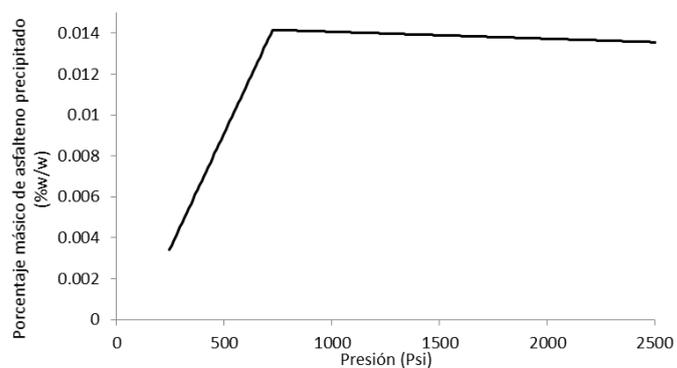


Figura AC-3. Fracción precipitada de asfaltenos, AC1

CAMPO AC2.

Tabla AC-4. Características del Campo AC2

Características del crudo	
Ubicación	Departamento del Meta
Cuenca	Llanos Orientales
Tipo de Crudo	Crudo Pesado
Gravedad API	12° API
Profundidad (ft)	9600
Temperatura (°F)	175
Producción	Petróleo - 63841 BPD (2013)
Promedio	Gas - 0 MMPCD (Enero a Marzo 2013)

Tabla AC-5. Composición Molar Porcentual del Campo AC2.

CO2	0,13	C15	3,44
N2	0,08	C16	3,18
C1	1,23	C17	3,01
C2	0,65	C18	2,97
C3	1,04	C19	2,85
IC4	0,55	C20	2,61
NC4	1,22	C21	2,41
IC5	1,04	C22	2,21
NC5	1,08	C23	2,10
C6	2,16	C24	1,95
C7	3,32	C25	1,85
C8	4,71	C26	1,75
C9	3,48	C27	1,71
C10	3,24	C28	1,68
C11	2,62	C29	1,67
C12	2,69	C30+	28,63
C13	3,30	Benceno	0,0005
C14	3,41	Tolueno	0,002

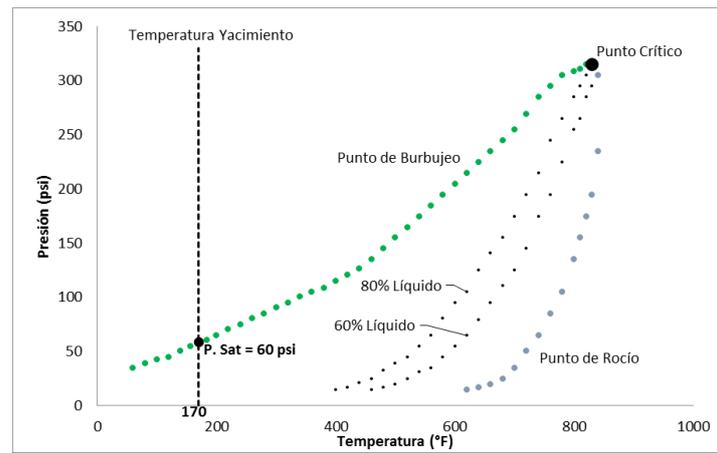


Figura AC-4. Diagrama de Fases P-T, Campo AC2

Tabla AC-6. Características del fluido del Campo AC2

Variables	Valor	Unidades
Pyto	3029	psi
Tyto	170	°F
Pb	130	psi
API	12.9	°
MW	-	%
GE	0.9822	gr/cc
C fluido	-	1/psia
μyto	145.85	cp
μpb	82.15	cp
Asfaltenos	15.271	%
Parafinas	18.239	%
Resinas	43.446	%
aromáticos	23.044	%

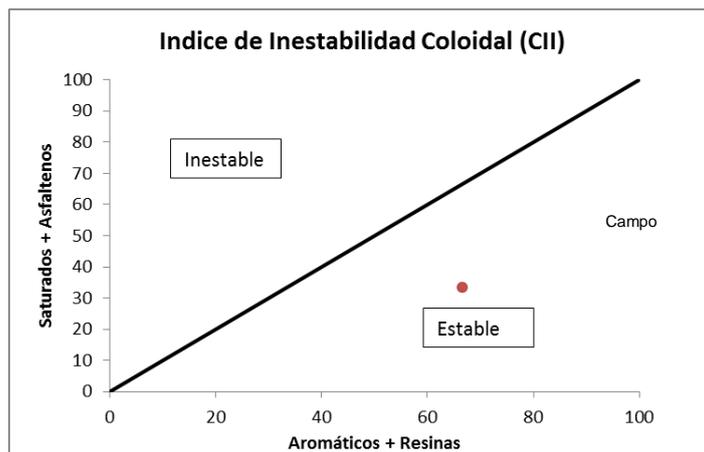


Figura AC-5. Análisis de estabilidad de asfaltenos. Índice de inestabilidad coloidal AC2

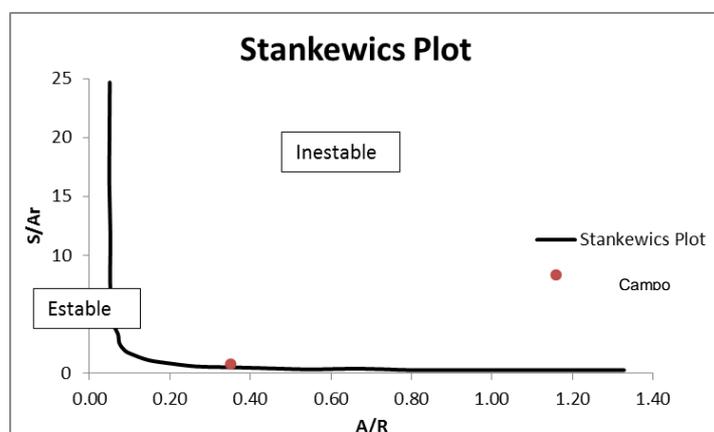


Figura AC-6. Análisis de estabilidad de asfaltenos. Stankewicz plot AC2

No hay precipitación de asfaltenos.

CAMPO AC3.

Tabla AC-7. Características del Campo AC3

Características del crudo	
Ubicación:	Departamento del Tolima
Cuenca:	Valle Superior del Magdalena
Tipo de Crudo:	Crudo Pesado
Gravedad API:	28° API
Temperatura (°F):	150
Producción Promedio:	Petróleo - 217 BPD (2013)
	Gas - 0,01 MMPCD (Enero a Marzo 2013)

Tabla AC-8. Composición Molar Porcentual del Campo AC3.

CO2	0,2	C18	2,12
N2	0,24	C19	1,97
C1	12,08	C20	1,54
C2	2,92	C21	1,4
C3	4,02	C22	1,29
IC4	0,71	C23	1,2
NC4	2,46	C24	1,06
IC5	1,22	C25	1,01
NC5	2,11	C26	0,91
C6	4,01	C27	0,83
C7	4,7	C28	0,83
C8	5,66	C29	0,78
C9	4,3	C30	0,75
C10	4,12	C31	0,72
C11	3,94	C32	0,62
C12	3,36	C33	0,58
C13	3,58	C34	0,52
C14	2,93	C35	0,51
C15	2,79	C36+	11,07
C16	2,35	Benceno	0,12
C17	2,09	Tolueno	0,38

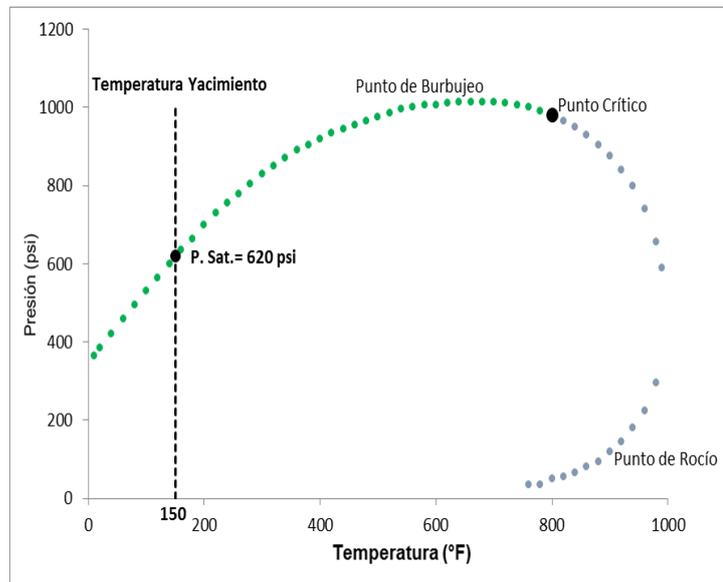


Figura AC-7. Diagrama de Fases P-T, Campo AC3

CAMPO AC4.

Tabla AC-9. Características del Campo AC4

Características del crudo.	
Ubicación	Departamento del Huila
Cuenca	Valle Superior del Magdalena
Tipo de Crudo	Petróleo Volátil
Gravedad API	31° API
Profundidad (ft)	10300
Temperatura (°F)	210
Producción Promedio	Petróleo - 1732 BPD (2013)

Tabla AC-10. Composición Molar Porcentual del Campo AC4. Datos Ecopetrol

CO ₂	1,04
N ₂	1,75
C ₁	25,31
C ₂	6,12
C ₃ - C ₄	14,81
C ₅ - C ₆	8,33
C ₇ -C ₁₀	18,16
C ₁₁ -C ₁₅	10,26
C ₁₆ +	14,22

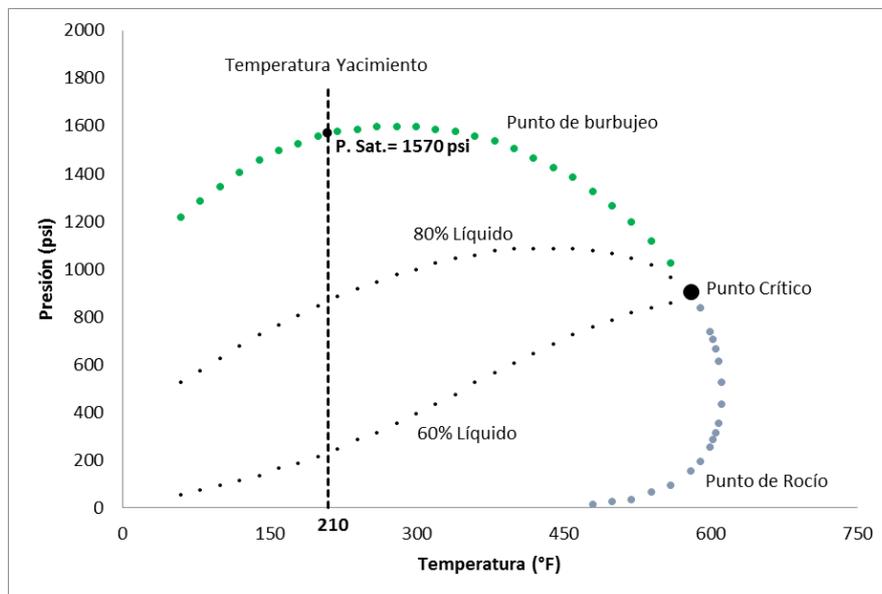


Figura AC-8. Diagrama de Fases P-T, Campo AC4. Datos Ecopetrol

CAMPO AC5.

Tabla AC-11. Características del Campo AC5

Características del crudo	
Ubicación	Departamento del Casanare
Cuenca	Llanos Orientales
Tipo de Crudo	Petróleo Volátil
Gravedad API	38 a 43° API
Profundidad (ft)	12500
Temperatura (°F)	240
Producción	Petróleo - 6984 BPD (2013)
Promedio	Gas - 225,31 MMPCD (Enero a Marzo 2013)

Tabla AC-12. Composición Molar Porcentual del Campo AC5. Datos Ecopetrol

CO2	0,15	C15	0,89
N2	4,10	C16	0,68
C1	49,86	C17	0,61
C2	9,03	C18	0,64
C3	6,57	C19	0,54
IC4	2,01	C20	0,47
NC4	3,54	C21	0,42
IC5	1,55	C22	0,40
NC5	1,24	C23	0,37
C6	1,32	C24	0,34
C7	2,03	C25	0,32
C8	2,22	C26	0,30
C9	1,81	C27	0,29
C10	1,45	C28	0,26
C11	1,05	C29	0,26
C12	0,91	C30+	1,88
C13	0,99	Benceno	0,17
C14	0,83	Tolueno	0,51

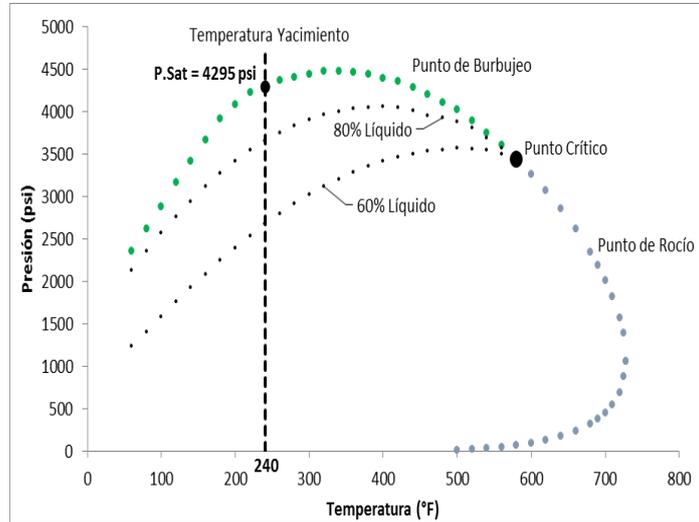


Figura AC-9. Diagrama de Fases P-T, Campo AC5

Tabla AC-13. Características del fluido del Campo AC5

Variables	Valor	Unidades
Presión inicial	5158	Psi
Altura de la formación	350	pies
Permeabilidad inicial	15	mD
Porosidad inicial	5	%
Concentración inicial de asfaltenos	0.45	%wt
Presión inicial	5158	Psi

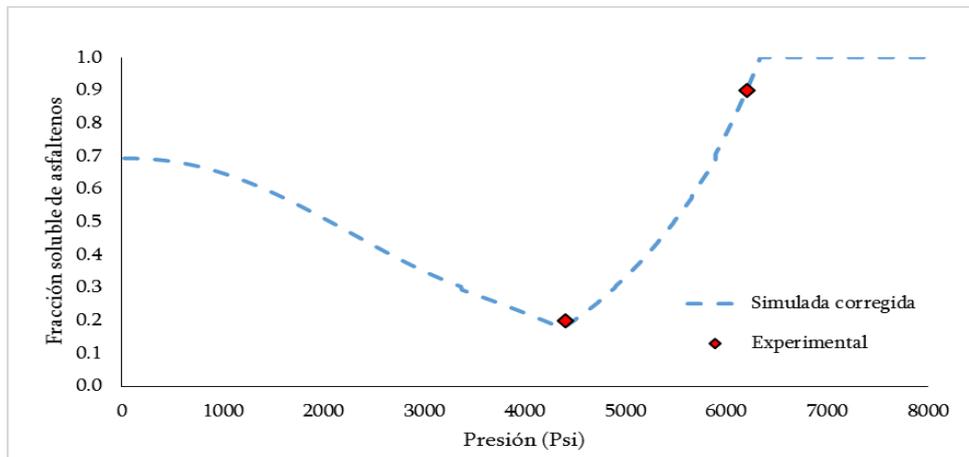


Figura AC-10. Fracción soluble de asfaltenos. Campo AC5

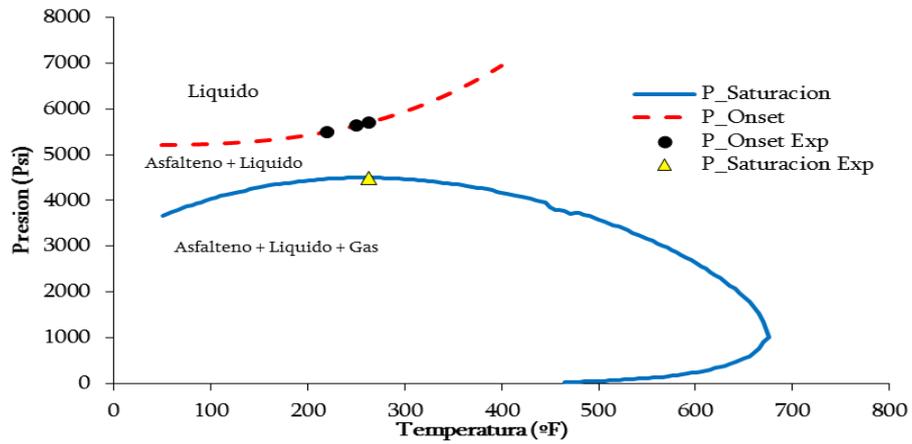


Figura AC-11. Diagrama de fases liquido-vapor- asfalteno. Campo AC5

CAMPO AC6.

Tabla AC-14. Características del Campo AC6

Características del crudo.	
Ubicación:	Departamento de Nariño
Cuenca:	Putumayo
Tipo de Crudo:	Petróleo Volátil
Gravedad API:	27° API
Temperatura (°F):	218
Profundidad (Ft):	7500
Producción	Petróleo - 425 BPD (2013)
Promedio:	Gas - 2,16 MMPCD (Enero a Marzo 2013)

Tabla AC-15. Composición Molar Porcentual del Campo AC6. Datos Ecopetrol

CO2	63,63
N2	0,79
C1	2,4
C2	0,83
C3	1,99
IC4	0,5
NC4	1,51
IC5	0,46
NC5	0,7
C6	1,03
C7+	26,16

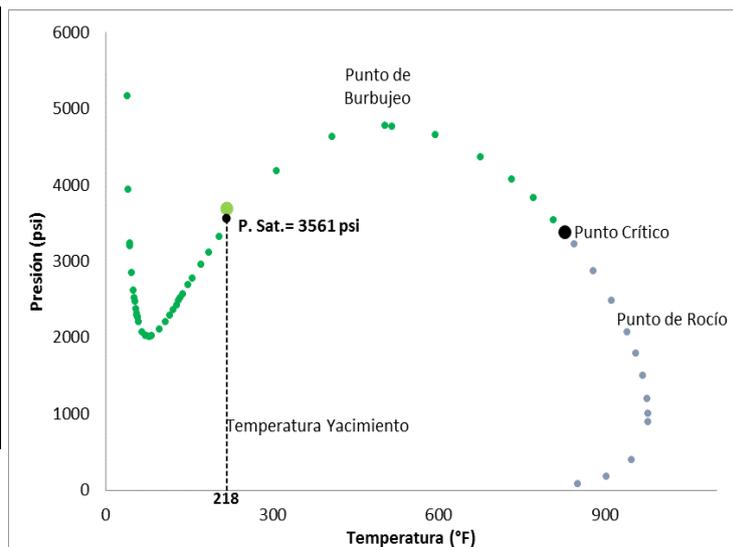


Figura AC-12. Diagrama de Fases P-T, Campo AC6

Tabla AC-16. Características del fluido del Campo AC6

Variables	valor
SATURADOS	38.3
AROMATICOS	38.3
RESINAS	21.8
ASFALTENOS	1.7
Presión de saturación (psi)	3561.0
Temp.de yacimiento (°F)	218.0
Porosidad inicial (%)	7%
Permeabilidad inicial (mD)	10
°API	26.5

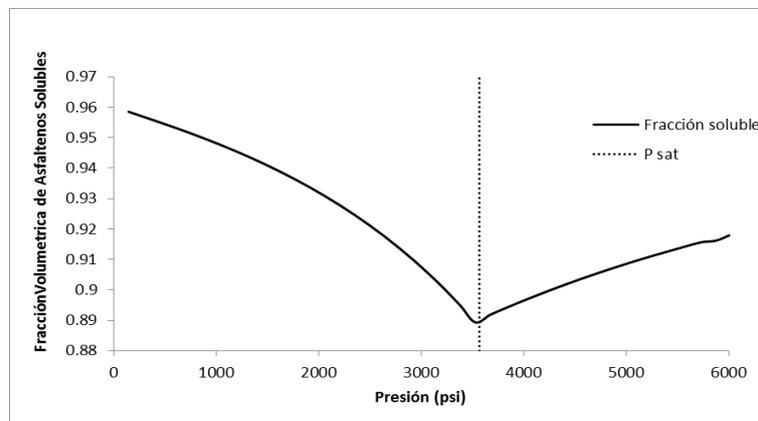


Figura AC-13. Fracción soluble de asfaltenos, AC6

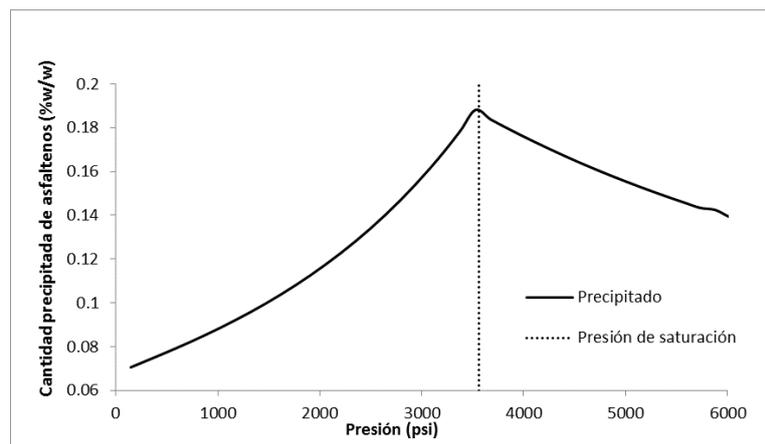


Figura AC-14. Cantidad de asfaltenos precipitados, AC6

CAMPO AC7.

Tabla AC-17. Características del Campo AC7

Características del crudo.	
Ubicación:	Departamento del Huila
Cuenca:	Valle Superior del Magdalena
Tipo de Crudo:	Petróleo Volátil
Gravedad API:	20° API
Profundidad (ft):	8000
Temperatura (°F):	190
Producción	Petróleo - 5050 BPD (2013)
Promedio:	Gas - 0,65 MMPCD (Enero a Marzo 2013)

Tabla AC-18. Composición Molar Porcentual del Campo AC7. Datos Ecopetrol

CO2	0,02
N2	0,39
C1	15,32
C2	3,07
C3	4,05
IC4	0,93
NC4	2,86
IC5	1,69
NC5	1,61
C6	3,23
C7+	66,83

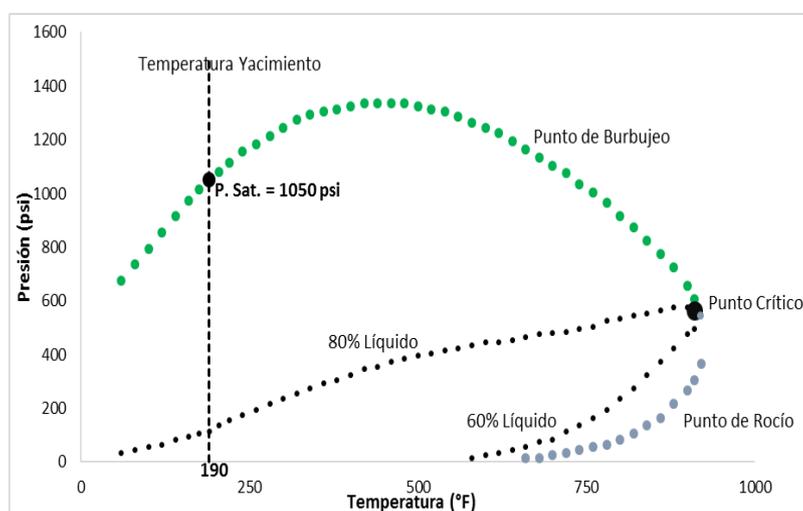


Figura AC-15. Diagrama de Fases P-T, Campo AC7

Tabla AC-19. Características del fluido del Campo AC7

Variables	Valor	Unidades
Pyto	3549	psi
Tyto	164	°F
Pb	1060	psi
API	20.1	°
MW	66.83	%
GE	0.9388	gr/cc
C fluido	4.97*10-6	1/psia
μyto	19.6	cp
μpb	14.2	cp
Asfaltenos	21.9	%
Parafinas	27.7	%
Resinas	11.7	%
aromáticos	38.7	%

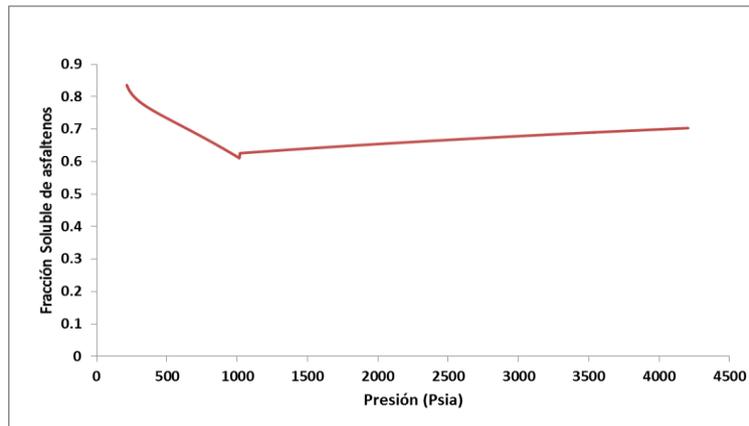


Figura AC-16. Fracción soluble de asfaltenos, Campo AC7

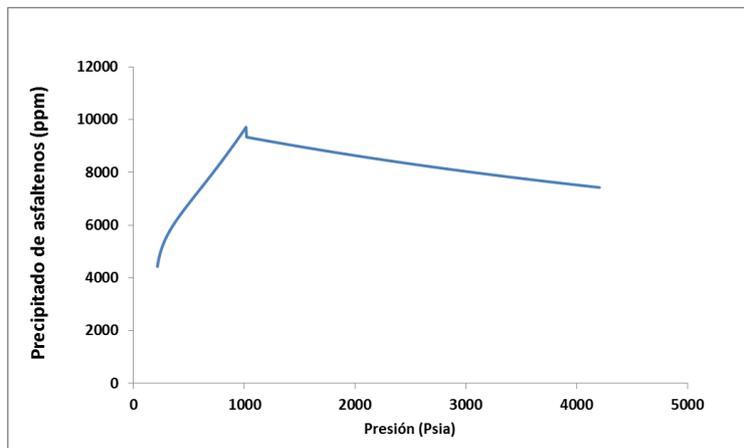


Figura AC-17. Cantidad precipitada de asfaltenos, Campo AC7

CAMPO AC8.

Tabla AC-20. Características del Campo AC8

Características del crudo.	
Ubicación:	Departamento del Huila
Cuenca:	Valle Superior del Magdalena
Tipo de Crudo:	Petróleo Volátil
Gravedad API:	30 a 40° API
Profundidad (ft):	12000
Temperatura (°F):	231
Producción	Petróleo - 726 BPD (2013)
Promedio:	Gas - 1,40 MMPCD (Enero a Marzo 2013)

Tabla AC-21. Composición Molar Porcentual del Campo AC8. Datos Ecopetrol

CO2	3,06
N2	0,16
C1	8,87
C2	4,4
C3	5,5
IC4	1,31
NC4	3,96
IC5	1,21
NC5	1,19
C6	4,07
C7+	66,27

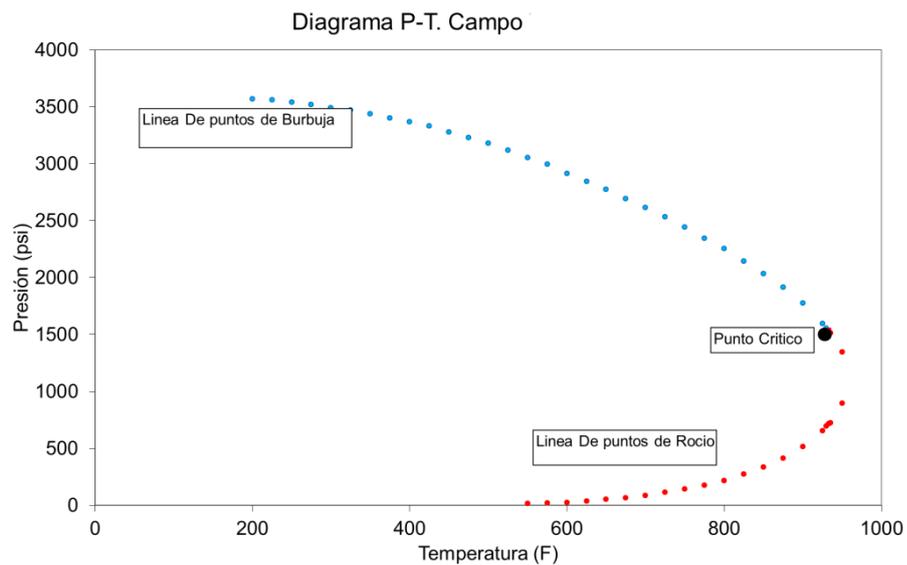


Figura AC-18. Diagrama de Fases P-T, Campo AC8

Tabla AC-22. Características del fluido del Campo AC8

<i>Variables</i>	<i>Valor</i>	<i>Unidades</i>
Pyto	5305	psi
Tyto	231	°F
Pb	3503	psi
API	36	°
MW	62.27	%
GE	0.6171	gr/cc
C fluido	1.92E-05	1/psia
μ_{yt}	0.406	cp
μ_{pb}	0.379	cp
ϕ	0.11	
K	48	mD
H	65	ft
Asfaltenos	0.32	%
Parafinas	58.93	%
Resinas	14.27	%
Aromaticos	26.47	%

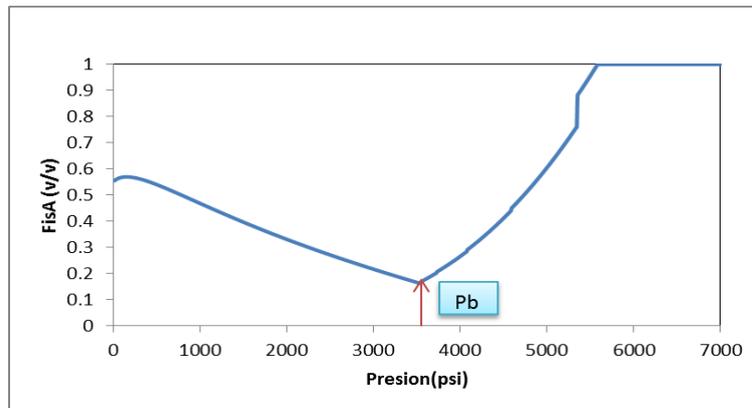


Figura AC-19. Fracción soluble de asfaltenos, Campo AC8

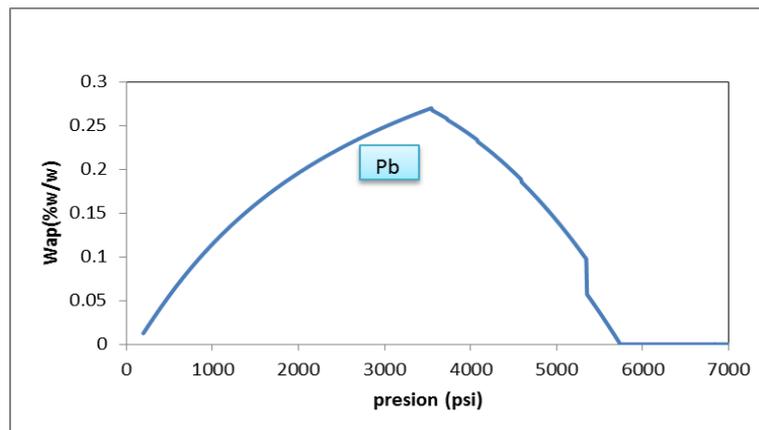


Figura AC-20. Cantidad de asfaltenos, Campo AC8

CAMPO AC9.

Tabla AC-23. Características del Campo AC9

Características del crudo.	
Ubicación:	Departamento del Meta
Cuenca:	Llanos Orientales
Tipo de Crudo:	Gas Condensado
Gravedad API:	30° API
Temperatura (°F):	252
Producción	Petróleo - 6550 BPD (2013)
Promedio:	Gas – 3,66 MMPCD (Enero a Marzo 2013)

Tabla AC-24. Composición Molar Porcentual del Campo AC9. Datos Ecopetrol

CO2	3,941
N2	0,393
C1	65,541
C2	12,665
C3	7,668
IC4	1,938
NC4	2,709
IC5	1,186
NC5	0,927
C6	1,006
C7	0,702
C8	0,832
C9	0,349
C10	0,002
C11+	0,002
Benceno	0,041
Tolueno	0,098

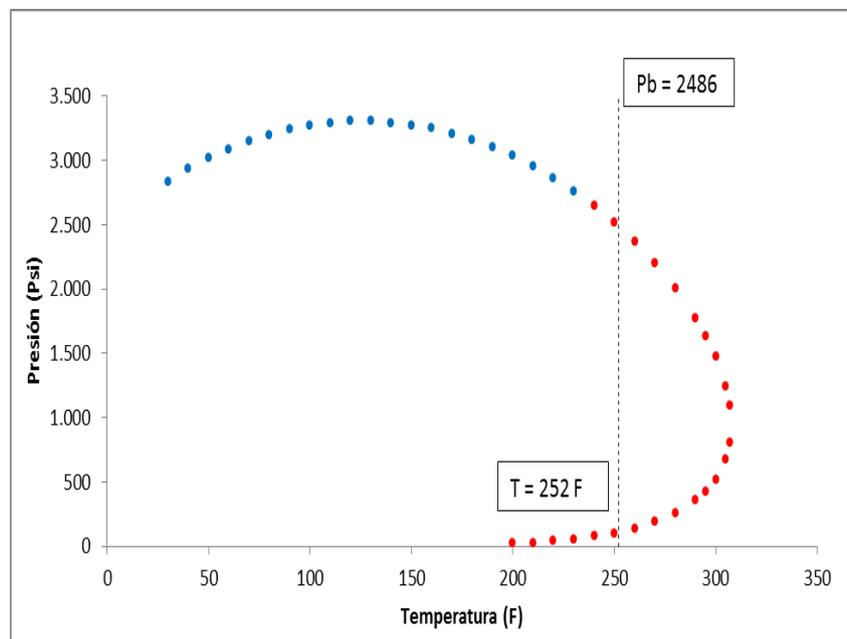


Figura AC-21. Diagrama de Fases P-T, Campo AC9

Tabla AC-25. Características del fluido del Campo AC9

<i>Variables</i>	<i>Valor</i>	<i>Unidades</i>
Pyto	4170	psi
Tyto	252	°F
Pb	2486.3	psi
API	30.45	°
MW	2.026	%
GE	0.8737	gr/cc
C fluido	1.14639 E -05	1/psia
μ_{to}	0.5	cp
μ_{pb}	0.456	cp
ϕ	15	%
K	80	mD
H	380	ft
Asfaltenos	5.64	%
Parafinas	45.14	%
Resinas	8.06	%
aromáticos	20.41	%

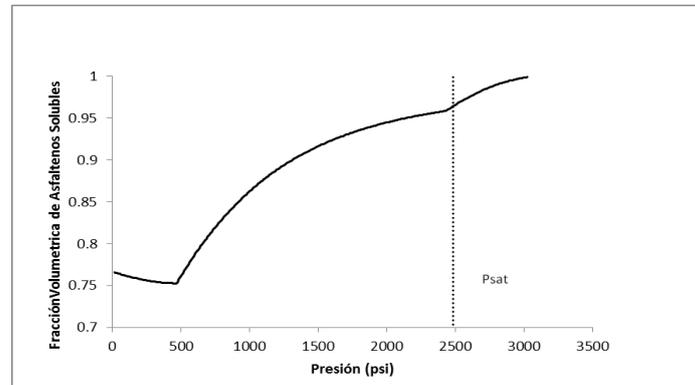


Figura AC-22. Fracción soluble de asfaltenos, Campo AC9

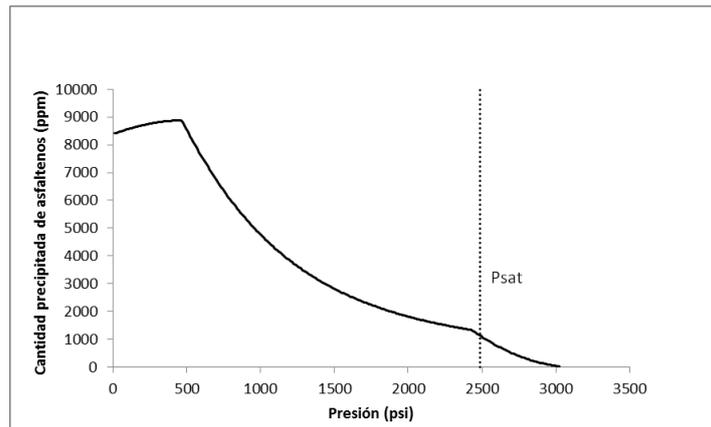


Figura AC-23. Cantidad precipitada de asfaltenos, Campo AC9

CAMPO AC10

Tabla AC-25. Características del Campo AC10

Características del crudo	
Ubicación:	Departamentos de Boyacá y Norte de Santander
Cuenca:	Llanos Orientales
Tipo de Crudo:	Gas Condensado
Gravedad API:	50° a 53° API
Profundidad (ft):	2200
Temperatura (°F):	280
Producción	Petróleo - 0 BPD (2013)
Promedio:	Gas - 32,05 MMPCD (Enero a Marzo 2013)

Tabla AC-26. Composición Molar Porcentual del Campo AC10. Datos Ecopetrol

CO2	0,38	C15	0,04
N2	1,81	C16	0,03
C1	86,87	C17	0,02
C2	5,89	C18	0,02
çC3	1,95	C19	0,01
IC4	0,56	C20	0,008
NC4	0,55	C21	0,005
IC5	0,31	C22	0,004
NC5	0,19	C23	0,002
C6	0,28	C24	0,002
C7	0,19	C25	0,001
C8	0,20	C26	0,0007
C9	0,19	C27	0,0004
C10	0,14	C28	0,0003
C11	0,10	C29	0,0002
C12	0,07	C30+	0,0002
C13	0,07	Benceno	0,02
C14	0,05	Tolueno	0,05

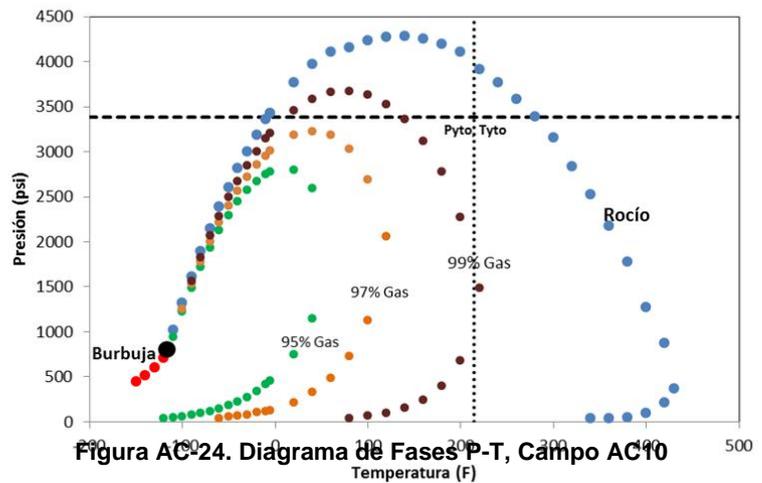


Figura AC-24. Diagrama de Fases P-T, Campo AC10

- Presión de yacimiento (Py) : 3470 psi
- Temperatura de Yacimiento (Ty): 214 °F
- Porcentaje de líquido máximo a T @ 214 °F: 1.0 %
- Presión de saturación 3945 psi

Tabla AC-27. Análisis SARA AC10

COMPONENTE	UNIDAD	valor
SATURADOS	% Peso	63.165
AROMATICOS	% Peso	23.16
RESINAS	% Peso	13.675
ASFALTENOS	% Peso	0

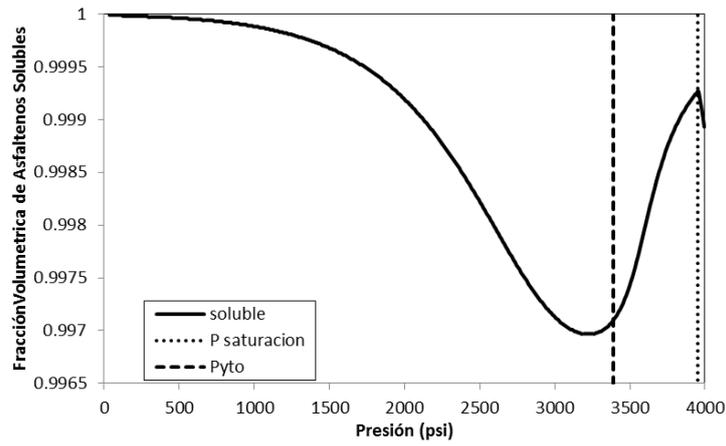


Figura AC-25. Fracción soluble de asfaltenos, Campo AC10

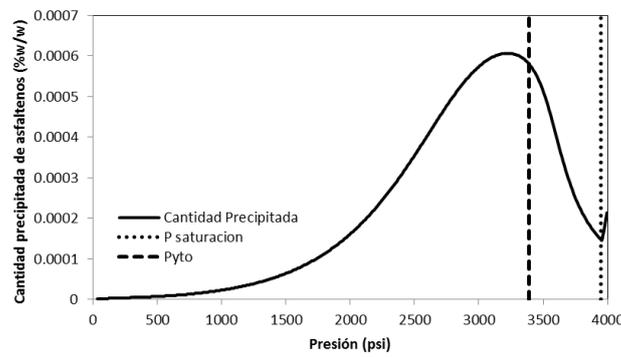


Figura AC-26. Cantidad precipitada de asfaltenos, Campo AC10

CAMPO AC11.

Tabla AC-28. Características del yacimiento. Campo AC11

Características del crudo	
Ubicación:	Departamento del Casanare
Cuenca:	Llanos Orientales
Tipo de Crudo:	Black oil
Gravedad API:	27° API
Profundidad (ft):	14295
Temperatura (°F):	281
Presión Yto:	5588 psi
	11860 Bls acumulados de aceite

Tabla AC-29. Composición Molar Porcentual del Campo AC11.

CO2	2.74
N2	0.30
C1	23.87
C2	3.80
C3	3.78
IC4	1.32
NC4	2.36
IC5	0.02
NC5	1.47
C6	1.53
C7+	2.62

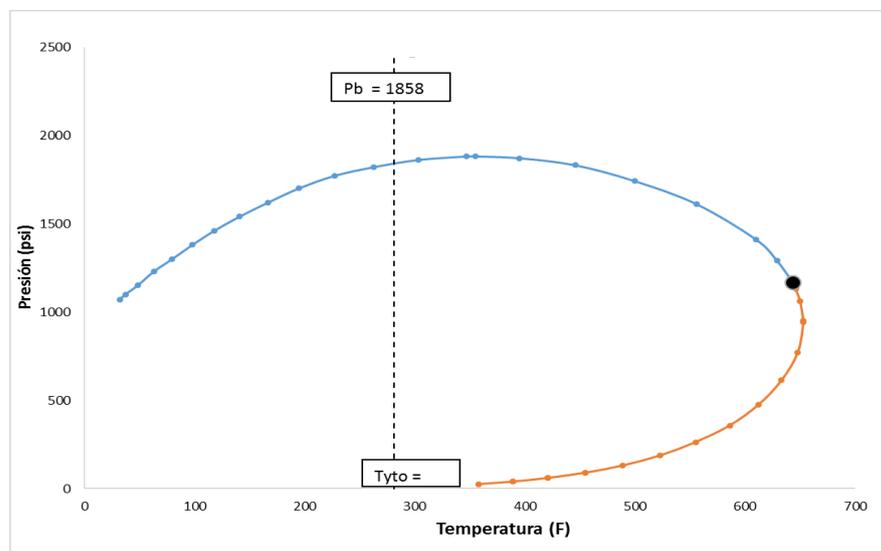


Figura AC-27. Diagrama de Fases P-T, Campo AC11

Tabla AC-30. Análisis SARA AC11

COMPONENTE	UNIDAD	valor
SATURADOS	% Peso	42.03
AROMATICOS	% Peso	28.7
RESINAS	% Peso	13.62
ASFALTENOS	% Peso	15.65

Tabla AC-31. Características del fluido del Campo AC11

<i>Variables</i>	<i>Valor</i>	<i>Unidades</i>
Pyto	5830	Psi
Tyto	281	°F
Pb	1858	Psi
API	27.4	°
MW	258.6	
GE	0.9023	gr/cc
C fluido	1.05E-5	1/psia

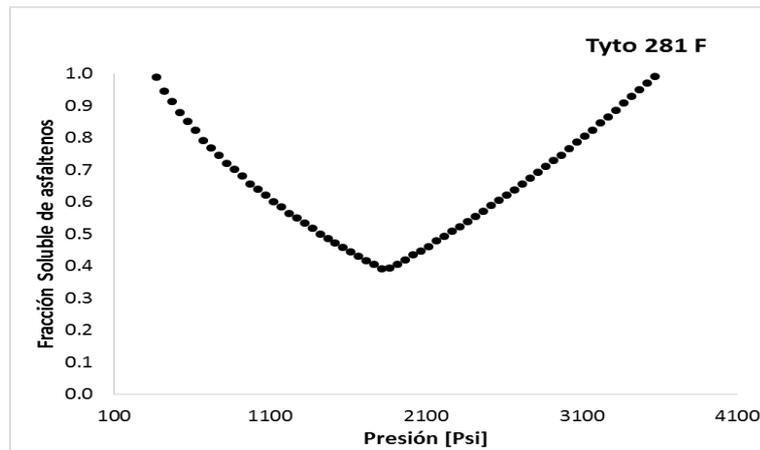


Figura AC-28. Fracción soluble de asfaltenos, Campo AC11

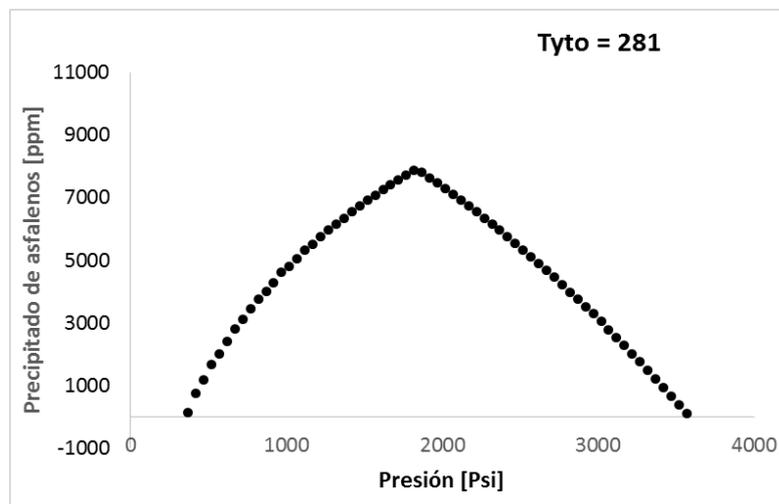


Figura AC-29. Cantidad precipitada de asfaltenos, Campo AC11

CAMPO AC12.

Tabla AC-32. Características yacimiento. Campo AC12

Características del crudo	
Ubicación:	Departamento del Santander
Cuenca:	valle medio del Magdalena
Tipo de Crudo:	Black oil
Gravedad API:	14
Profundidad (ft):	7380
Temperatura (°F):	205
Presión Yto:	3035 psi

Tabla AC-33. Composición Molar Porcentual del Campo AC12

CO2	0.27
N2	0.17
C1	0.24
C2	0.16
C3	0.29
IC4	0.38
NC4	0.69
IC5	0.85
NC5	0.85
C6	2.19
C7+	93.91

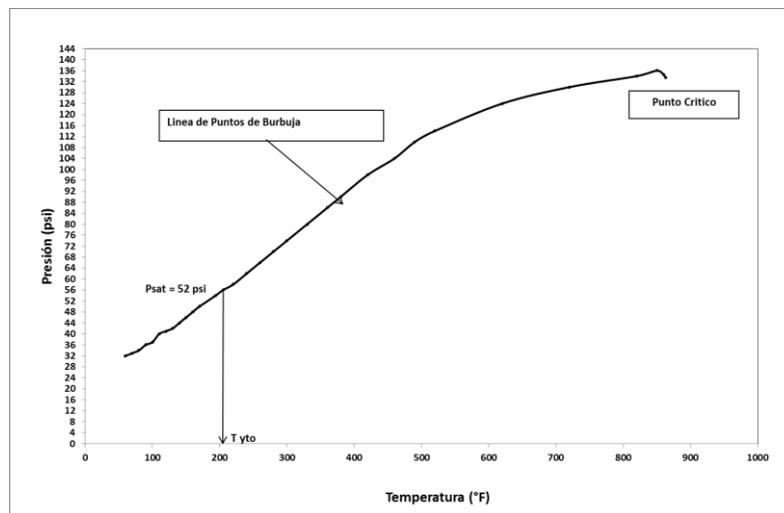


Figura AC-30. Diagrama de Fases P-T, Campo AC12

Tabla AC-34. Características del fluido del Campo AC12

Variables	Valor	Unidades
Pyto	3035	psi
Tyto	205	°F
Pb	52	psi
MW	525	
GE	0.8780	gr/cc

CAMPO AC13

Tabla AC-35. Composición Molar Porcentual del Campo AC13. Datos Ecopetrol

CO2	0,09	C18	2,61
N2	0,09	C19	2,44
C1	2,87	C20	1,93
C2	1,33	C21	1,75
C3	2,23	C22	1,59
IC4	1,30	C23	1,46
NC4	2,38	C24	1,33
IC5	1,76	C25	1,26
NC5	2,04	C26	1,08
C6	3,75	C27	1,05
C7	3,96	C28	0,99
C8	4,76	C29	0,96
C9	4,17	C30	0,90
C10	4,70	C31	0,83
C11	4,26	C32	0,70
C12	3,76	C33	0,70
C13	4,04	C34	0,60
C14	3,57	C35	0,57
C15	3,29	C36+	9,96
C16	2,77	Benceno	0,22
C17	2,49	Tolueno	0,86

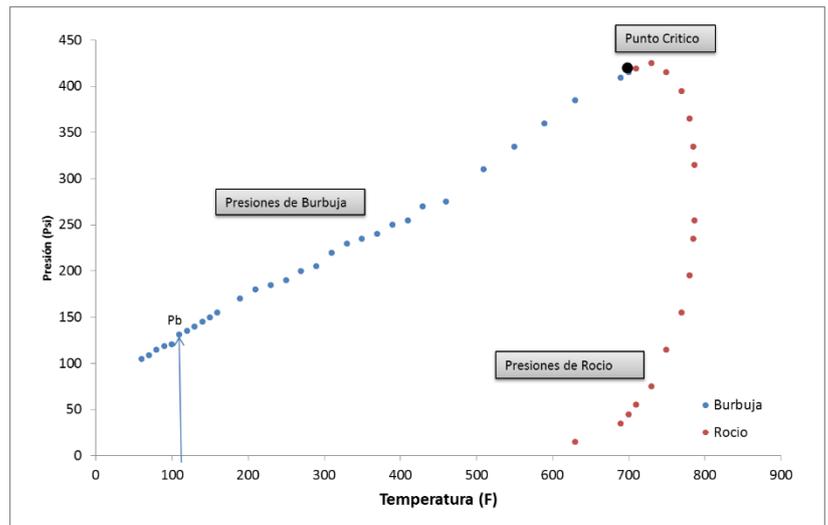


Figura AC-31. Diagrama de Fases P-T, Campo AC13

Tabla AC-34. Características del fluido del Campo AC13

Variables	Valor	Unidades
Pyto	1100	psi
Tyto	115	°F
Pb	129	Psi
API	15	API°
MW	82.15	%
GE	0.8932	gr/cc
C fluido	1.92E-05	1/psia
μ_{yto}	7.743	Cp
μ_{pb}	7.116	Cp
ϕ	1.47	
K	176	mD
H	71.4	Ft
Asfaltenos	2.6	%
Parafinas	36.6	%
Resinas	9.1	%
Aromáticos	29.7	%

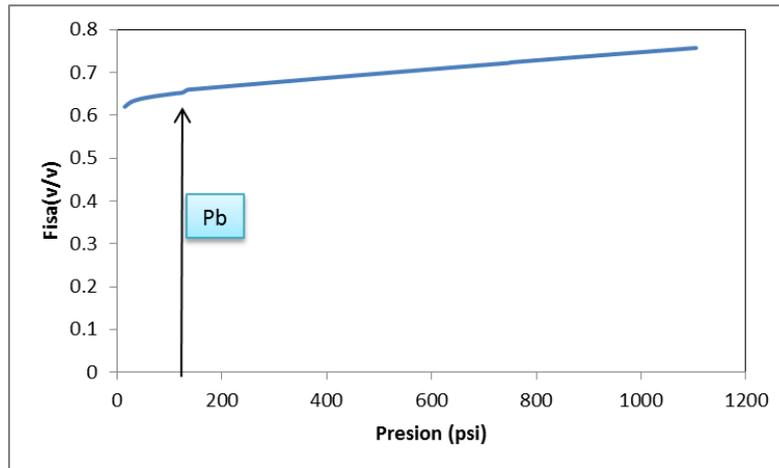


Figura AC-32. Fracción soluble de asfaltenos, Campo AC13.

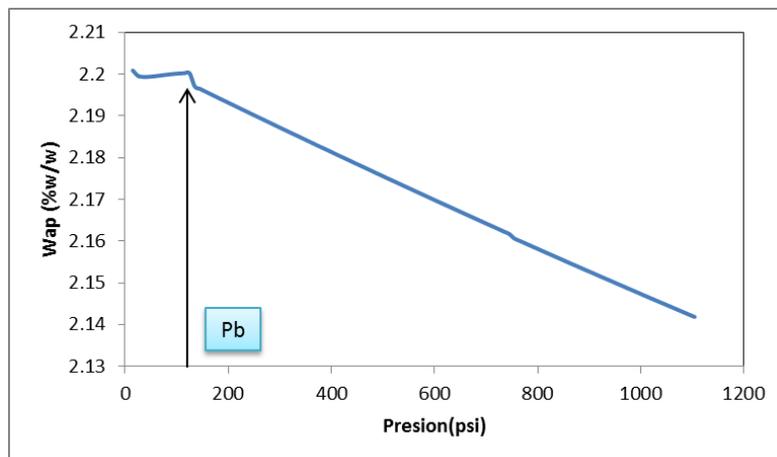


Figura AC-33. Cantidad precipitada de asfaltenos Campo AC13.

En la Figura AC-32 se observa que la presión de onset de precipitación es mayor a la presión de yacimiento ($P_{yac}=1100$ psi) y que la menor cantidad soluble de asfaltenos es alrededor del 60% y se encuentra en la presión de burbuja.

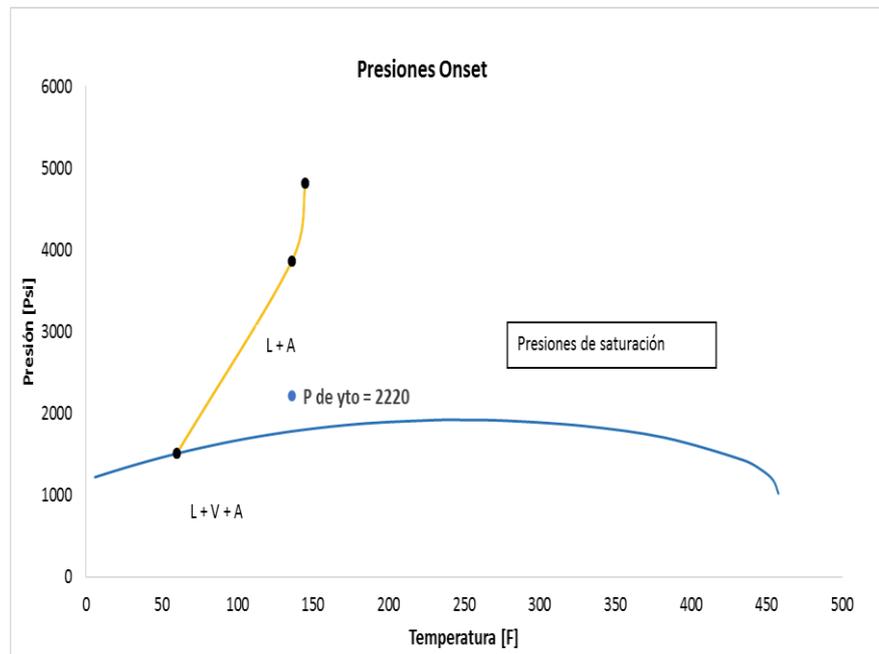
Con la cantidad de asfaltenos de la prueba SARA y la fracción soluble de estos se predice la cantidad de asfaltenos precipitados en porcentaje peso (%w/w) del crudo total con cambios en la presión. (Figura AC-33).

CAMPO AC14.**Tabla AC-35. Características del Campo AC14**

Características del crudo	
Ubicación:	Departamento del Santander
Cuenca:	valle medio del Magdalena
Tipo de Crudo:	Black oil
Gravedad API:	17-23
GOR:	50-200 scf/stb
Temperatura (°F):	174
Presión Yto:	2700
Petróleo producido	48 Mbbls

Tabla AC-36. Composición Molar Porcentual AC14

CO2	0.07
N2	0.89
C1	37.24
C2	2.85
C3	1.45
IC4	0.75
NC4	0.60
IC5	0.57
NC5	0.34
C6	0.81
C7+	54.43

**Figura AC-34. Diagrama de Fases P-T, AC14**

En los gráficos de estabilidad, se muestran pocos problemas de precipitación. Al estar cercano al punto de saturación se espera inestabilidad de asfaltenos el cual es corroborado con el análisis de estabilidad coloidal. A la temperatura de yacimiento (174 F) se espera que se precipite cerca del 4% de los asfaltenos del contenido SARA equivalentes a 6500 ppm.

Tabla AC-37. Características del fluido. AC14

Variables	Valor	Unidades
Pyto	2200	psi
Tyto	136	°F
Pb	1952	Psi
API	22.5	°
MW	339.7	g/mol
GE	0.8932	gr/cc
C fluido	5.24E-06	1/psia
μyto	20.364	Cp
μpb	19.42	Cp
Asfaltenos	4.269	%
Parafinas	33.737	%
Resinas	11.466	%
Aromáticos	47.529	%

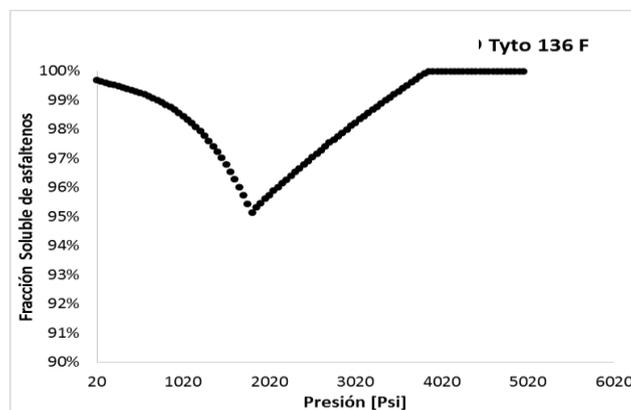


Figura AC-35. Fracción soluble de asfaltenos, AC14

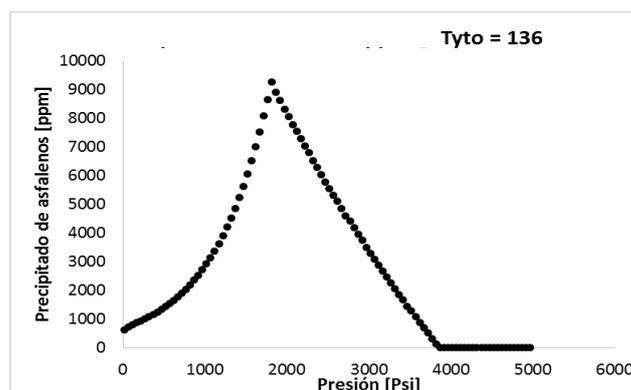


Figura AC-36. Cantidad Precipitada de asfaltenos, AC14

CAMPO AC15

Tabla AC-38. Características del Campo AC15

Características del crudo	
Ubicación:	Departamento del Huila
Cuenca:	valle superior del Magdalena
Tipo de Crudo:	Black oil
Gravedad API:	18 ° API
Profundidad	3000 ft
Temperatura (°F):	115 F
Presión Yto:	2700
Viscosidad	25 cp

Tabla AC-39. Composición Molar Porcentual del Campo AC15

CO2	3.91	C11	3.34
N2	0.56	C12	2.58
C1	23.5	C13	3.95
C2	1.1	C14	2.6
C3	0.39	C15	1.68
IC4	0.2	C16	2.35
NC4	0.16	C17	2.44
IC5	0.29	C18	1.64
NC5	0.15	C19	2.39
C6	1.22	C20+	30.79
C7	2.26		
C8	4.14		
C9	3.99		
C10	4.37		

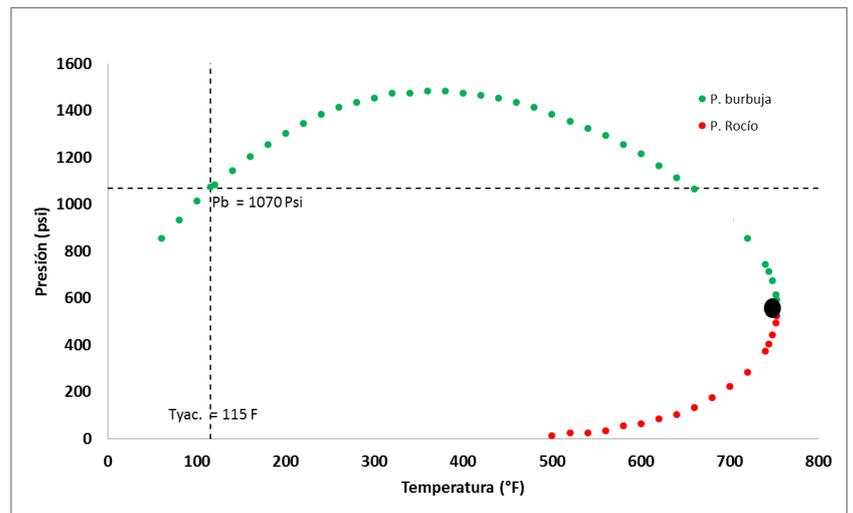


Figura AC-37. Diagrama de Fases P-T, Campo AC15.

Tabla AC-40. Características del fluido. AC15

Variables	Valor	Unidades
Pyto	1170	psi
Tyto	115	°F
Pb	1085	Psi
API	16	°
MW	339.7	g/mol
GE	0.959	gr/cc
μyto	60.46	Cp
μpb	58	Cp
Asfaltenos	11.043	%
Parafinas	39.9	%
Resinas	22.457	%
Aromáticos	26.6	%

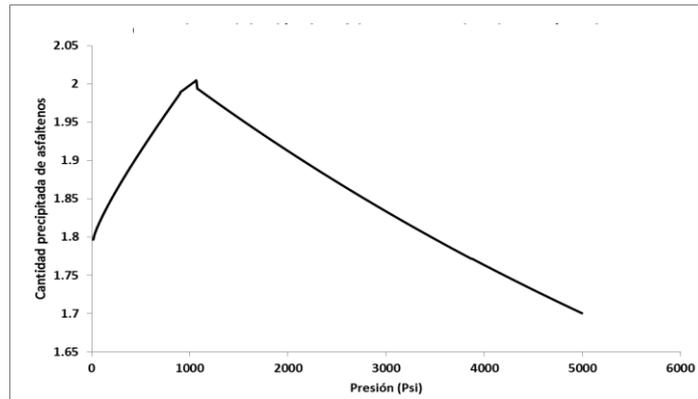


Figura AC-38. Cantidad precipitada de asfaltenos (%wt). Campo AC15

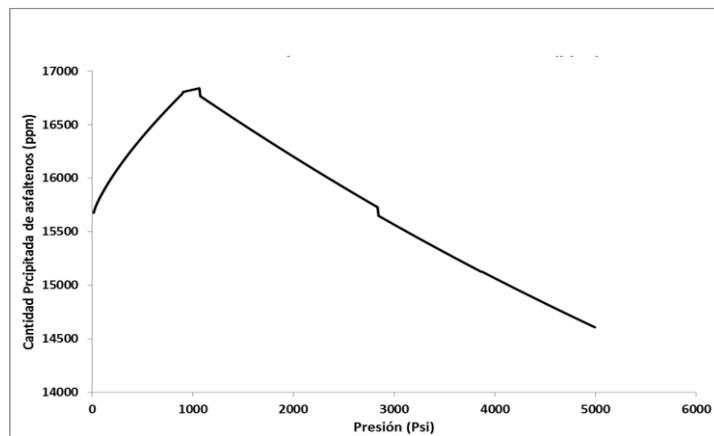


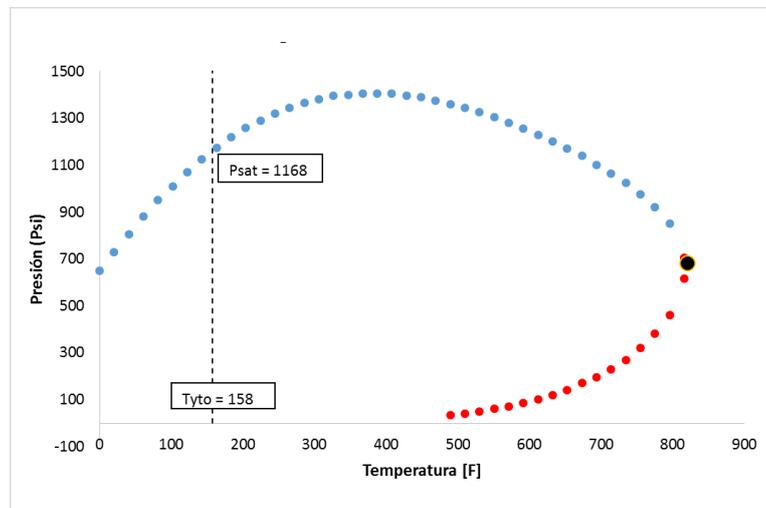
Figura AC-39. Cantidad precipitada de asfaltenos (ppm). Campo AC15

CAMPO AC16.**Tabla AC-41. Características del Campo AC16**

Características del crudo	
Ubicación:	Santander
Cuenca:	valle medio del Magdalena
Tipo de Crudo:	Black oil
Gravedad API:	15-26 ° API
Profundidad	3000 ft
Temperatura (°F):	115 F
Presión Yto:	2200-3300 psi

Tabla AC-42. Composición Molar Porcentual Campo AC16

CO2	0.3925
N2	0.1530
C1	22.67
C2	0.3451
C3	0.2738
IC4	0.1367
NC4	0.1969
IC5	0.1537
NC5	0.1338
C6	0.1634
C7+	75.365

**Figura AC-40. Diagrama de Fases P-T, Campo AC16****Tabla AC-43. Análisis SARA Campo AC16**

COMPONENTE	UNIDAD	Valor
SATURADOS	% Peso	38
AROMATICOS	% Peso	40
RESINAS	% Peso	17
ASFALTENOS	% Peso	5

Tabla AC-44. Características del fluido. Campo AC16

Variables	Valor	Unidades
Pyto	2750	psi
Tyto	158	°F
Pb	1185	Psi
API	12	°
MW	449.3	g/mol
GE	0.9762	gr/cc
μyto	450	Cp
μpb	313	Cp

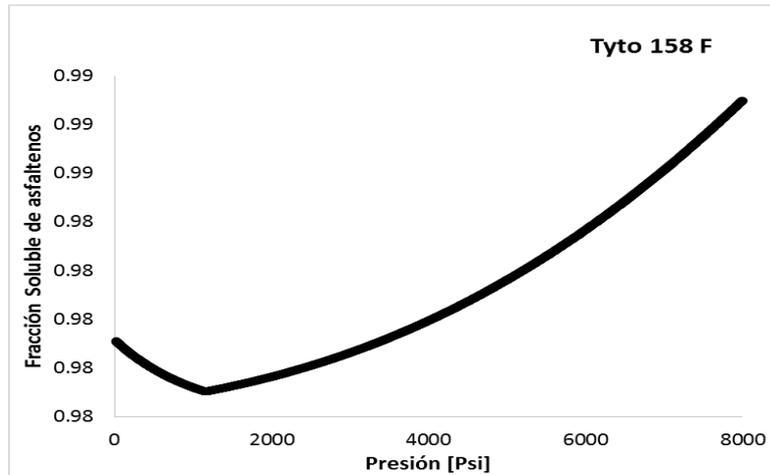


Figura AC-41. Fracción soluble de asfaltenos. Campo AC16

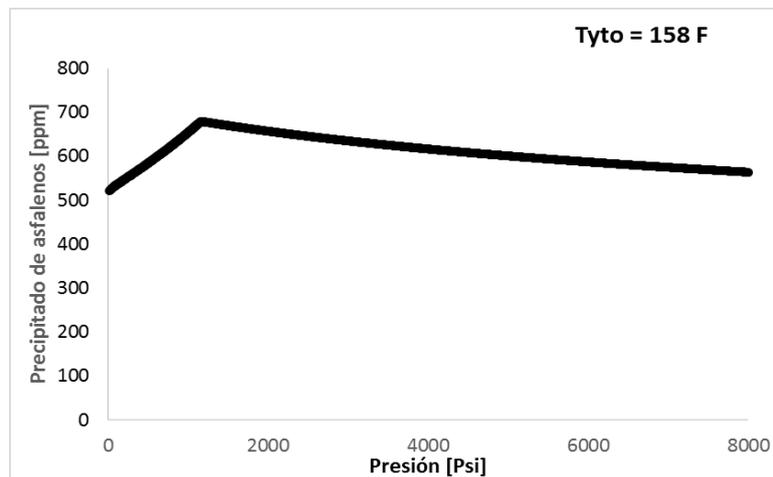


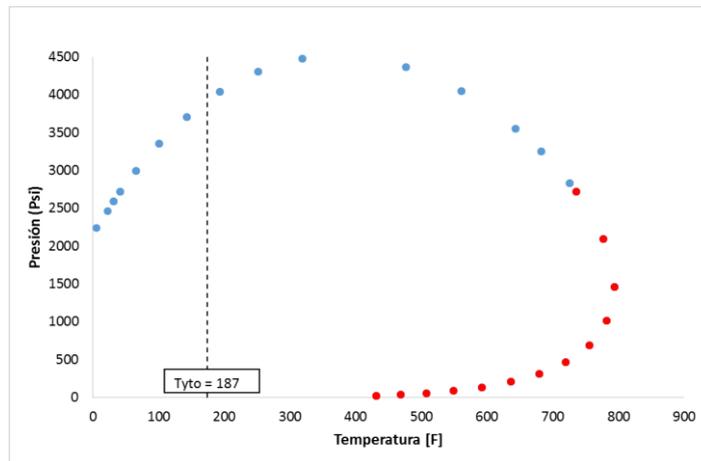
Figura AC-42. Cantidad precipitada de asfaltenos (ppm). Campo AC16

CAMPO AC17.**Tabla AC-41. Características del Campo AC17**

Características del crudo	
Ubicación:	San Vicente Chucurí, Santander
Cuenca:	valle medio del Magdalena
Tipo de Crudo:	Black oil
Gravedad API:	31 API
Profundidad	9750 ft
Temperatura (°F):	180 F

Tabla AC-45. Composición Molar Porcentual Provincia. Campo AC17

CO2	0.37
N2	0
C1	49.10
C2	7.27
C3	5.19
IC4	1.17
NC4	2.73
IC5	1.13
NC5	1.40
C6	2.57
C7+	29.07

**Figura AC-43. Diagrama de Fases P-T, Provincia. Campo AC17****Tabla AC-46. Análisis SARA fluido Campo AC17**

COMPONENTE	UNIDAD	valor
SATURADOS	% Peso	56.49
AROMATICOS	% Peso	29.38
RESINAS	% Peso	13.08
ASFALTENOS	% Peso	1.05

Tabla AC-47. Características del fluido. Campo AC17

Variables	Valor	Unidades
Pyto	4154	psi
Tyto	187	°F
Pb	4010	Psi
API	28.6	°
MW	265	g/mol
GE	0.9391	gr/cc

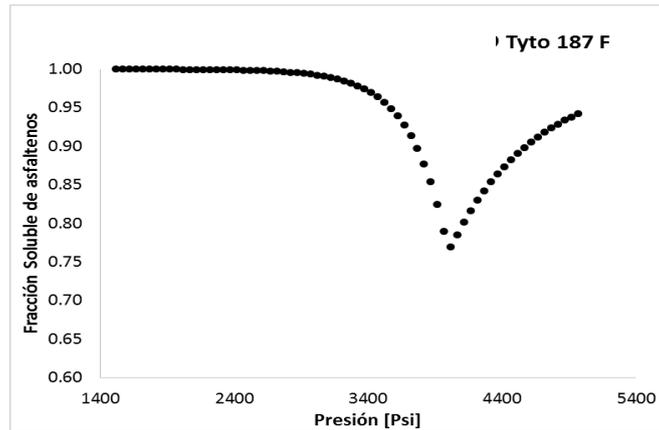


Figura AC-44. Fracción soluble de asfaltenos. Campo AC17

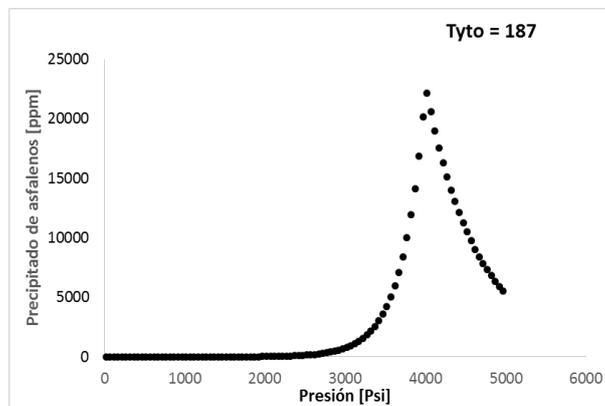


Figura AC-45. Cantidad precipitada de asfaltenos. Campo AC17

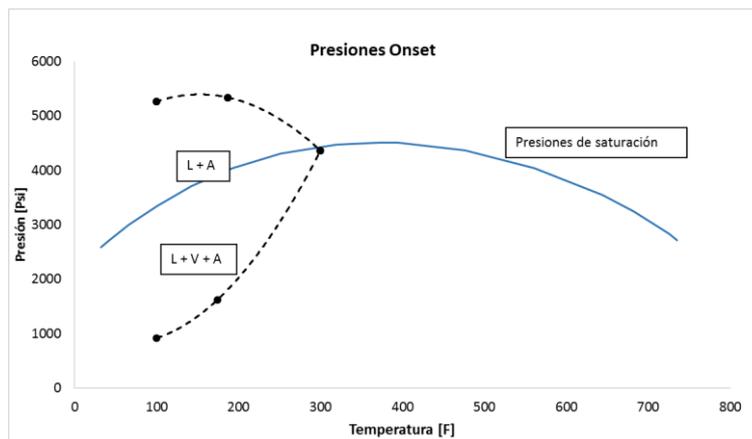


Figura AC-46. Onset de precipitación de asfaltenos. Campo AC17

CAMPO AC18

Tabla AC-48. Composición Molar Porcentual Campo AC18

CO2	0.18
N2	0.07
C1	44.65
C2	5.99
C3	4.44
IC4	1.18
NC4	2.70
IC5	1.38
NC5	1.25
C6	3.21
C7+	34.95

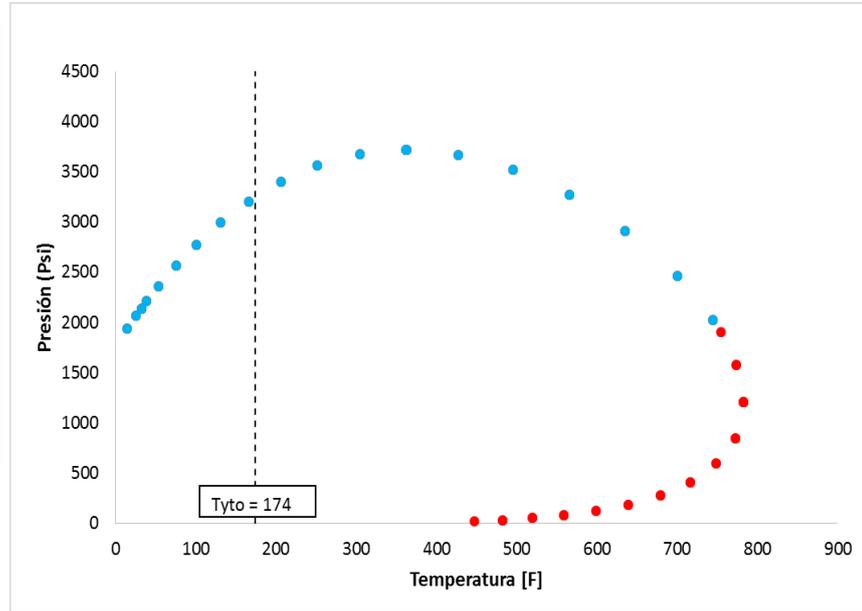


Figura AC-47. Diagrama de Fases P-T, Campo AC18

Tabla AC-49. Análisis SARA fluido Campo AC18

COMPONENTE	UNIDAD	valor
SATURADOS	% Peso	53.2
AROMATICOS	% Peso	31.6
RESINAS	% Peso	12.99
ASFALTENOS	% Peso	2.2

Tabla AC-50. Características del fluido. Campo AC18

Variables	Valor	Unidades
Pyto	3490	psi
Tyto	174	°F
Pb	3267	Psi
API	28.9	°
MW	267	g/mol
GE	0.9052	gr/cc

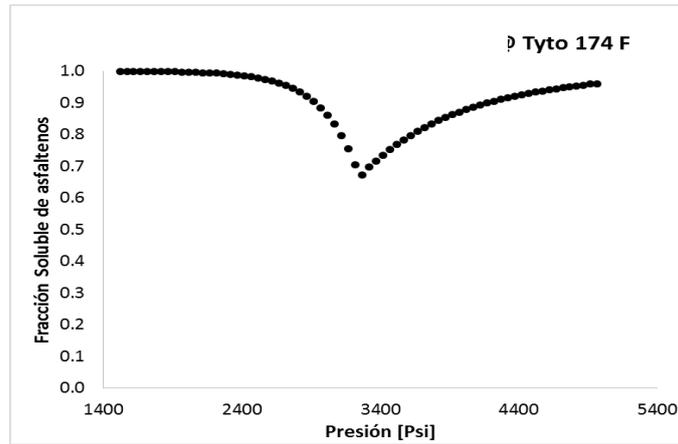


Figura AC-48. Fracción soluble de asfaltenos. Campo AC18

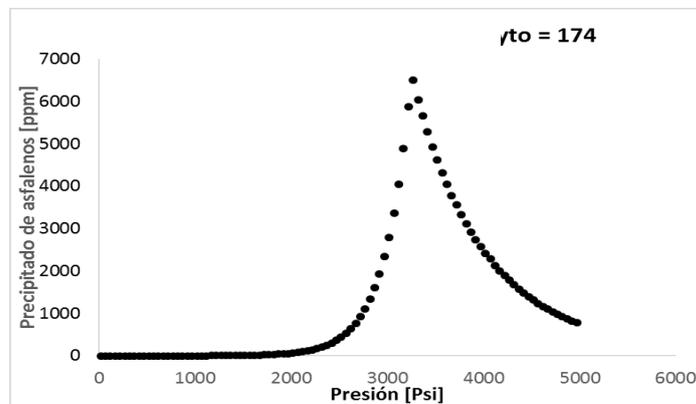


Figura AC-50. Cantidad precipitada de asfaltenos. Campo AC18

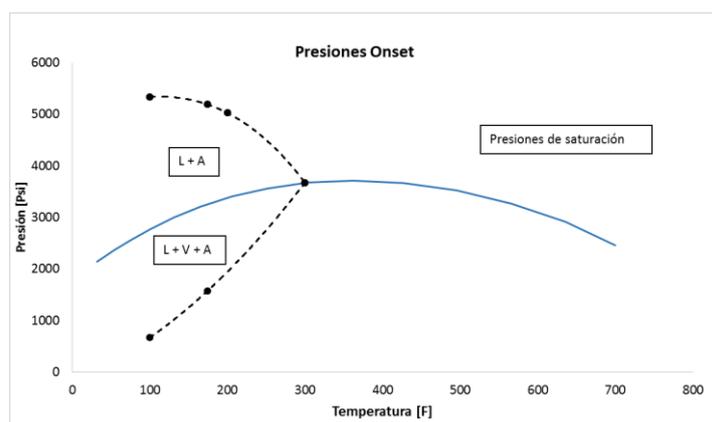


Figura AC-51. Onset de precipitación de asfaltenos. Campo AC18.

CAMPO AC19

La Información del campo AC19 se resume en la Tabla AC-45:

Tabla AC-51. Características del Campo AC19

Características del crudo	
Ubicación:	San Miguel - Putumayo
Cuenca:	valle medio del Magdalena
Tipo de Crudo:	Black oil
Gravedad API:	24-27 ° API
Profundidad	9450 ft

Tabla AC-52. Composición Molar Porcentual del Campo AC19. Datos Ecopetrol

CO2	0.0027	C15	0.0221
N2	0.0050	C16	0.0187
C1	0.1744	C17	0.0178
C2	0.0412	C18	0.0172
C3	0.0597	C19	0.0161
IC4	0.0109	C20	0.0138
NC4	0.0402	C21	0.0116
IC5	0.0182	C22	0.0110
NC5	0.0232	C23	0.0104
C6	0.0378	C24	0.0094
C7	0.0492	C25	0.0087
C8	0.0522	C26	0.0079
C9	0.0426	C27	0.0080
C10	0.0379	C28	0.0076
C11	0.0327	C29	0.0073
C12	0.0280	C30	0.0066
C13	0.0304	C31+	0.0934
C14	0.0260	H2S	

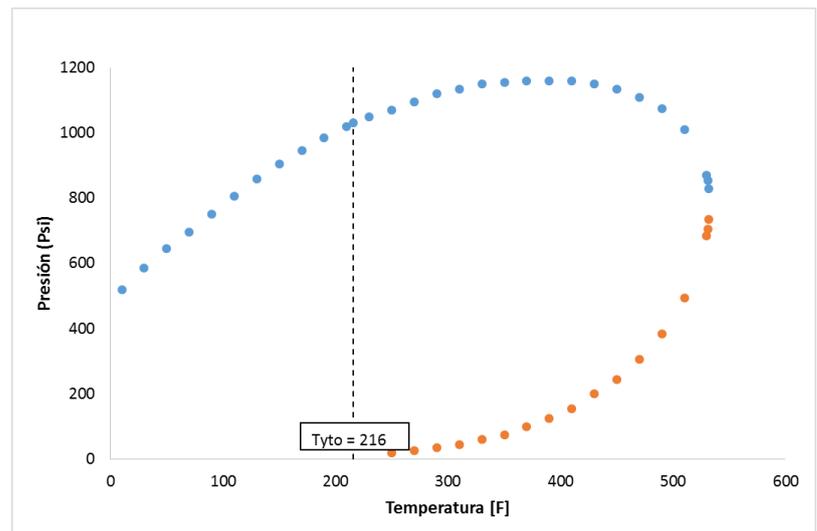


Figura AC-52. Diagrama de Fases P-T, Campo AC19

Tabla AC-53. Análisis SARA Campo AC19

COMPONENTE	UNIDAD	valor
SATURADOS	% Peso	32.576
AROMATICOS	% Peso	29.545
ASF. + RES.	% Peso	37.879

Tabla AC-54. Características del fluido. Campo AC19

<i>Variables</i>	<i>Valor</i>	<i>Unidades</i>
Pyto	5406	psi
Tyto	216	°F
Pb	1027	Psi
API	25.6	°
MW	396.93	g/mol
GE	0.9252	gr/cc
μyto	3.681	Cp
μpb	2.445	Cp

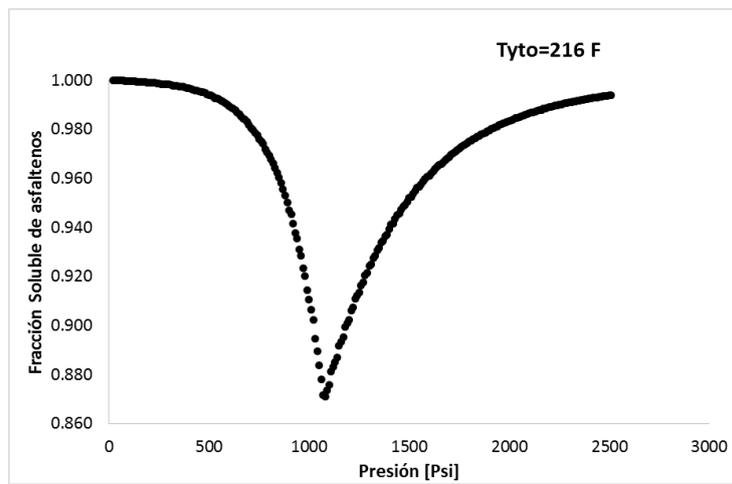


Figura AC-53. Fracción soluble de asfaltenos. Campo AC19.

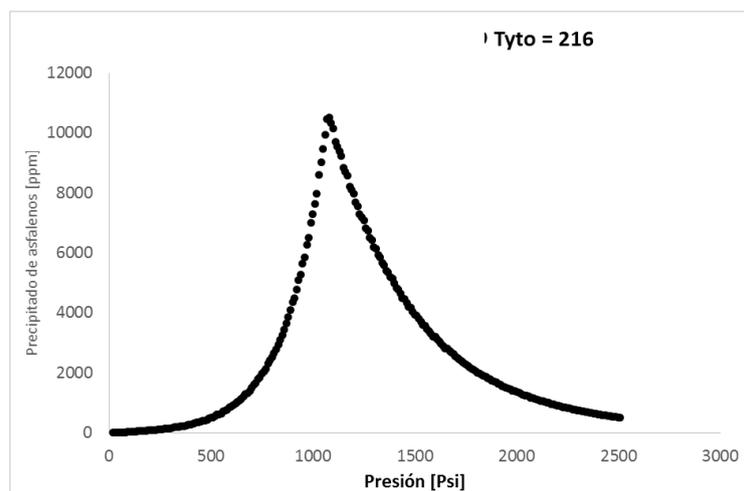


Figura AC-54. Cantidad precipitada de asfaltenos. Campo AC19

CAMPO AC20

Tabla AC-55. Características del fluido del Campo AC20

Características del crudo.	
Ubicación:	Departamento del Huila
Cuenca:	Valle Superior del Magdalena
Tipo de Crudo:	Petróleo Volátil
Gravedad API:	20° API
Profundidad (ft):	8000
Temperatura (°F):	190
Producción	Petróleo - 5050 BPD (2013)
Promedio:	Gas - 0,65 MMPCD (Enero a Marzo 2013)

Tabla AC-56. Composición Molar Porcentual Campo AC20

CO2	0.01
N2	0.13
C1	28.49
C2	8.71
C3	5.74
IC4	1.67
NC4	3.36
IC5	1.68
NC5	1.81
C6	2.66
C7+	45.74

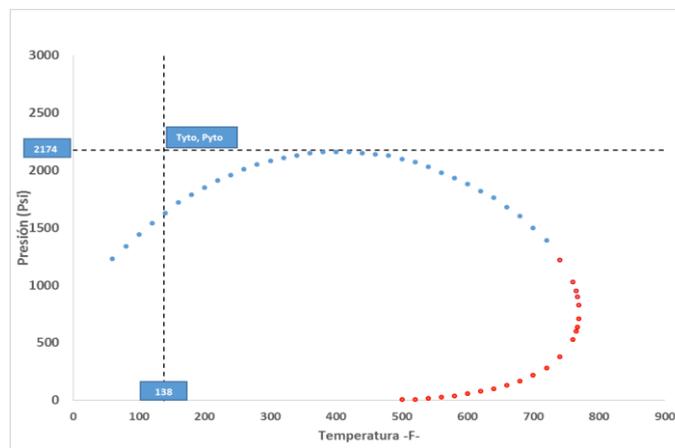


Figura AC-55. Diagrama de Fases P-T, Campo AC20

Tabla AC-57. Características del fluido. Campo AC20

Variables	Valor	Unidades
Pyto	2174	psi
Tyto	138	°F
Pb	1689	Psi
API	33	°
MW	237	g/mol
GE	0.7551	gr/cc
μyto	1.11	Cp
μpb	1.08	Cp
Asfaltenos	3.39	%
Resinas	13.25	%
Parafinas	54.56	%
Aromáticos	28.8	%

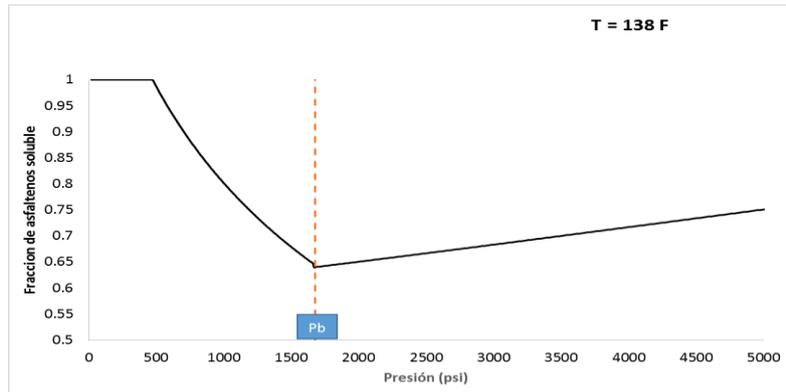


Figura AC-56. Fracción soluble de asfaltenos. Campo AC20

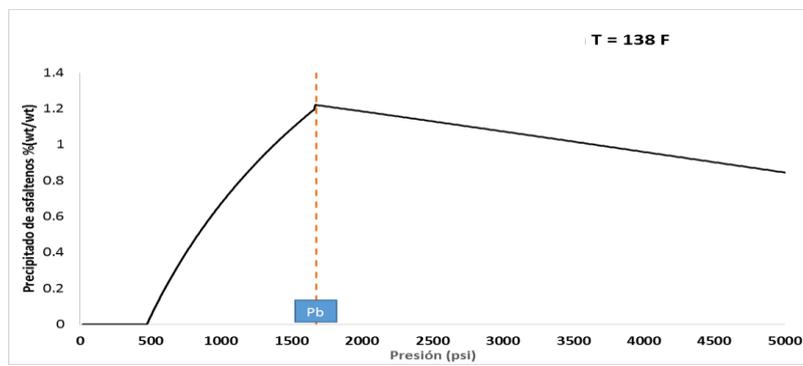


Figura AC-57. Cantidad Precipitada de asfaltenos (%wt). Campo AC20

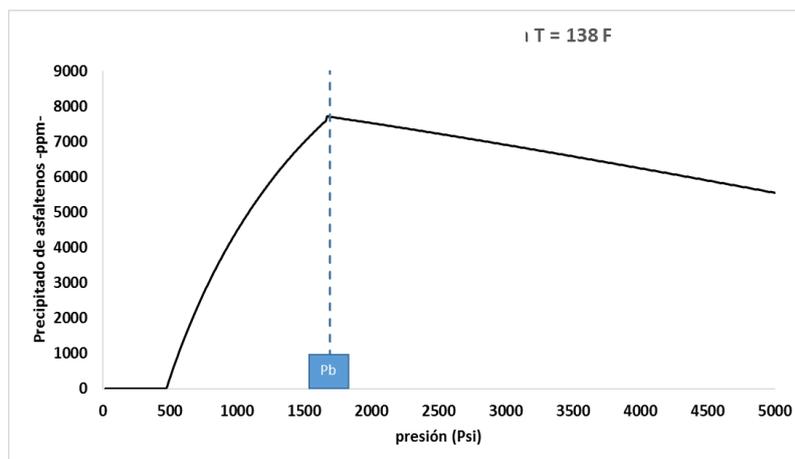


Figura AC-58. Cantidad Precipitada de asfaltenos (ppm). Campo AC20

CAMPO AC21

Tabla AC-58. Características del fluido del Campo AC21

Características del crudo.	
Ubicación:	Departamento del Casanare
Cuenca:	Llanos Orientales
Tipo de Crudo:	Black oil
Gravedad API:	23° API
Profundidad (ft):	14200 ft
Temperatura (°F):	260
Reservas probadas:	1.194 Mbbls

Tabla AC-59. Composición Molar Porcentual Campo AC21

CO2	2.52
N2	0.29
C1	38.27
C2	7.32
C3	5.07
IC4	1.34
NC4	2.36
IC5	1.3
NC5	1.32
C6	2.16
C7+	38.030

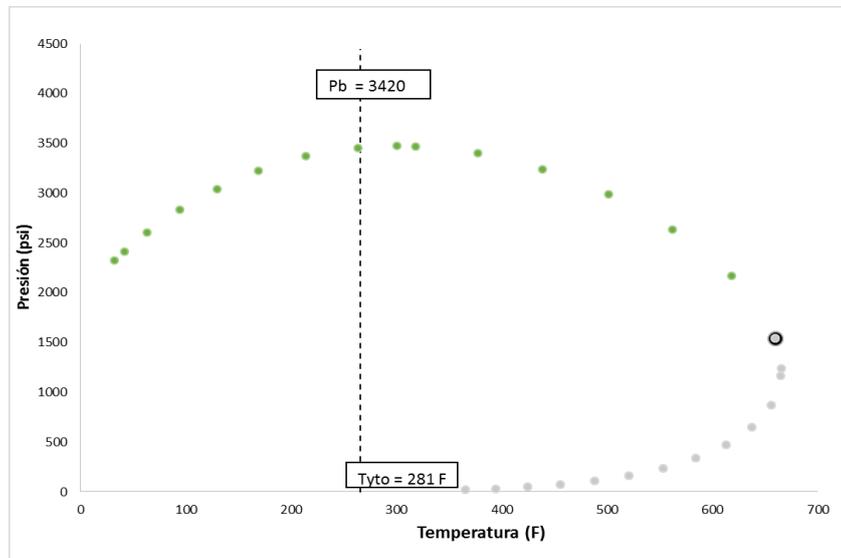


Figura AC-59. Diagrama de Fases P-T, Campo AC21

Tabla AC-60. Análisis SARA Campo AC21

COMPONENTE	UNIDAD	valor
SATURADOS	% Peso	52.87
AROMATICOS	% Peso	32.6
RESINAS	% Peso	9.8
ASFALTENOS	% Peso	4.73

Tabla AC-61. Características del fluido. Campo AC21

Variables	Valor	Unidades
Pyto	6067	psi
Tyto	263	°F
Pb	3415	Psi
API	29.8	°
MW	2241.1	g/mol
GE	0.8917	gr/cc
μyto	3.87	Cp

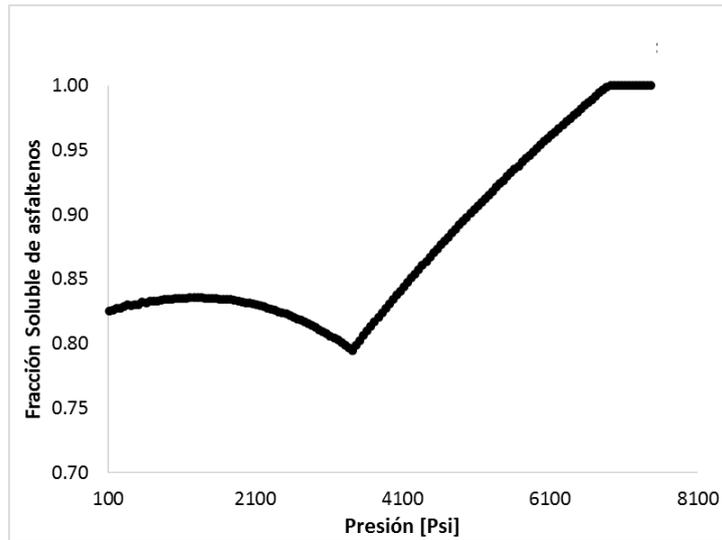


Figura AC-60. Fracción soluble de asfaltenos. Campo AC21

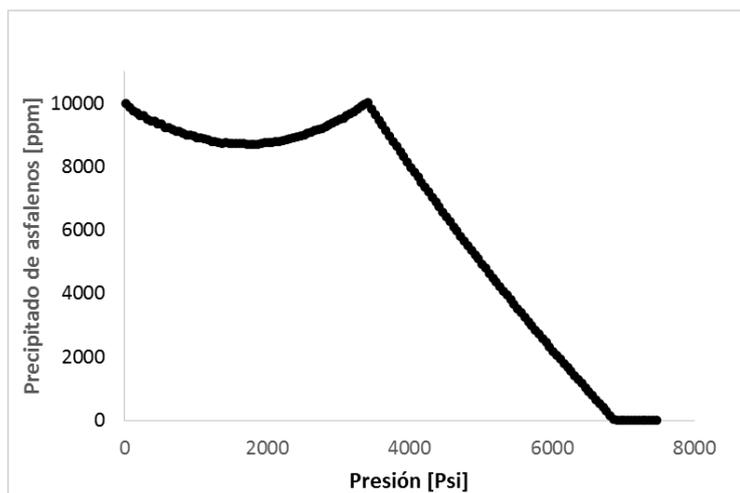


Figura AC-61. Cantidad precipitada de asfaltenos. Campo AC21

CAMPO AC22

Tabla AC-62. Características del fluido del Campo AC22

Características del crudo.	
Ubicación:	Departamento del Santanser
Cuenca:	Valle superior del magdalena
Tipo de Crudo:	Crudo pesado
Gravedad API:	23° API
Profundidad (ft):	2150 ft
Presión	1800 psi
Temperatura (°F):	104
Reservas probadas:	1.194 Mbbls

Tabla AC-63. Composición (Fracción Molar) del Campo AC22. Datos Ecopetrol

CO2	0.000043	C15	0.023133
N2	0.000090	C16	0.019069
C1	0.172441	C17	0.016633
C2	0.060508	C18	0.016061
C3	0.061511	C19	0.015004
IC4	0.015189	C20	0.012899
NC4	0.034715	C21	0.011002
IC5	0.017685	C22	0.010367
NC5	0.021439	C23	0.009408
C6	0.033914	C24	0.008113
C7	0.048778	C25	0.007488
C8	0.055615	C26	0.006934
C9	0.050538	C27	0.006639
C10	0.042784	C28	0.006236
C11	0.034341	C29	0.005105
C12	0.028646	C30	0.083885
C13	0.029372	Tolueno	0.002884
C14	0.024372	Benceno	0.007160

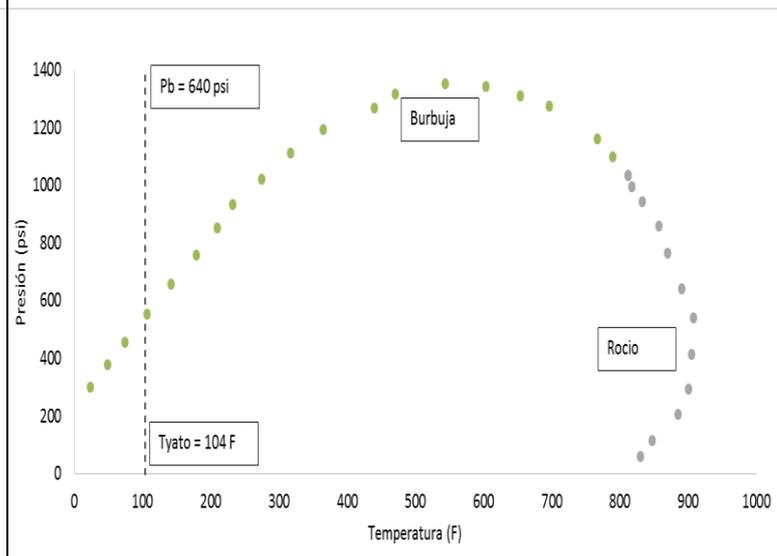


Figura AC-62. Diagrama de Fases P-T, Campo AC22

Tabla AC-64. Características del fluido. Campo AC22

Variables	Valor	Unidades
Pyto	800	psi
Tyto	104	°F
Pb	630	Psi
API	38.37	°API
MW	580	g/mol
GE	0.677	gr/cc
μyto	2.23	Cp
μpb	2.18	Cp
Asfaltenos	0.73	%
Parafinas	64.09	%
Resinas	9.93	%
Aromáticos	25.26	%

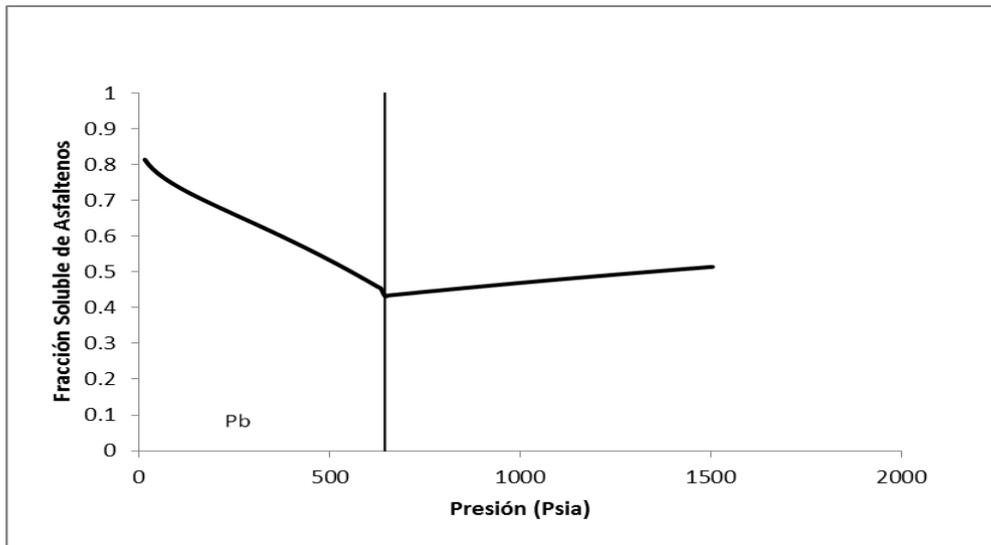


Figura AC-63. Fracción soluble de asfaltenos. Campo AC22

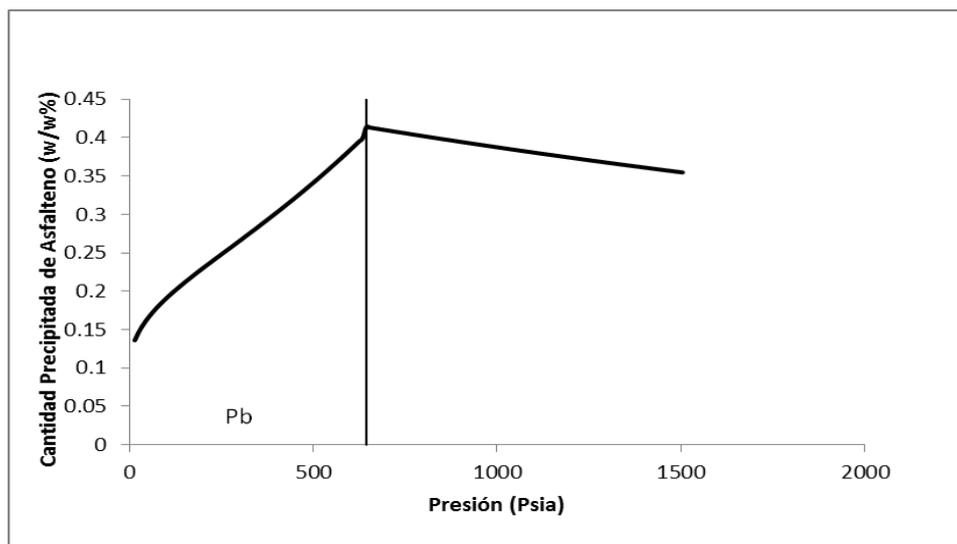


Figura AC-64. Cantidad precipitada de asfaltenos. Campo AC22

CAMPO AC23

Tabla AC-65. Características del fluido del Campo AC23

Características del crudo.	
Ubicación:	Departamento del Huila
Cuenca:	Valle superior del magdalena
Tipo de Crudo:	Black oil
Gravedad API:	29° API
Profundidad (ft):	11600 ft
Presión	4700 psi
Temperatura (°F):	234

Tabla AC-66. Composición Molar Porcentual Campo AC23

CO2	2.52
N2	0.29
C1	38.27
C2	7.32
C3	5.07
IC4	1.34
NC4	2.36
IC5	1.3
NC5	1.32
C6	2.16
C7+	38.030

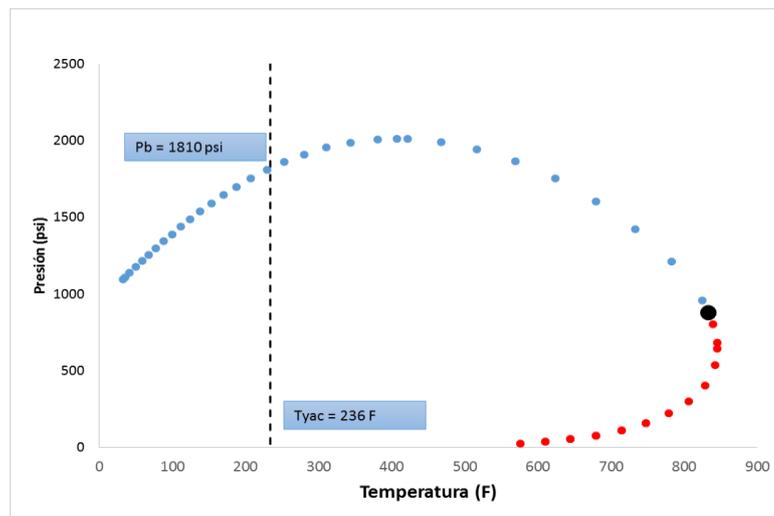


Figura AC-65. Diagrama de Fases P-T, Campo AC23

Tabla AC-67. Análisis SARA Campo AC23

COMPONENTE	UNIDAD	valor
SATURADOS	% Peso	63.13
AROMATICOS	% Peso	19.32
RESINAS	% Peso	12.72
ASFALTENOS	% Peso	5.83

Tabla AC-68. Características del fluido. Campo AC23

Variables	Valor	Unidades
Pyto	6067	psi
Tyto	234	°F
Pb	1815	Psi
API	29.8	°
MW	241.1	g/mol
GE	0.8917	gr/cc
pyto	3.87	Cp

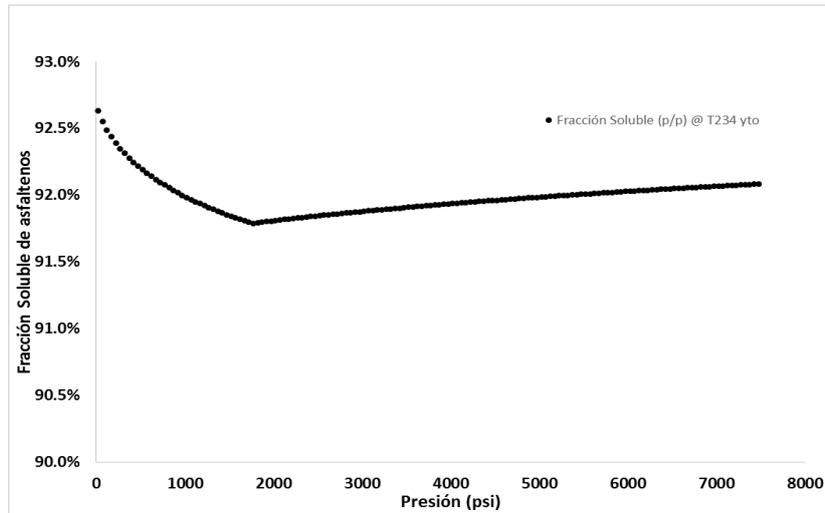


Figura AC-66. Fracción soluble de asfaltenos. Campo AC23

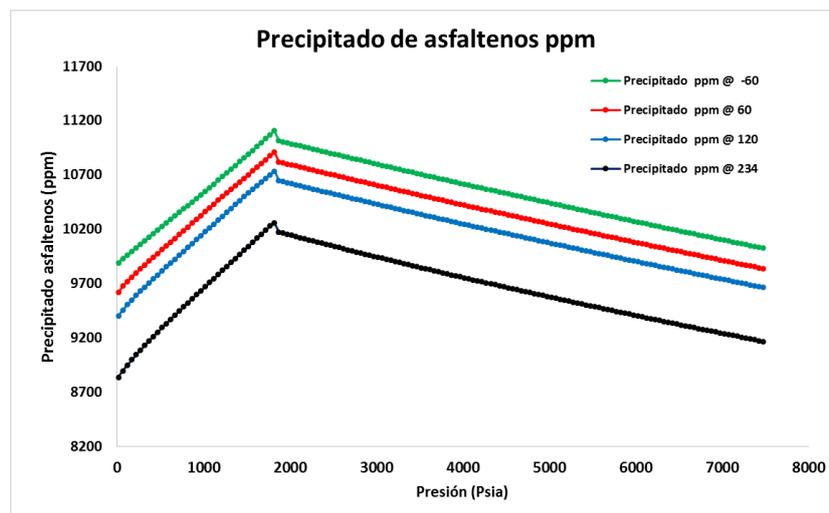


Figura AC-67. Cantidad precipitada de asfaltenos. Campo AC23

CAMPO AC24

Tabla AC-69. Características del fluido del Campo AC24

Características del crudo.	
Ubicación:	Departamento del Casanare
Cuenca:	Llanos orientales
Tipo de Crudo:	liviano
Gravedad API:	40-42° API
Profundidad (ft):	16000 ft
Presión	4200 psi
Temperatura (°F):	228

Tabla AC-70. Composición Molar Porcentual Campo AC24

N2	0.497
CO2	0.398
C1	52.49
C2	6.863
C3	5.892
C4	5.018
C5-6	5.765
C7-10	11.45
C11-14	4.789
C15-20	3.826
C21-29	2.097
C30+	0.897

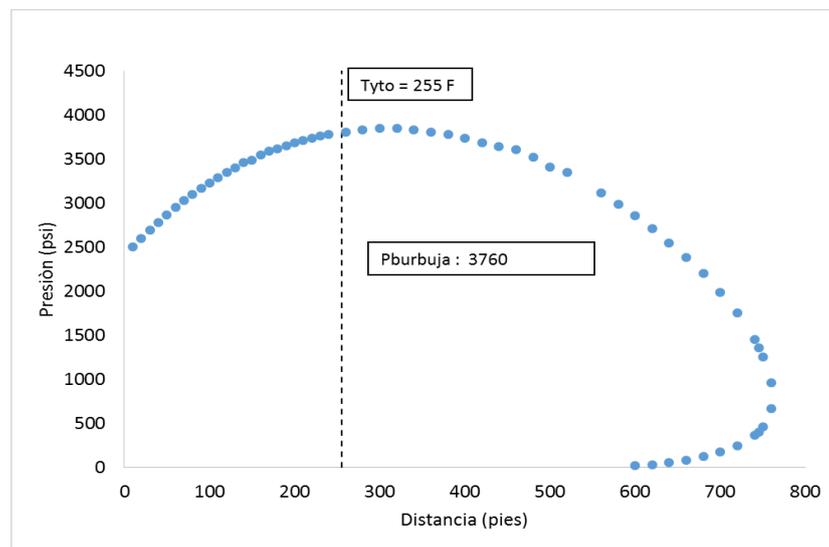


Figura AC-68. Diagrama de Fases P-T, Campo AC24

Tabla AC-71. Análisis SARA Campo AC24

COMPONENTE	UNIDAD	valor
SATURADOS	% Peso	87.22
AROMATICOS	% Peso	6.77
RESINAS	% Peso	5.62
ASFALTENOS	% Peso	0.39

Tabla AC-72. Características del fluido. Campo AC24.

Variables	Valor	Unidades
Pyto	6067	psi
Tyto	263	°F
Pb	3767	Psi
API	42.8	°
MW	241.1	g/mol
ρ_b	0.554	gr/cc
GOR	4300	Scf/stb

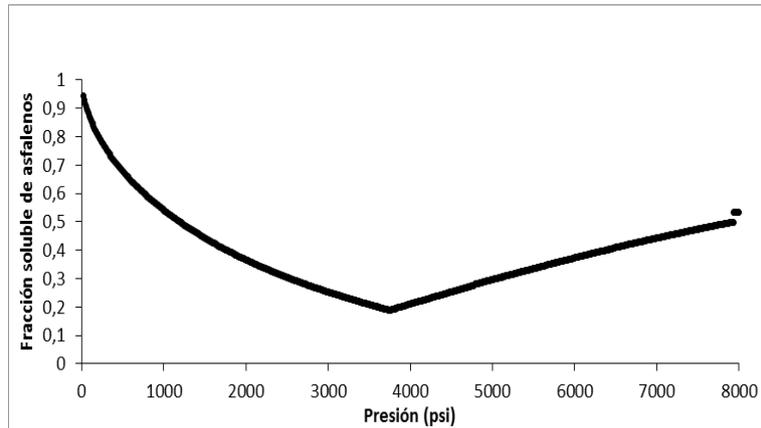


Figura AC-69. Fracción soluble de asfaltenos. Campo AC24

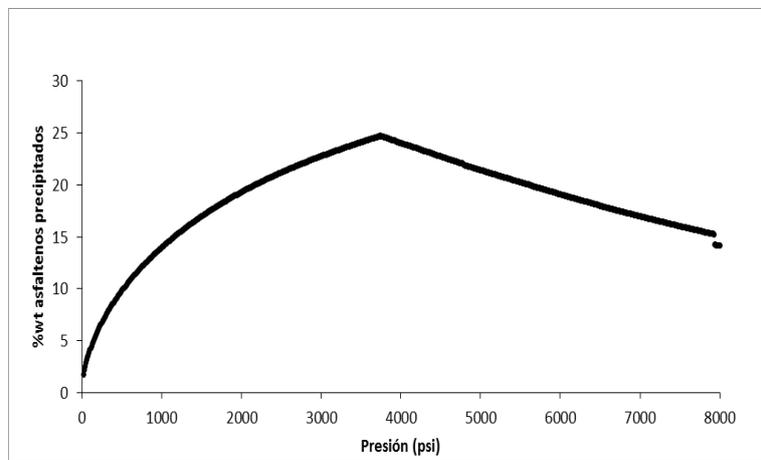


Figura AC-70. Cantidad precipitada de asfaltenos. Campo AC24