



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Modelo Integrado del Comportamiento de Asfaltenos en Condiciones de Flujo

Cristiam David Cundar Paredes

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Minas, Departamento de Procesos y Energía
Medellín, Colombia
2024

Modelo Integrado del Comportamiento de Asfaltenos en Condiciones de Flujo

Cristiam David Cundar Paredes

Tesis de investigación presentada como requisito parcial para optar al título
Doctorado en Ingeniería Sistemas Energéticos

Director:

PhD. Pedro Nel Benjumea

Línea de Investigación:

Hidrocarburos

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Minas, Departamento de Proceso y Energía
Medellín, Colombia
2024

A mi Familia

Agradecimientos

Agradecimiento a mi director de tesis Doctor Pedro Nel Benjumea por el soporte durante la finalización de mi programa doctoral.

De igual forma agradecimiento a mi primer director de tesis doctor Juan Manuel Mejia.

Especial agradecimiento al Centro Innovación y tecnología de Ecopetrol S.A (ICP) y a la disciplina PVT Ecopetrol en la Gerencia Centro Técnico – Vicepresidencia de Desarrollo, Perforación y Proyectos.

Gratitud a Raul Osorio, Autoridad Técnica Ecopetrol; Christian Guerrero, MSc; Juan David Aristizabal, MSc; Ivan Moncayo, PhD; Victor Contreras, PhD(c); Ivan Mozo, MSc; y Wilson Cañas, PhD; por su invaluable aporte en la construcción de esta tesis.

Resumen

Modelo Integrado del Comportamiento de Asfaltenos en Condiciones de Flujo

Los asfaltenos se consideran como la fracción más polar del petróleo y su estructura química es desconocida. En general se acepta que los asfaltenos poseen una estructura poli-aromática, incluidos algunos metales, oxígeno, sulfuro y nitrógeno. Este compuesto se define como la fracción de crudo insoluble en alcanos (n-pentano, heptano) y soluble en aromáticos (benceno, tolueno). (Firoozabadi, 1999) A nivel yacimiento, este fenómeno implica una reducción de la transmisibilidad y alteración de la humectabilidad en la roca afectando la productividad de pozos. La desestabilización del componente asfalteno en el fluido de yacimiento se debe a cambios en presión, temperatura, composición y/o solventes o gases externos inyectados en el yacimiento en procesos de recobro mejorado (Firoozabadi, 1999). Los asfaltenos se precipitan y pueden depositarse en el yacimiento cerca a la cara del pozo productor. Lo anterior conlleva a una reducción del flujo de fluidos en el medio poroso a través de la reducción de permeabilidad y alteración de la humectabilidad de la roca. Además, los asfaltenos pueden fluir estables en el medio poroso y desestabilizarse en la línea de producción fondo de pozo superficie, ocasionado obstrucción del flujo por depositación de asfaltenos en las paredes de la tubería de producción; e incluso causando problemas en las líneas de transporte de crudo en superficie.

El modelamiento de la precipitación y depositación de asfaltenos se establece como una herramienta primordial para entender el comportamiento termodinámico del sistema de fluidos presentes en el yacimiento, y permite la predicción de este fenómeno indeseable a diferentes condiciones de presión, temperatura y composición. Dicho modelamiento, a pesar de que ha sido objeto de estudio en las últimas décadas, aún se considera un reto en la industria debido a la naturaleza del asfalteno, el cual es diferente en cada crudo, sus diferentes afinidades asociativas y su estructura (coloidal o macromolecular) desconocida.

Por dicha razón, la predicción de la precipitación y posterior depositación hace necesario el entendimiento del modelamiento termodinámico y de flujo de los fluidos presentes en la formación, y las bases de cada modelo con sus limitaciones a la hora de predecir el comportamiento de los asfaltenos en un yacimiento en particular.

En el presente proyecto se plantea estudiar el comportamiento de los asfaltenos a condiciones de flujo de fluidos. Para desarrollar este estudio se considera necesario profundizar en 4 ítems: ecuaciones de estado avanzadas, cinéticas de agregación de asfaltenos, diagnóstico del daño de formación y finalmente integración de los fenómenos anteriores en una simulación numérica de yacimientos.

Palabras clave: Asfaltenos, Ecuación de estado, cinética de agregación, daño de formación, simulación numérica.

Abstract

Integrated Model of Asphaltene Behavior Under Flow Conditions

Asphaltenes are considered the most polar fraction of petroleum and their chemical structure is unknown. It is generally accepted that asphaltenes have a polyaromatic structure, including some metals, oxygen, sulfur, and nitrogen. This compound is defined as the fraction of crude oil that is insoluble in alkanes (n-pentane, heptane) and soluble in aromatics (benzene, toluene). (Firoozabadi, 1999) At the reservoir level, this phenomenon implies a reduction in transmissibility and alteration of the rock wettability affecting its productivity. The destabilization of the asphaltene component in the reservoir fluid is due to changes in pressure, temperature, composition and/or solvents or external gases injected into the reservoir in enhanced recovery processes (Firoozabadi, 1999). Asphaltenes precipitate and may be deposited in the reservoir near the face of the producing well. This leads to a reduction in the flow of fluids in the porous medium through the reduction of permeability and alteration of the wettability of the rock. In addition, asphaltenes can flow stable in the porous medium and become destabilized in the production line downhole surface, causing flow obstruction by depositing asphaltenes on the walls of the production tubing; and even causing problems in the crude oil transport lines on the surface.

The modeling of the precipitation and deposition of asphaltenes is established as a fundamental tool to understand the thermodynamic behavior of the fluid system present in the reservoir and allows the prediction of this undesirable phenomenon at different conditions of pressure, temperature and composition. Said modeling, despite the fact that it has been the object of study in the last decades, is still considered a challenge in the industry due to the nature of asphaltene, which is different in each crude, its different associative affinities and its structure (colloidal or macromolecular) unknown. For this

reason, the prediction of precipitation and subsequent deposition makes it necessary to understand the thermodynamic and flow modeling of the fluids present in the formation, and the bases of each model with its limitations when predicting the behavior of asphaltenes in a particular deposit.

In the present project it is proposed to study the behavior of asphaltenes under fluid flow conditions. To develop this study, it is considered necessary to delve into 4 items: advanced equations of state, asphaltene aggregation kinetics, formation damage diagnosis and finally integration of the above phenomena in a numerical simulation of reservoirs.

Keywords: Asphaltenes, Equation of state, aggregation kinetics, formation damage, numerical simulation.

Contenido

	Pág.
1. Capítulo 1. Modelo termodinámico Avanzado de precipitación de Asfaltenos ..5	
1.1 Ecuación de estado CPA..... 6	6
1.2 Modelo Híbrido predictivo de precipitación de asfaltenos 11	11
1.2.1 Datos experimentales 12	12
1.2.2 Método Monte Carlo 14	14
1.2.3 Método de Machine Learning..... 22	22
2. Capítulo 2. Cinéticas de Precipitación de Asfaltenos.....31	31
2.1 Pruebas Experimentales 34	34
2.2 Procesamiento de Imágenes..... 38	38
2.3 Tamaño de agregados de partículas asfaltenicas..... 42	42
2.4 Modelo de balance de población de partículas..... 47	47
3. Capítulo 3 Diagnóstico de daño de formación por precipitación de asfaltenos 50	
3.1 Estado del arte de depositación de asfaltenos en el medio poroso 50	50
3.2 Modelo de daño de formación por precipitación de asfaltenos 54	54
3.3 Modelo de dinámica de rotaciones estocásticas (SRD)..... 61	61
3.4 Modelo a escala de poro 65	65
4. Capítulo 4. Caso de Estudio de precipitación de asfaltenos.....72	72
4.1 Fluido de estudio..... 72	72
4.2 Simulación Dinámica Molecular..... 74	74
4.3 Ajuste de ecuación de estado CPA 79	79
4.4 simulación numérica de flujo 83	83
4.5 Caso de estudio 89	89
5. Conclusiones y recomendaciones.....93	93
5.1 Conclusiones..... 93	93
5.2 Recomendaciones..... 97	97
Anexo 1: Algoritmo CPA.....99	99
Anexo 2: Algoritmo Monte Carlo y Modelos Machine Learning..... 103	103
Anexo 3: Algoritmo Procesamiento de Imágenes..... 107	107
Anexo 4: Algoritmo Balance de población de partículas 111	111
Anexo 5: Flujo de trabajo software LAMPS simulación escala mesoscópica 113	113

Anexo 6: Código de simulación a escala de poro.....	118
Anexo 7: Método de Newton Raphson.....	124
Anexo 8: Simulación Numérica Conceptual flujo en medio poroso	126

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1. Curva de destilación TBP. Fuente: Universidad de Calgary 2014 (Castellanos Díaz et al., 2014)	10
Figura 2. Algoritmo de metodología de simulaciones Montecarlo en Ecuación de estado CPA.....	15
Figura 3. Distribución de las propiedades de los fluidos evaluados en este estudio.	17
Figura 4. Evaluación de múltiples escenarios variando Energía y volumen de asociación dentro de CPA.....	18
Figura 5. Diagrama de caja y distribución de los parámetros de asociación determinados por simulaciones de MC	21
Figura 6. Diagrama de caja y distribución de simulaciones Monte Carlo de Kapa por fluidos.....	22
Figura 7. Flujo de trabajo de simulación de ML para estimar los parámetros de asociación determinados a partir de simulaciones de MC.....	23
Figura 8. Matriz de correlación de parámetros de ecuación CPA.	23
Figura 9. Diagrama de dispersión de interacción cruzada versus Eps por fluido.	24
Figura 10. Diagrama de dispersión de interacción cruzada versus Eps.....	24
Figura 11. Diagrama de dispersión 3D de CrossInteraction, Eps y Kapa por Fluid.....	25
Figura 12. Matriz de correlación de propiedades de fluidos y parámetros de CPA.	26
Figura 13. Gráfico de errores y residuos para modelos de interacción cruzada mínimo, media y máxima.	28
Figura 14. Gráfico de errores y residuos para el modelo <i>Eps</i>	29
Figura 15. Microscopio de alta resolución - Agregación de asfaltenos en el tiempo. Fuente: (Maqbool, 2011)	32
Figura 16. Tamaños de asfaltenos y sus agregados. Fuente: (Haji-Akbari, 2014)	32
Figura 17. Montaje experimental HPHT agregación de asfaltenos. Fuente: (Mohammadi, Rashidi, Ghazanfari, et al., 2016)	33
Figura 18. Resultados experimentales agregación de asfaltenos. Fuente(Mohammadi, Rashidi, Ghazanfari, et al., 2016)	34
Figura 19. Distribución de tamaños de agregado de asfaltenos. Fuente: (Mohammadi, Rashidi, Mousavi-Dehghani, et al., 2016)	34
Figura 20. Resultados experimentales precipitación de asfaltenos. Fuente. Jamaluddin, et al. (A. Jamaluddin et al., 2002b)	35
Figura 21. Medición de Presión onset de precipitación de asfaltenos fluido colombiano	36
Figura 22. Densidad poblacional de partículas de asfaltenos – fluido colombiano.....	37

Figura 23. Segmentación de Imágenes	39
Figura 24. Filtro Gaussiano, bilateral y mediana de imágenes.....	39
Figura 25. Identificación de contornos de partículas asfálticas.	40
Figura 26. Escala equivalente de pixeles a micrómetros.	40
Figura 27. Eliminación de marcación de las imágenes.	41
Figura 28. Identificación de partículas y estimación de área y perímetro.	41
Figura 29. Histogramas de área promedio de partículas estimada para experimento con inyección de n-pentano.	43
Figura 30. Histogramas de área promedio de partículas estimada para experimento con reducción de presión.	43
Figura 31. Área promedio de partículas vs. tiempo para todos los experimentos.	44
Figura 32. Conteo de partículas vs. tiempo para todos los experimentos.	45
Figura 33. cantidad másica de asfaltenos precipitados vs, tiempo para todos los experimentos.....	46
Figura 34. Depositación de asfaltenos. Modificada de (Eskandari, 2020).....	54
Figura 35. Resultados de simulación SRD de depositación de asfaltenos. Tomada de (E. Boek et al., 2011).	58
Figura 36. Esquema de sistema de simulación de depositación de asfaltenos SRD.....	63
Figura 37. Predicción de tasa de depositación vs tiempo en simulaciones SRD.....	64
Figura 38. Resultado experimentales prueba de intrusión de mercurio en 3 muestras de roca.	66
Figura 39. Red de poros cúbica simple.....	67
Figura 40. Distribución de tamaños de poros y gargantas de poros.	67
Figura 41. Representación de numero de coordinación 6.....	68
Figura 42. Ajuste de prueba de intrusión de mercurio para 3 muestras de roca con modelos a escala de poro.	69
Figura 43. Distribución de tamaños de garganta de poro por taponamiento.	71
Figura 44. Parámetro de taponamiento de poros en función del diámetro de agregados de asfaltenos.....	71
Figura 45- Resultado experimental de presión onset de precipitación de asfaltenos	73
Figura 46. Estructuras moleculares de los asfaltenos de fluido estudio.	75
Figura 47. Estructuras moleculares de los maltenos de fluido estudio.....	76
Figura 48. Representación computacional del gas asociado del fluido estudio.....	77
Figura 49. Densidad de crudo vivo fluido estudio.	78
Figura 50. RDF de fluido estudio a una presión de 3000 psia y 230 °F.	79
Figura 51. Configuración final de los asfaltenos y los aromáticos oxigenados de fluido estudio. Las moléculas de los maltenos y el gas se omiten en la representación.	79
Figura 52. Energías de interacción y volúmenes de asociación obtenidos mediante dinámica molecular para implementar en ecuaciones de estado (CPA).	80
Figura 53. (a) Predicción de presión onset de precipitación (AOP) para fluido estudio a 250°F y (b) cantidad de asfaleno precipitada.....	82
Figura 54. Diagrama de flujo simulación composicional	88
Figura 55. Presión de yacimiento pozo estudio	91
Figura 56. Porosidad de pozo estudio	91

Figura 57. Permeabilidad de pozo estudio.....	92
Figura 58. Predicción Producción pozo estudio mediante simulación numérica	92
Figura 59. Esquema 1 de flujo de Ecuación CPA	101
Figura 60. Esquema 2 de flujo de ecuación CPA.....	102
Figura 61. Esquema de flujo de trabajo de modelo de balance de población de partículas	111

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 1. Principales propiedades de los aceites de la literatura evaluados en este estudio.	13
Tabla 2. rangos de datos de entrada de parámetros de asociación al CPA.....	15
Tabla 3. Estadísticas de propiedades y condiciones de fluidos para simulación Montecarlo CPA.	16
Tabla 4. Diseño de simulaciones, ejecuciones totales y casos de éxito por fluidos.	19
Tabla 5. Estadísticas de resultados de parámetros de CPA y simulaciones de MC.....	20
Tabla 6. Propiedades y AOP de fluido colombiano.....	30
Tabla 7. Predicción AOP fluido colombiano.....	30
Tabla 8. Tiempo y cantidad de imágenes Cinética de agregación de asfaltenos – fluido colombiano.....	38
Tabla 9. Parámetro α en función del diámetro de garganta de poro.	65
Tabla 10. Resultados de reducción de número de coordinación por taponamiento de garganta de poro.	70
Tabla 11. Datos experimentales de viscosidad y densidad.....	73
Tabla 12. Análisis elemental experimental (EXP) y de la representación computacional (DM).	75
Tabla 13. Comparación de composición SARA experimental y el del modelo de dinámica molecular (DM).....	76
Tabla 14. Peso molecular y gravedad específica obtenidos con simulaciones DM.....	81
Tabla 15. Composición, propiedades críticas y factor acéntrico de fluido estudio.....	81
Tabla 16- Coeficientes de interacción binario usado en este estudio.....	81

Introducción

El comportamiento dinámico de los asfaltenos en yacimiento de hidrocarburos puede ser estudiado mediante un modelo multiescala que incluye en rigor los fenómenos presentes en la desestabilización, agregación y depositación de los asfaltenos, y el posterior bloqueo del sistema poroso en condiciones de flujo. En este modelo integrado co-interaccionan un módulo termodinámico mediante la ecuación de estado avanzada, un modelo de cinéticas de agregación de asfaltenos y un modelo de diagnóstico de reducción de productividad por asfaltenos. Todo lo anterior es con el fin de predecir el comportamiento de los asfaltenos a condiciones de flujo, presión y temperatura.

Los asfaltenos son una de las más frecuentes causas de daño de formación en yacimientos de petróleo (Leontaritis, 1998), en los cuales se presentan fenómenos de naturaleza diferente y acoplados entre sí. A saber, los fenómenos más representativos son (Mullins et al., 2007): desestabilización, agregación, precipitación, depositación, y bloqueo del sistema poroso. Así, se tienen fenómenos superficiales, procesos particulados, efectos termodinámicos, y efectos mecánicos presentes durante la ocurrencia del daño de formación.

Los asfaltenos al ser desestabilizados en el crudo, empiezan a agregarse y cuando estos logran tamaños considerables, empiezan a depositarse sobre la superficie de la roca. Esta depositación, origina tanto un taponamiento de una fracción del espacio poroso, como una alteración de la humectabilidad del medio (Idris & Okoro, 2013; Zendehboudi et al., 2014). El taponamiento, reduce el área preferencial al flujo de las fases e impacta la producción de crudo. Por otra parte, los cambios de humectabilidad hacen a la roca preferente por el

petróleo, lo que implica un aumento de la saturación residual de aceite. Estas condiciones son adversas al sostenimiento de las tasas de producción de crudo.

Un estudio termodinámico de los asfaltenos en el fluido de yacimiento es el primer paso para entender el comportamiento de estos a condiciones de producción de pozos de petróleo.

En este trabajo doctoral, se consideró estudiar la ecuación de estado CPA (Cubic plus Association) por la ventaja de controlar la caracterización del petróleo y estimación de las propiedades input del modelo termodinámico. Lo anterior debido a que es una extensión de una ecuación convencional de estado cúbica. Además, dentro de una simulación composicional de flujo de fluidos cuando no estén presentes los asfaltenos, CPA se reduce a una ecuación de estado cúbica CEOS.

La principal razón de precipitación de asfaltenos durante la producción de petróleo es la caída de presión. Por ende, se hace necesario investigar la existencia de cinéticas de agregación debido a cambios en presión para crudos vivos. Así como también, validar si modelos de cinéticas de agregación desarrollados a partir de datos de laboratorio mediante agentes precipitantes son predictivos para sistemas de precipitación de asfaltenos en yacimientos de petróleo. Lo anterior con el fin de encontrar la mejor manera de describir este fenómeno de agregación y su impacto en la restricción de flujo en el sistema medio poroso – pozo productor.

La consecuencia de la desestabilización, agregación, precipitación y posterior depositación de los asfaltenos es lo que se denomina daño de formación, es decir reducción de productividad de pozos petroleros. El daño de formación se evalúa a través de reducción de permeabilidad en el medio poroso cercano a la cara del pozo. A través del modelo desarrollado por Wang y Civan (J. X. Wang et al., 2000; J. X. Wang & Buckley, 2001) se estima una tasa de depositación que representa una reducción de la porosidad y mediante una correlación porosidad – permeabilidad se calcula el impacto en productividad. Estos modelos de diagnóstico de daño de formación no tienen capacidades predictivas, lo que dificulta el proceso de ampliación de escala desde el núcleo en laboratorio a las escalas del yacimiento.

Debido a la falta de contundentes explicaciones físicas para los diferentes mecanismos involucrados en el proceso de depositación de asfaltenos, las herramientas predictivas para describir el proceso de desestabilización de asfaltenos en medio poroso, es decir, la predicción de la cantidad de daño y el efecto de diferentes parámetros de depositación, todavía está en etapa de desarrollo. Por esta razón, por la naturaleza macroscópica de estos modelos mecanísticos, se necesitan relaciones de porosidad - permeabilidad como entrada. No está claro cómo la cantidad de partículas depositadas en la superficie de los poros o en las gargantas de los poros causa deterioro de la permeabilidad. En consecuencia, el deterioro de la permeabilidad depende de la estructura porosa y su interacción con los agregados sólidos y los fluidos del yacimiento, un fenómeno a escala de poro. Ciertamente, un enfoque para estudiar es la dependencia de los coeficientes de depositación y taponamiento con la morfología y la distribución de tamaño de poro de la formación productora en relación con la distribución de tamaños de agregados de asfaltenos en el flujo.

En este proyecto se propone realizar una simulación numérica conceptual que incluya los fenómenos anteriormente descritos: comportamiento termodinámico a través de una ecuación de estado, dinámica de agregación de asfaltenos, cinética de depositación y restricción al flujo por taponamiento de agregados en el sistema poroso; y reducción de productividad de pozos; con el objetivo de desarrollar un modelo multiescala del comportamiento de asfaltenos en condiciones de flujo en sistema de producción medio poroso – pozo productor.

A continuación, descripción de la tesis:

- Capítulo 1, “Modelo termodinámico Avanzado de precipitación de Asfaltenos”, presenta un estado del arte de los modelos termodinámicos para el estudio de equilibrio líquido-asfaltenos, detalla la metodología de inclusión de ciencia de datos a través de simulaciones Montecarlo y modelos de machine learning, y finalmente integra la ecuación de estado avanzada CPA en un modelo híbrido que predice la precipitación de asfaltenos en un fluido de yacimiento petrolero.
- Capítulo 2, “Cinéticas de Agregación de Asfaltenos”, inicia con el diseño y protocolo experimental realizado para medición de cinéticas de agregación de asfaltenos

para un crudo vivo, luego se presenta el desarrollo de procesamiento de imágenes a través de métodos gaussiano, bilateral y mediana; y su posterior análisis de datos y modelamiento. En esta parte se integra la variable de tamaño y cantidad de agregados/partículas de sólidos orgánicos en el estudio integrado del problema de precipitación de asfaltenos.

- Capítulo 3, “Diagnóstico de daño de formación por precipitación de asfaltenos” presenta un estado del arte sobre el modelamiento de daño de formación por precipitación de asfaltenos en el flujo de fluidos de un medio poroso. Se elucida una discusión de los diferentes mecanismos de reducción de movilidad en el medio poroso y se presenta una metodología mediante simulaciones multiescala para estimar la reducción de permeabilidad como daño de formación asociado depositación superficial de asfaltenos y taponamiento de gargantas de poro.
- Capítulo 4, “Estudio de caso de precipitación de Asfaltenos”, muestra un fluido de yacimiento colombiano que presenta problemas de precipitación de asfaltenos en pozos productores y pérdida de productividad, y se integra el modelamiento a través de simulación numérica de yacimientos, junto con ecuación de estado avanzada, simulaciones de dinámica molecular y diagnóstico del daño de formación de asfaltenos a través de mecanismo de depositación y taponamiento en el medio poroso, que permiten reproducir la historia de producción de un pozo como estudio de caso.
- Capítulo 5, “Conclusiones y Recomendaciones”, resume las principales conclusiones de este proyecto doctoral y presenta algunas recomendaciones para desarrollos futuros.

1. Capítulo 1. Modelo termodinámico Avanzado de precipitación de Asfaltenos

Las ecuaciones de estado cúbicas CEOS convencionales (SRK, 1972 - PR, 1976, entre otras) han sido usadas en la industria para predecir el comportamiento termodinámico de los hidrocarburos (petróleo y gas) a diferentes condiciones de temperatura, presión y composición.

Debido a que los asfaltenos son la especie más diferente en el crudo, alto peso molecular, alta polaridad y de mayor tamaño, ha sido difícil entender su interacción con el crudo y su comportamiento termodinámico mediante fuerzas de Van der Waals, teoría base de las ecuaciones cúbicas de estado. Se han utilizado ecuaciones de estado cúbicas (CEOS), considerando equilibrios termodinámicos líquido-sólido y líquido-líquido (Valderrama, 2003). Sin embargo, el principal problema del CEOS es la limitación para describir compuestos polares y asociativos como el asfalteno (Shirani et al., 2012). Para incluir este comportamiento, se ha recurrido a otros tipos de ecuaciones de estado consideradas avanzadas. Estas ecuaciones se dividen en 2 grupos: la ecuación PC-SAFT (Perturbed chain form of the statistical associating fluid theory) desarrollada por el grupo del profesor W. Chapman (Universidad de Rice) (Ting et al., 2003) y la ecuación CPA (Cubic plus association) estudiada principalmente por el grupo del profesor G. M. Kontogeorgis (Technical University of Denmark DTU) (Kontogeorgis et al., 1996) y el instituto RERI (Reservoir Engineering Research Institute) del Dr. Abbas Firoozabadi (Li & Firoozabadi, 2010).

La ecuación de estado CPA (Cubic plus association) (Nasrabadi et al., 2016a) y la ecuación PC-SAFT (Perturbed Chain form of the Statistical Associating Fluid Theory) (Buenrostro-Gonzalez et al., 2004; Ting et al., 2003) han sido propuestas para modelar el complejo sistema de asfaltenos en crudos vivos. Zhang, et al. (X. and P. N. and M. T.

Zhang, 2012) compara el desempeño de las dos ecuaciones para el modelamiento de asfaltenos en 6 tipos de crudo vivo. Estos resultados muestran que CPA es más predictiva que PC-SAFT en el modelamiento de precipitación de asfaltenos en un amplio rango de presión y temperatura. (Alhammadi et al., 2015) presenta una comparación de las dos ecuaciones ilustrando su potencial y limitaciones sobre la predicción del comportamiento de la fase asfaltenos y las propiedades PVT de crudos vivos. Alhammadi indica que las dos ecuaciones tienen buenas predicciones, sin embargo, PC-SAFT es superior en la predicción de propiedades termodinámicas especialmente a altas presiones.

1.1 Ecuación de estado CPA

En este trabajo se usó la ecuación de estado CPA mediante la ecuación de estado cúbica Peng- Robinson de 3 parámetros, adicionándole un término asociativo. Li and Firoozabadi (Li & Firoozabadi, 2010) fueron los primeros en usar una ecuación de estado CPA para estudiar el onset de precipitación de asfaltenos mediante un equilibrio líquido-líquido, donde se incluye auto asociación entre las mismas moléculas de asfaltenos y asociación entre asfaltenos y maltenos.

Kontogeorgis (Kontogeorgis et al., 1996) propuso una ecuación de estado para fluidos en los que puede ocurrir asociación entre moléculas, ya sea mediante puentes de hidrógeno o fuertes interacciones atractivas de corto alcance. Los autores sugieren combinar la simplicidad de la CEOS para representar la parte física del fluido (fuerzas de van der Waals de rango medio), junto con el término asociativo basado en la teoría de perturbaciones para la parte química. El resultado fue la ecuación de estado CPA. La presión está representada por la ecuación 1, donde p^{ph} y p^{assoc} corresponden a la parte física y de asociación, respectivamente

$$P = p^{ph} + p^{assoc} \quad (1)$$

En este estudio, la parte física estuvo representada por la CEOS Peng Robinson de 3 parámetros (PR-3p) como se muestra en la ecuación 2, donde P es la presión, R es la constante universal de los gases, T es la temperatura, v es el volumen molar, a y b son

constantes, c es la corrección de volumen, y una parte asociativa donde ρ es la densidad molar, g es la función de distribución radial y x_i es la fracción molar del componente i .

$$P = \frac{RT}{v+c-b} - \frac{a}{(v+c)(v+c+b)+b(v+c-b)} - \frac{1}{2} \left(\frac{RT}{v} \right) \left(1 + \rho \frac{\partial \ln g}{\partial \rho} \right) \sum_i x_i \sum_{A_i} (1 - X_{A_i}) \quad (2)$$

X_{A_i} describe el término asociativo, que representa la fracción de sitios A de la molécula i que no está asociada con otros sitios activos y se calcula mediante la ecuación 3.

$$X_{A_i} = \frac{1}{1 + \rho \sum_j x_j \sum_{B_j} X_{B_j} \Delta^{A_i B_j}} \quad (3)$$

Como se puede observar, X_{A_i} está relacionado con la fuerza de asociación $\Delta^{A_i B_j}$ entre dos sitios pertenecientes a dos moléculas diferentes. La fuerza de la asociación se encuentra a través de la energía de asociación ($\varepsilon^{A_i B_j}$) y el volumen de asociación ($\kappa^{A_i B_j}$), y puede representarse mediante la ecuación 4.

$$\Delta^{A_i B_j} = g \left[\exp \left(\frac{\varepsilon^{A_i B_j}}{RT} \right) - 1 \right] b_{ij} \kappa^{A_i B_j} \quad (4)$$

La función de distribución radial (g) se determinó utilizando las ecuaciones 5 y 6, mientras que las constantes a , b y c fueron determinadas por las ecuaciones de la 7 a la 13.

$$g = \frac{1 - 0.5\eta}{(1 - \eta)^3} \quad (5)$$

$$\eta = \frac{b\rho}{4} \quad (6)$$

$$a = a_c \alpha \quad (7)$$

$$\alpha = \left[1 + \zeta \left(1 - \sqrt{\frac{T}{Tc}} \right) \right]^2 \quad (8)$$

$$\zeta = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad \omega < 0.5 \quad (9)$$

$$\zeta = 0.3796 + 1.485\omega - 0.1644\omega^2 + 0.01667\omega^3 \quad \omega \geq 0.5 \quad (10)$$

$$a_c = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (11)$$

$$b = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (12)$$

$$c = \frac{RT_c}{P_c} (0.1154 - 0.4406 Z_{RA}) \quad (13)$$

donde T_c , P_c , ω y Z_{RA} son la temperatura crítica, la presión crítica, el factor acéntrico y el factor de compresibilidad de Rackett, respectivamente. La corrección de volumen (v_{shift}) se aplica usando la ecuación 14, donde c_i es el factor de corrección para el i ésimo componente y x_i es la composición del i ésimo componente.

$$v_{shift} = v + c = v - \sum_i x_i c_i \quad (14)$$

La ecuación 15 se utiliza para obtener el factor de corrección de volumen por componente:

$$c_i = \frac{RT_c}{P_c} (0.1154 - 0.4406 Z_{RA}) \quad (15)$$

Considerando lo anterior, para modelar un sistema utilizando la ecuación de estado CPA, se requirieron un total de 3 parámetros para las componentes no asociativas: T_c , P_c y ω , y 5 para las componentes asociativas: T_c , P_c , ω , $\varepsilon^{A_i B_j}$ y $\kappa^{A_i B_j}$. Los parámetros críticos y factores acéntricos para los saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos se calculan utilizando las correlaciones de Lee-Kesler (Kesler M., 1976). Para la mezcla, se emplearon las reglas de mezcla clásicas de Van der Waals en el término físico para los parámetros de energía (a) y co-volumen (b), donde k_{ij} es el parámetro de interacción binaria.

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (16)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (17)$$

Teniendo en cuenta lo anterior, para poder modelar un sistema mediante la EoS CPA, se requieren 5 parámetros para los componentes, como se muestra en la siguiente tabla:

Componentes no asociativos	Componentes Asociativos
T _c	T _c
	P _c
P _c	w
	Energía de Asociación
w	Volumen de Asociación
	Número de Sitios y Tipo de Asociación entre ellos

Los datos de entrada de la ecuación CPA se constituyen de los parámetros del CEOS, calculados a partir de una caracterización rigurosa del petróleo crudo, la fracción pesada y el componente de asfaltenos. Además, se necesitan los parámetros asociativos de la interacción asfalteno-asfalteno y asfaltenos-petróleo crudo. Los parámetros asociativos, como las energías de auto asociación y asociación cruzada, así como los volúmenes de asociación, no se pueden medir experimentalmente. Normalmente, los autores han definido valores constantes para las energías de asociación entre 2000 y 3500 K y un volumen de asociación de 0,01-0,05 m³/mol y una dependencia de la temperatura de la energía de asociación cruzada (Arya et al., 2015; Nascimento et al., 2019). La estimación de la energía de asociación cruzada se realiza mediante regresión matemática a los datos experimentales de cada fluido. Por lo tanto, la ecuación CPA no logra ser completamente predictiva, ya que siempre requiere muestreos representativos y mediciones experimentales del comportamiento de fase de los asfaltenos.

En el Anexo 1 se presenta el detalle del algoritmo de la ecuación de estado CPA.

Para el correcto uso de esta ecuación de estado es necesario tener una buena caracterización del crudo atmosférico mediante medición de variables básicas como peso molecular, gravedad API, composición hasta C₃₆₊, entre otras; la medición del SARA (% masa de asfaltenos, resinas, aromáticos y saturados), además de una curva

de destilación física TBP (True boiling point) (Castellanos Díaz et al., 2014) con medición de peso molecular, gravedad específica para cada uno de los cortes a una temperatura de ebullición dada. (Figura 1. Curva de destilación TBP. Fuente: Universidad de Calgary 2014 Figura 1).

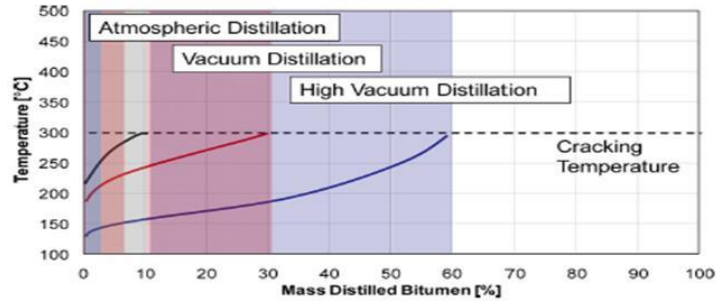


Figura 1. Curva de destilación TBP. Fuente: Universidad de Calgary 2014 (Castellanos Díaz et al., 2014)

Con esta información es posible ajustar la primera parte de la ecuación CPA, es decir la ecuación cúbica de estado. Y a partir de correlaciones, y ajustes con los datos experimentales se pueden obtener los parámetros para la parte asociativa de la ecuación CPA.

En conclusión, con el uso de la ecuación CPA y su ajuste a los anteriores datos experimentales es posible predecir el comportamiento termodinámico del fluido de yacimiento, estimar la presión onset de precipitación y cuantificar la fracción másica de asfaltenos precipitados en el medio a diferentes condiciones de presión temperatura y composición. Este entendimiento es el primer módulo de un modelo de flujo de fluidos para el estudio del comportamiento de los asfaltenos.

1.2 Modelo Híbrido predictivo de precipitación de asfaltenos

El modelamiento de mezclas de fluidos complejas es un desafío para la comunidad científica. Desde la ecuación de estado de Van de Waals hasta la actualidad se han presentado diferentes tipos y modificaciones de ecuación de estado empíricas, teóricas y semi-teóricas para modelar mezclas complejas y la interacción de cada uno de los componentes que la constituyen (Gottschalk, 2007). Sin embargo, algunos procesos aún no pueden modelarse adecuadamente y siempre se requieren mediciones experimentales para ajustar su predicción. Este es el caso del modelamiento de la precipitación de asfaltenos en fluidos de yacimiento, siendo la principal limitación la estimación de parámetros como energías de interacción entre el asfaltenos y maltenos.

A través de ecuaciones de estado se simula los equilibrios termodinámicos Gas-Líquido-Asfaltenos, y una de las variables a predecir es la presión onset de precipitación de asfaltenos, presión entre yacimiento y presión de saturación de un sistema de fluidos de yacimientos donde aparece la fase asfaltenos.

Este estudio se centra en desarrollar un enfoque integral de la predicción de las condiciones de presión a las cuales los asfaltenos se precipitan. Para ello se llevaron a cabo simulaciones de la ecuación de estado CPA mediante la técnica de Monte Carlo (MC) para reproducir la presión onset de precipitación de asfaltenos (AOP).

Se tomaron seis fluidos de la literatura que contiene predicciones de AOP mediante ecuación CPA. A partir de ellos, se determinó un conjunto de posibles rangos de energías de auto asociación y asociación cruzada de asfaltenos y volúmenes asociativos mediante simulaciones de MC (Jiang & Adidharma, 2014), para encontrar distribuciones de parámetros de entrada que convergen a la solución que describe adecuadamente los datos experimentales de AOP a diferentes temperaturas. A partir del rango establecido de parámetros de entrada de asociación determinados, se propuso un modelo Machine Learning (ML) de regresión lineal para predecirlos a partir de las propiedades PVT del fluido del yacimiento. El resultado del uso de la ciencia de datos es generar una variedad de parámetros de entrada para mejorar la predicción de la ecuación de estado de CPA, para

predecir un posible rango de AOP para fluidos que no tienen un conjunto completo de datos experimentales.

La integración de la ecuación de estado avanzada CPA junto con los modelos MC y ML constituye un modelo híbrido fisicomatemático. Esto permite una mayor versatilidad en la gestión de la incertidumbre en el modelo termodinámico mediante el procesamiento de datos estadísticos. Se desarrolló una metodología para su uso en la industria del petróleo y gas en campos con problemas de precipitación de asfaltenos. Finalmente, una predicción confiable del AOP a diferentes temperaturas y la cantidad precipitada de asfaltenos en el sistema (yacimientos, fondo de pozo y sistemas de levantamiento artificial) podría reducir el impacto en los costos del muestreo de fluidos en el fondo del pozo y de los complejos análisis experimentales. Además, permite la optimización de la producción de pozos petroleros y el diseño de procesos de recuperación como la inyección de gas.

1.2.1 Datos experimentales

Para este estudio se analizaron seis fluidos de yacimiento de la literatura y un fluido colombiano. Los primeros 6 fluidos se utilizaron para obtener los parámetros de asociación necesarios para la ecuación de estado CPA utilizando el método MC y los modelos ML. El fluido colombiano se usó para validar los modelos.

Se consideraron varios criterios para seleccionar los datos de la literatura. Se requería información experimental de medición AOP a diferentes temperaturas, y para cada fluido mediciones experimentales de propiedades de fluidos como composición de fase líquida, relación gas-petróleo (GOR), gravedad API, contenido de asfaltenos y el peso molecular (MW). Con base en estos criterios, se seleccionaron los datos reportados por Jamaluddin (A. K. M. Jamaluddin, 2002), Buenrostro (Buenrostro-Gonzalez et al., 2004), González (Gonzalez et al., 2007), Yonebayashi (Yonebayashi et al., 2009) y Li y Firoozabadi (Li & Firoozabadi, 2010). Se recolectaron un total de 25 datos experimentales de AOP, con un rango de presión entre 3650 y 8700 psia y temperaturas entre 100 y 305 °F.

Todos estos fluidos de yacimiento fueron estudiados previamente por diferentes autores como Li & Firoozabadi (Li & Firoozabadi, 2010), Arya (Arya, 2016) y Nascimento

(Nascimento et al., 2019) utilizando la ecuación CPA. Los autores han aplicado diferentes enfoques de modelado para determinar el AOP a partir de los datos experimentales. En este estudio se aplicó el enfoque desarrollado por Nascimento. Las principales propiedades de los fluidos se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Principales propiedades de los aceites de la literatura evaluados en este estudio.

<i>Fluido</i>	<i>GOR¹</i> (scf/bbl)	<i>Gravedad</i> <i>API</i> (°API)	<i>Contenido de</i> <i>asfaltenos²</i> (wt%)	<i>CO₂</i> (%molar)	<i>C₁ + N₂</i> (%molar)	<i>C₂-C₆</i> (%molar)	<i>C₇⁺</i> (%molar)
<i>Oil1</i>	1100	39	1.3	0.92	43.91	55.17	26.88
<i>Oil2</i>	556	28.74	3.8	1.57	24.93	68.11	32
<i>Oil3</i>	778	28.4	4	0.13	47.46	52.42	33.82
<i>Oil4</i>	650	34.28	0.74	2.9	26.73	62.1	33.66
<i>Oil5</i>	889	36.78	0.5	1.02	42.5	56.43	28.11
<i>Oil6</i>	900	32	1.4	11.37	27.85	57.57	31.79

Fluido	Temperatura (°F)	AOP (psi)	Presión de burbuja (psi)
Oil1	210.2	6938.4	3264.87
	219.2	6673.8	3328.08
	230	6497.4	3320.73
	240.8	6306.3	3333.96
Oil2	167	5674.2	2054.913
	194	5571.3	2409.624
	248	5292	2513.553
	284	5071.5	2728.32
Oil3	100.004	6071.1	3258.549
	150.008	5365.5	3506.832
	208.004	5056.8	3665.886
Oil4	200.03	4145.4	2022.72
	245.03	3792.6	2182.95
Oil5	119.93	8805.3	2587.2
	150.53	7864.5	2895.9
	179.33	7291.2	2998.8
	209.93	6879.6	3131.1
	305.33	5953.5	3439.8
Oil6	189.23	5483.1	2572.5
	230.414	4116	2744.49

260.78	3689.7	2953.23
299.93	3836.7	3125.22

¹ GOR de Oil 2, 4 y 5 fueron calculados usando EoS.

² Análisis SARA

1.2.2 Método Monte Carlo

La ecuación CPA tiene resultados prometedores en el estudio de mezclas complejas como los hidrocarburos y asfaltenos. Sin embargo, requiere parámetros de entrada que no se pueden medir, por lo que se realizaron simulaciones de MC para estimarlos. La simulación MC es un algoritmo computacional que genera configuraciones aleatorias del sistema para calcular una variable de interés. Este método es adecuado para realizar la integración y delimitación numérica de rangos de parámetros de entrada de un modelo físico (Khelfaoui & Babahani, 2019). En este estudio se generó una metodología a través de simulaciones de MC para determinar rangos de aplicación de variables asociativas como energías y volúmenes de asociación de la ecuación CPA (Figura 2). Además, se estudió la relación entre estas variables que generaron una solución. Se utilizaron los 6 fluidos de estudio de la literatura.

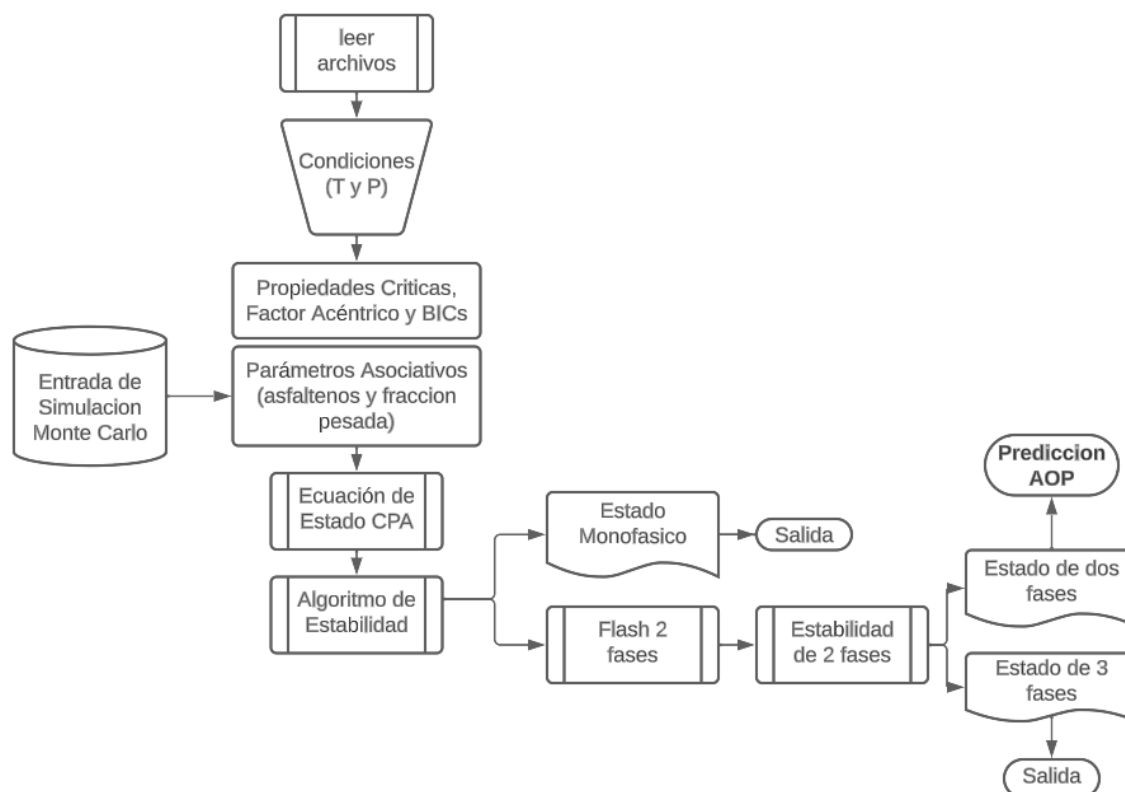


Figura 2. Algoritmo de metodología de simulaciones Montecarlo en Ecuación de estado CPA.

Conociendo el algoritmo CPA, se diseñó un proceso probabilístico de configuraciones aleatorias de rangos de energía de auto asociación de asfalteno-asfalteno, energías de asociación cruzada y de asfalteno-crudo, y volúmenes de asociación (Tabla 2).

Tabla 2. Rangos de datos de entrada de parámetros de asociación al CPA.

Energía de auto asociación (Asfalteno-asfalteno)	1000-4000 K
Energía de asociación cruzada (Asfaltenos-Fracción pesada)	500-3000K
Volumen de asociación	0,01-0,05

La simulación MC es un método numérico probabilístico utilizado para estimar el resultado de un proceso en el que los parámetros de entrada son inciertos. En el flujo de trabajo de Ecuación de estado CPA, los volúmenes de asociación, la energía de asociación y la energía de interacción cruzada son parámetros que no se pueden medir experimentalmente. Normalmente, los autores han utilizado diferentes valores de estos parámetros para ajustar los resultados de sus estimaciones, lo que hace que el flujo de trabajo de CPA dependa de la sensibilidad de estos parámetros. La Tabla 3 muestra las propiedades de los fluidos utilizadas en las simulaciones de MC.

Tabla 3. Estadísticas de propiedades y condiciones de fluidos para simulación Montecarlo CPA.

	Pruebas	Promedio	Std*	mínimo	25%	50%	75%	máximo
Temperatura (°F)	22	210.9855	53.74432	100.004	181.805	210.065	243.9725	305.33
Presión (psi)	22	5744.359	1364.934	3689.7	5060.475	5622.75	6629.7	8805.3
Presión de Burbuja (psi)	22	2910.74	478.9446	2022,72	2576.175	2976.015	3306.765	3665.886
GOR (scf/bbl)	22	831.9545	182.8006	556	682	889	900	1100
Gravedad API (°API)	22	33.48273	4.103788	28.4	28.74	33.14	36.78	39
Contenido de Asfaltenos (% masa)	22	1.908182	1.424275	0.	0.74	1.35	3.8	4
CO₂ (%molar)	22	3.033182	4.082607	0.13	0.92	1.02	2.5675	11.37
C₁ + N₂ (%molar)	22	36.14091	9.213902	24.93	27.01	42.5	43.91	47.46
C₂-C₆ (%molar)	22	58.50045	5.234807	52.42	55.17	56.43	60.9675	68.11
C₇+ (%molar)	22	30.54591	2.669283	26.88	28.11	31.79	32	33.82

*Desviación estandar

La Figura 3 presenta la distribución de las propiedades de los fluidos evaluados en este estudio. El GOR esta entre de 556 a 1100 scf/stb, mientras que la gravedad API varía de 28,4 a 39°. El rango de temperatura evaluado es de 100 a 305 °F con un rango de presión entre 3689.7 y 8805 psia. Los fluidos evaluados tienen un contenido de asfaltenos entre 0.5 y 4% en peso, es decir, se consideraron fluidos desde petróleo negro hasta crudos volátiles. En este estudio, los componentes ligeros corresponden a la suma de los componentes desde etano hasta hexano e isómeros intermedios.

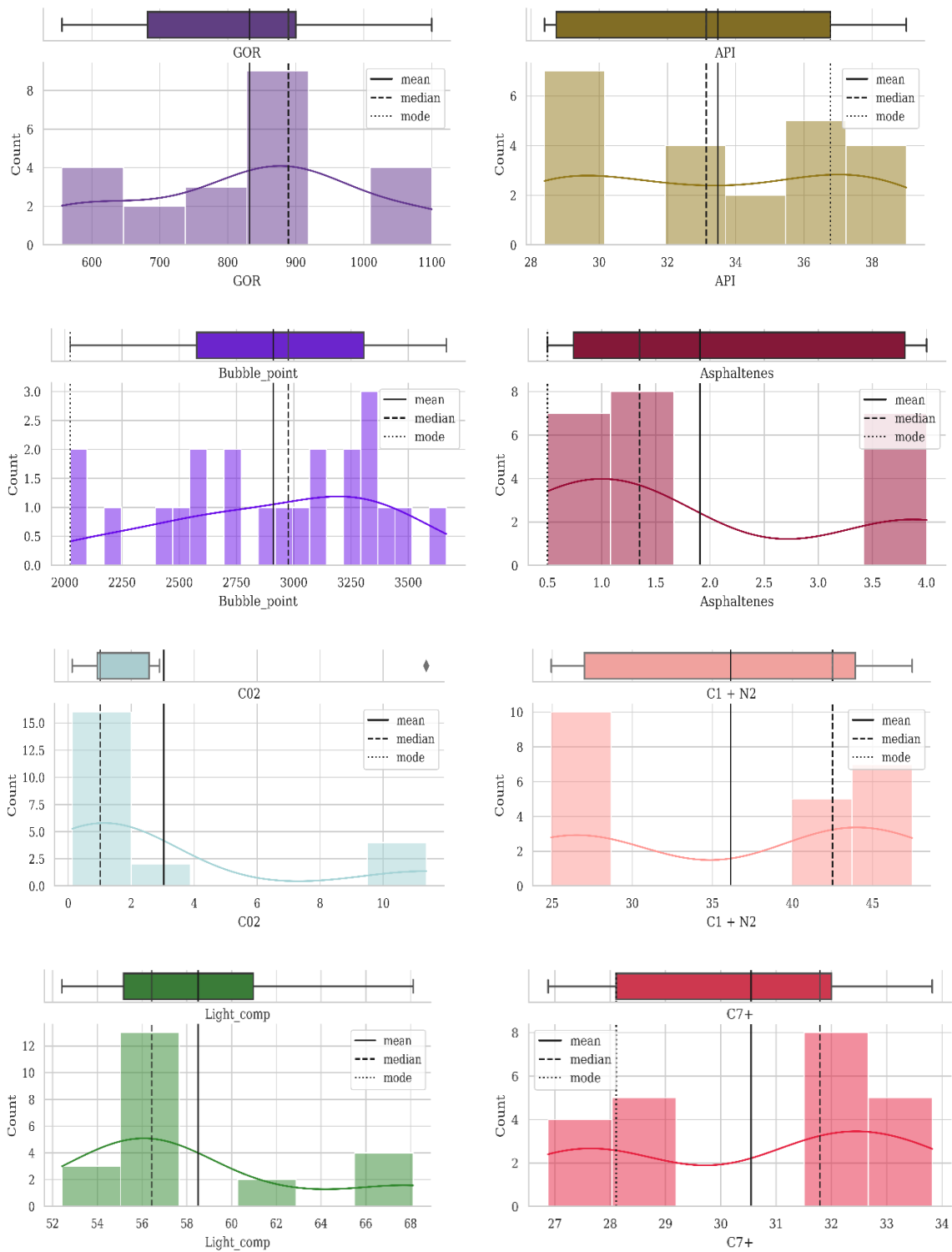


Figura 3. Distribución de las propiedades de los fluidos evaluados en este estudio.

Se ha observado que no existen parámetros definidos para asignar al volumen y energía asociativos, actualmente estos valores son ajustados al trabajar con datos experimentales y no se generaliza el comportamiento de estos parámetros.

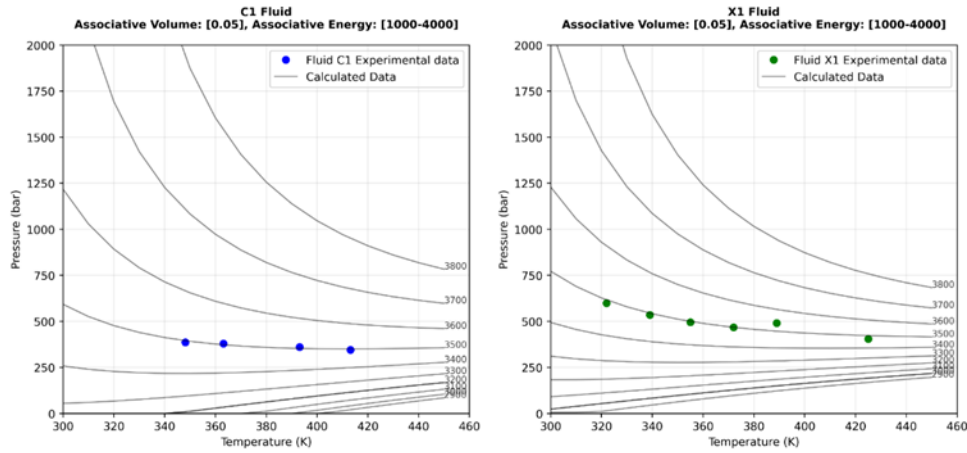


Figura 4. Evaluación de múltiples escenarios variando Energía y volumen de asociación dentro de CPA.

Se diseñaron simulaciones para analizar los resultados de las predicciones del AOP con todos los rangos de temperatura, presión y asociación. La predicción de AOP con las simulaciones de MC se comparó con la medición de AOP experimental; los resultados y parámetros se incluyen en un conjunto de datos de análisis si los resultados se ajustan a un margen de error de 1 bar (14,7 psia).

En este estudio, los parámetros se renombran de la siguiente manera: la energía de auto asociación como **Eps**, el volumen de asociación como **kapa** y la energía de asociación cruzada como **CrossInteraction**. Este último parámetro se obtiene utilizando la ecuación 18.

$$CrossInteraction = A + (B \times Temperature) \quad (18)$$

La cantidad de simulaciones que se ejecutaron para cada fluido depende de la cantidad de pruebas de AOP realizadas en cada muestra de crudo. Estas pruebas experimentales se llevaron a cabo a diferentes temperaturas para cada fluido. En la Tabla 4 se presenta el número de eventos simulados para cada propiedad y el número de iteraciones totales

(*niter*), resultantes del producto de estas, el tiempo de ejecución (*días*), así como el número de ejecuciones que coinciden con el resultado del AOP experimental dentro del margen de error.

Tabla 4. Diseño de simulaciones, ejecuciones totales y casos de éxito por fluidos.

Fluido	Presión	Temp	Eps	Kapa	A	B	n _{iters}	Tiempo de corrida (days)	Casos Satisfactorios	Casos Satisfactorios (%)
Oil1	2	4	25	18	14	19	957600	17.70	1195	0.13
Oil2	2	4	25	18	14	19	957600	17.70	717	0.08
Oil3	2	3	25	18	14	19	718200	13.30	683	0.10
Oil4	2	2	25	18	14	19	478800	8.90	545	0.11
Oil5	2	5	25	18	14	19	1197000	22.20	1092	0.09
Oil6	2	4	25	18	14	19	957600	17.70	1358	0.14

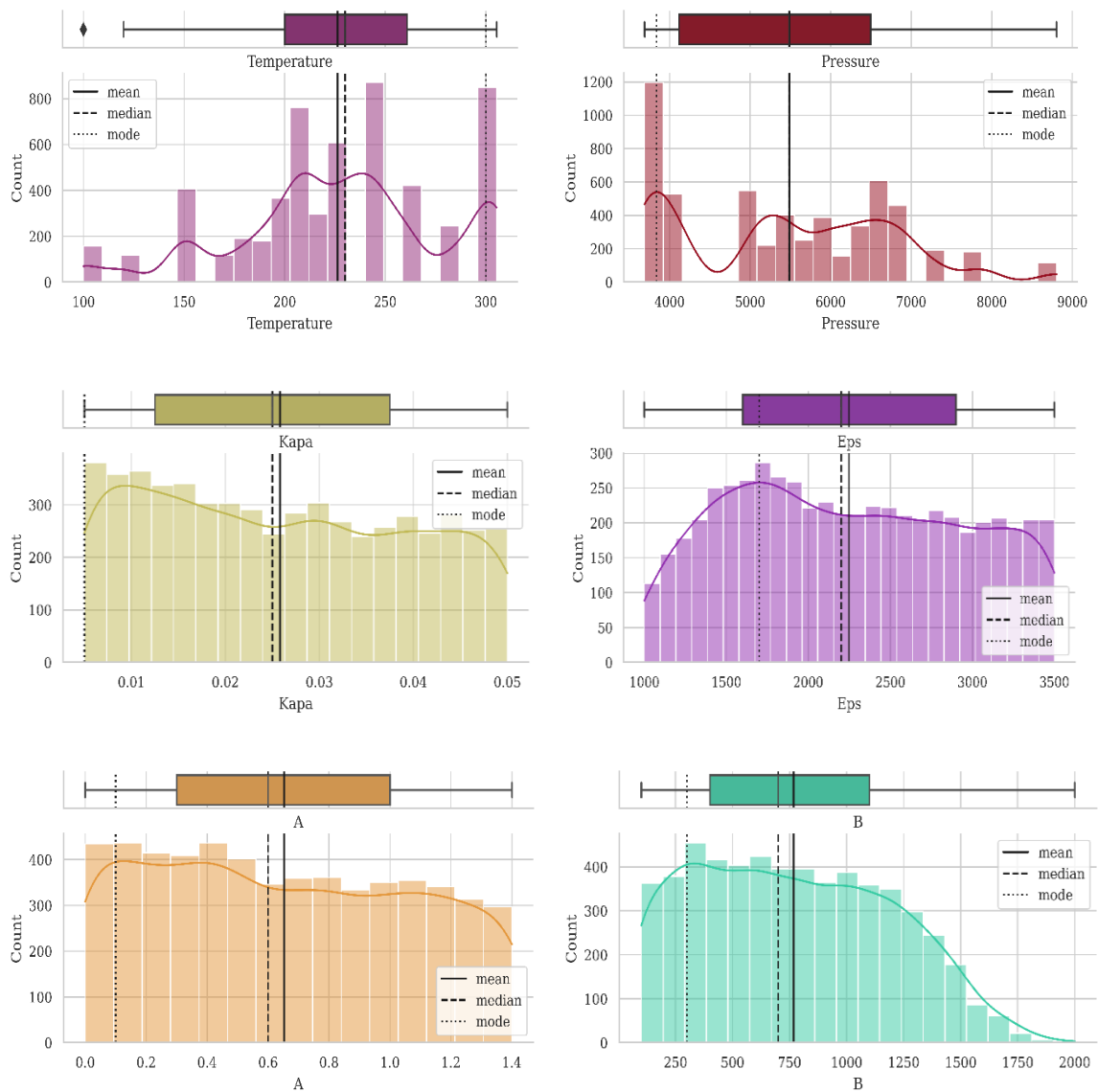
Una de las limitaciones más conocidas de las simulaciones MC es el costo computacional debido a la gran cantidad de ejecuciones y también a la complejidad del proceso que se evalúa. Esta limitación se superó mediante la implementación de computación en la nube y ejecuciones paralelas. El algoritmo CPA se ejecutó en un servidor en la nube multiprocesador de alta capacidad, cada ejecución de un evento toma un promedio de 1,6 segundos, considerando que la predicción toma más tiempo cuando el fluido está en dos fases. La ejecución de todas las simulaciones tomó aproximadamente 22 días ya que se ejecutaron múltiples escenarios en paralelo en diferentes procesadores.

El porcentaje total de predicciones acertadas respecto al total fue del 0,11%. Por lo tanto, se construyó un conjunto de datos con 5590 filas, que nos permite comparar los parámetros de asociación (*Eps*, *Kapa* y *CrossInteraction*) de todos los fluidos y analizar el comportamiento de estas soluciones para reproducir el AOP, desde un punto de vista estadístico. La Figura 5 muestra el diagrama de caja y la distribución de los parámetros de asociación que reproducen adecuadamente el AOP determinado por simulaciones de MC, para ilustrar los resultados reportados en la Tabla 5

Tabla 5. Estadísticas de resultados de parámetros de CPA y simulaciones de MC.

	promedio	std	minimo	25%	50%	75%	máximo
Temperatura	226.28	50.63	100.004	200.03	230	260.78	305.33
Presión	5487.92	1309.20	3689.7	4116	5483.1	6497.4	8805.3
Kapa	0.02580	0.01389	0.005	0.0125	0.025	0.0375	0.05
Eps	2246.69	716.621	1000	1600	2200	2900	3500
A	0.6524	0.4301	0	0.3	0.6	1	1.4
B	767.245	431.56	100	400	700	1100	2000
CrossInteraction	1015.57	426.51	100	667.5	1000.985	1369.875	2089.15

*Desviación estándar



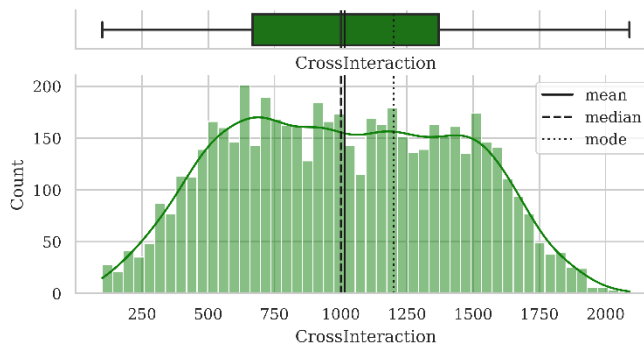


Figura 5. Diagrama de caja y distribución de los parámetros de asociación determinados por simulaciones de MC

Se realizaron pruebas para determinar la forma de las distribuciones para conocer su comportamiento. Los parámetros *Kapa*, *Eps* y *A* corresponden a distribuciones uniformes, mientras que *B* muestra una distribución de Rayleigh (Al-Noor & Assi, 2020); y *CrossInteraction* presenta una distribución normal generalizada. La Figura 6 confirma que *Kapa* exhibe una distribución uniforme. Se puede interpretar que la diferencia en este parámetro no afecta significativamente el resultado de la predicción del AOP, por lo que, como se muestra en la Figura 7, la diferencia en la mediana y el promedio de cada fluido es mínima. Esto indica que este parámetro puede considerarse constante, y la mediana de *Kapa* es un indicador para representar el comportamiento general (mediana de *Kapa*: 0,025).

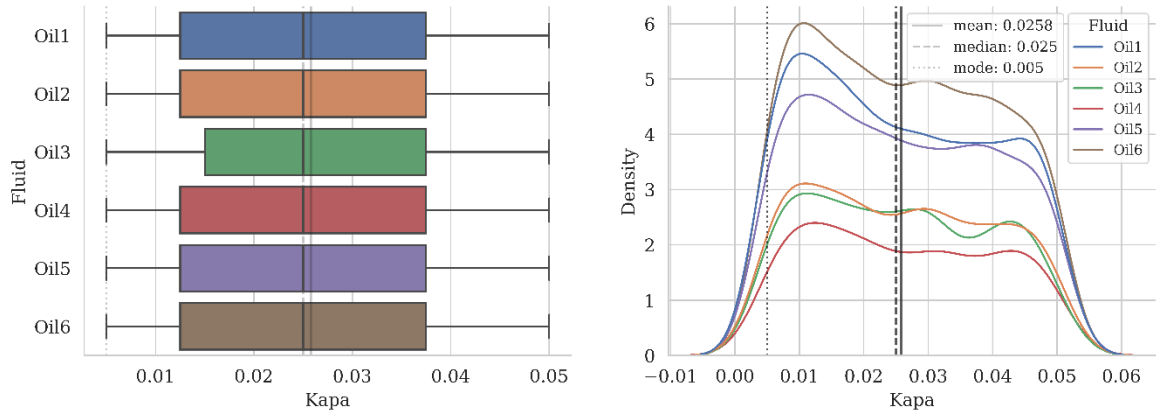


Figura 6. Diagrama de caja y distribución de simulaciones Monte Carlo de Kapa por fluidos.

1.2.3 Método de Machine Learning

Los métodos de inteligencia artificial se han convertido en herramientas útiles para mejorar la previsibilidad de los modelos matemáticos, ya sean empíricos o incluso teóricos. Los modelos ML generan una mayor exhaustividad en el uso de modelos fisicoquímicos. Estos modelos pueden parametrizar, delimitar y/o generar relaciones entre las variables de entrada para diferentes muestras (Bikmukhametov & Jäschke, 2020). En este estudio, se utilizaron métodos de ML como complemento de la predicción de AOP a partir de datos experimentales de PVT y encontrando el parámetro de asociación (energías de asociación, interacción cruzada y volumen de asociación) de la ecuación de estado CPA. El modelo entrenado corresponde a una regresión lineal múltiple que permite generar una correlación entre la variable de salida (AOP) y las variables de entrada correspondientes a composiciones de crudo vivo.

Se llevó a cabo un modelo ML desarrollado en lenguaje Python para correlacionar los parámetros de asociación determinados a partir de simulaciones de MC con un conjunto de variables de entrada. La Figura 7 muestra el flujo de trabajo implementado para este objetivo basado en el conjunto de datos obtenido de las simulaciones de MC usando regresiones lineales. Las variables PVT de cada fluido se asociaron con el conjunto de parámetros de asociación. El modelo permite estimar el rango de variables asociativas a través de la caracterización PVT del fluido objetivo y generar predicción de AOP a

diferentes temperaturas. Estas metodologías híbridas permiten combinar física y estadística de una manera robusta y escalable para la industria del Petróleo y Gas.

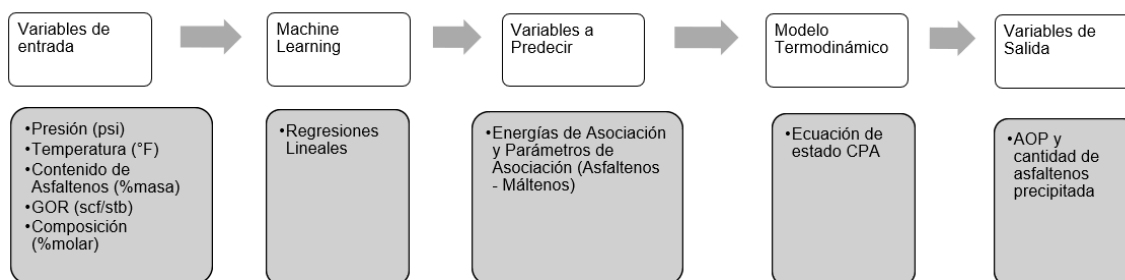


Figura 7. Flujo de trabajo de simulación de ML para estimar los parámetros de asociación determinados a partir de simulaciones de MC.

Una excelente alternativa para estimar relación entre los parámetros es a través de los coeficientes de correlación de Pearson (Benesty et al., 2009). Este coeficiente representa la relación de covarianza y el indicador tiene un rango de -1 para relaciones completamente inversas y +1 para relaciones directas. La matriz de correlación es una forma de evaluar la colinealidad entre parámetros y seleccionar atributos previos al entrenamiento de un modelo ML. La Figura 8 muestra los resultados obtenidos del conjunto de datos, indicando que existe una relación directa entre *Eps* y *CrossInteraction* (0.93), así como con el parámetro *B*. Esto se debe a que *CrossInteraction* se calcula a partir de *A* y *B* como entrada (Ecuación 18), haciéndolos colineales.

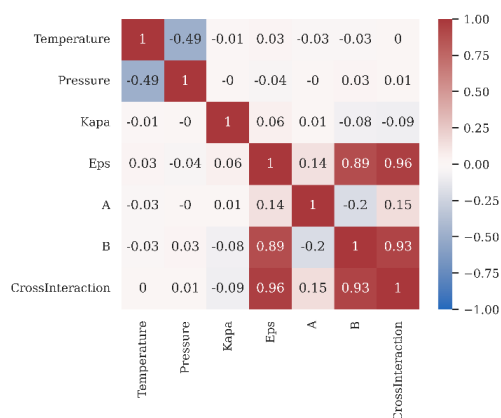


Figura 8. Matriz de correlación de parámetros de ecuación CPA.

La Figura 9 presenta la relación entre *Eps* y *CrossInteraction* clasificados por fluido, en cada uno de ellos la relación es directa, permitiendo generalizar este comportamiento a través de un modelo.

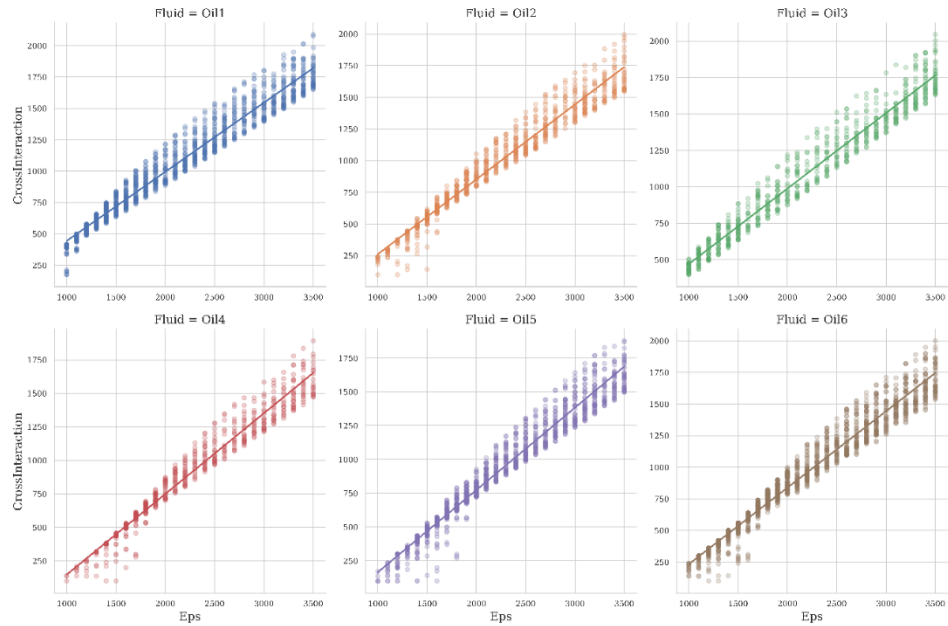


Figura 9. Diagrama de dispersión de interacción cruzada versus Eps por fluido.

La Figura 10 se observa la relación directa de todo el set de datos para cada uno de los fluidos estudiados. Sin embargo, existen diferencias en cuanto a la posición de los datos respecto al eje vertical.

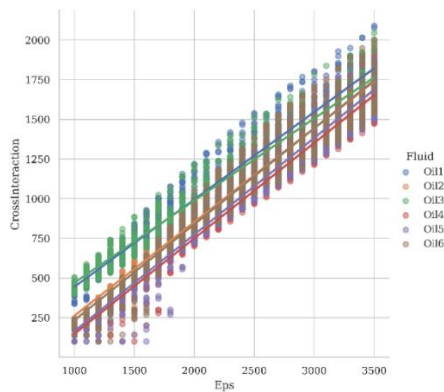


Figura 10. Diagrama de dispersión de interacción cruzada versus Eps.

La Figura 11 muestra un gráfico tridimensional de los parámetros de asociación, mostrando claramente que las simulaciones para cada fluido forman un plano de solución. Esto significa que para diferentes valores de los parámetros de asociación (combinaciones) se pueden encontrar muchas soluciones, pero estas soluciones corresponden a un plano definido. El conjunto de análisis de datos se puede resumir en las medidas de tendencia central de los parámetros de asociación y comparando este valor con las propiedades de los fluidos.

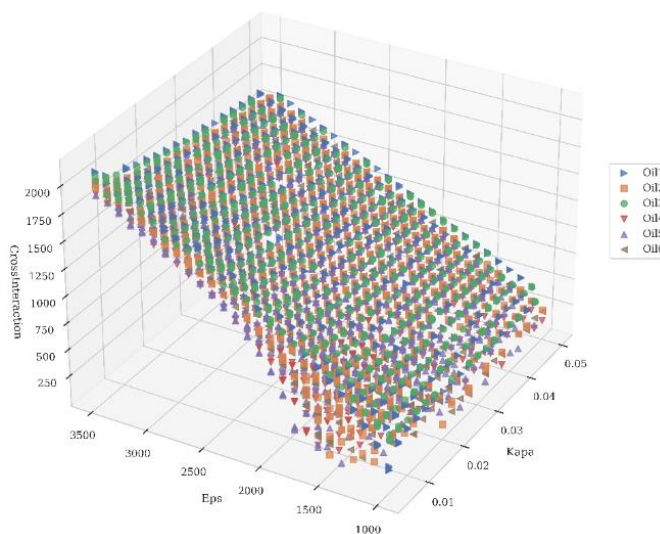


Figura 11. Diagrama de dispersión 3D de CrossInteraction, Eps y Kapa por Fluid.

Teniendo en cuenta las correlaciones entre cada uno de los parámetros asociativos de la ecuación de esta CPA, y la generación de un plano de solución entre estos para cada fluido, se relacionan las variables macroscópicas de cada fluido (presión, temperatura, contenido de asfaltenos, GOR y composiciones) con el objetivo de estimar estos parámetros asociativos usando algoritmos de ML.

De la Figura 12 se puede concluir que *Kapa_mean* y *Eps_mean* no se correlacionan con ninguna propiedad del fluido, mientras que *CrossInteraction_mean* muestra una correlación significativa con el CO₂ (% en moles), el contenido de asfalteno (en peso) y la presión de burbuja (psi). A partir de esta matriz de correlación, también se puede ver que existen correlaciones que representan colinealidad, como las relaciones entre la gravedad API versus el contenido de asfaltenos y C₇₊ (mol%), C₁ + N₂ (mol%) versus componentes ligeros (mol%). La identificación de la colinealidad entre las propiedades ayudará a

seleccionar los atributos para predecir los parámetros de asociación a partir de las propiedades del fluido.

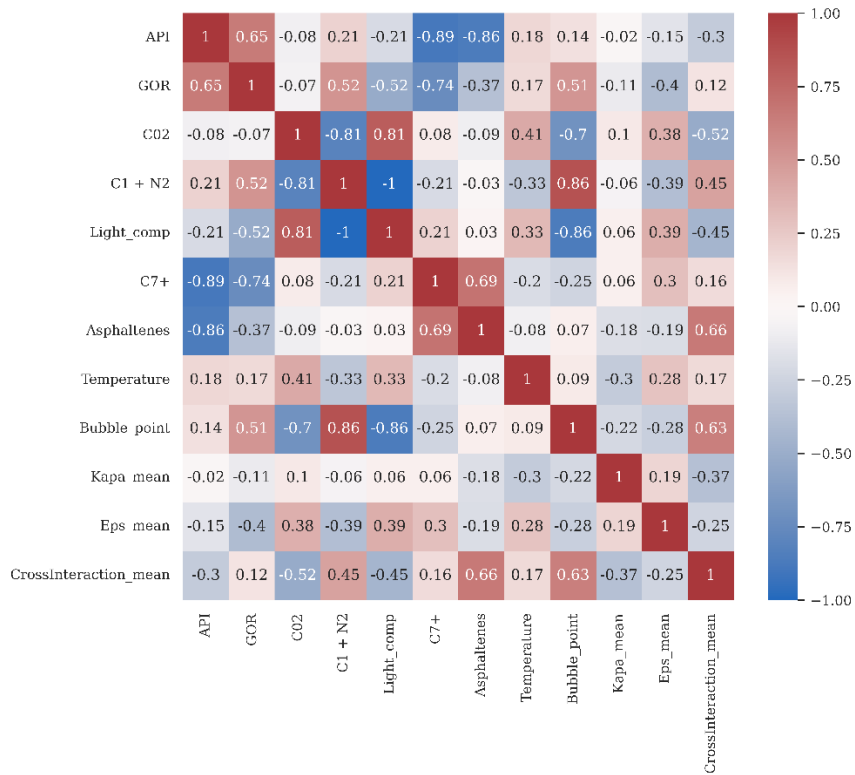


Figura 12. Matriz de correlación de propiedades de fluidos y parámetros de CPA.

Según el análisis exploratorio de datos, se pudo determinar que existe una fuerte correlación entre *Eps* y *CrossInteraction*, así como *CrossInteraction_mean* con algunas propiedades del fluido. También se concluyó que *Kapa* muestra una distribución uniforme, se pueden utilizar algunas medidas de tendencia central para representar este parámetro.

A continuación, se muestran los resultados del entrenamiento de modelos de machine learning basados en regresión lineal, el conjunto de entrenamiento y prueba se dividieron en una proporción de 75 - 25% respectivamente. Se implementó la validación cruzada con 5 capas y la métrica de rendimiento seleccionada fue R2.

$CrossInteraction_{min}$

$$= -0.3243 * Temperature (^{\circ}F) + 0.6257 * GOR \left(\frac{scf}{sb} \right) - 13.18$$

$$* CO_2 (mole\%) + 39.297 * C7 + (mole\%) + 32.56$$

$$* Asphaltene content (wt\%) - 1943.42 \quad (19)$$

$CrossInteraction_{mean}$

$$= 0.3545 * Temperature (^{\circ}F) + 0.3803 * GOR \left(\frac{scf}{sb} \right) - 6489$$

$$* CO_2 (mole\%) + 12.311 * C7 + (mole\%) + 39.09$$

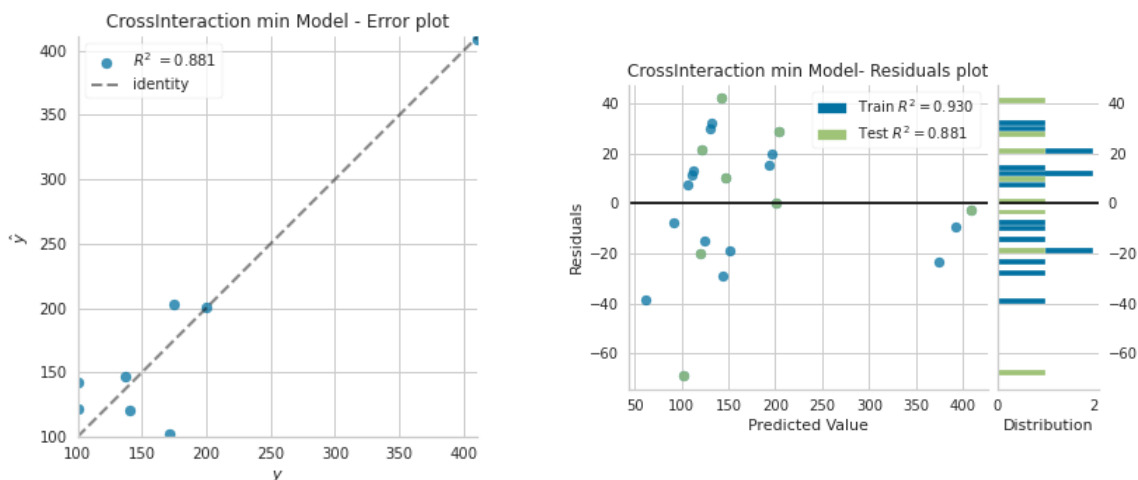
$$* Asphaltene content (wt\%) - 262.49 \quad (20)$$

$CrossInteraction_{max}$

$$= 1.2439 * Temperature (^{\circ}F) + 0.55 * GOR \left(\frac{scf}{sb} \right) - 8.13 * CO_2 (mole\%)$$

$$+ 13.61 * C7 + (mole\%) + 58.03 * Asphaltene content (wt\%) + 247.87 \quad (21)$$

La Figura 13 presenta los gráficos de error y residual, resumiendo el conjunto de datos a través de estadísticas. Además, se redujo la cantidad de datos, por lo que se reduce el conjunto de pruebas. Esta prueba permite garantizar que los resultados obtenidos corresponden a una generalización del problema ya que los valores de R2 son cercanos a 1.



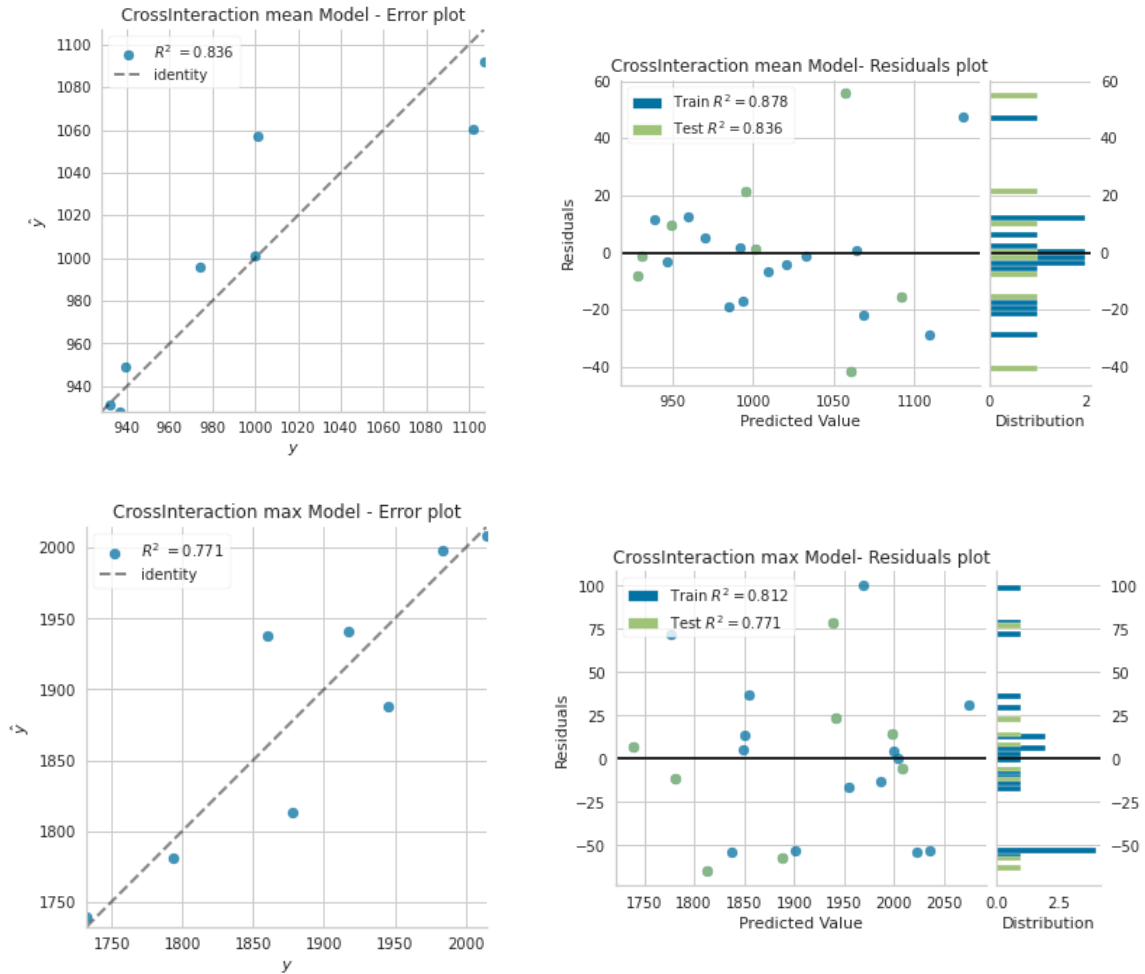


Figura 13. Gráfico de errores y residuos para modelos de interacción cruzada mínimo, media y máxima.

A través de una comparación de las métricas de desempeño de los 3 modelos, se determina que existe una reducción en cuanto a *CrossInteraction*. Esto significa que hay menos incertidumbre cuando se predicen valores bajos de *CrossInteraction*, es decir, en un orden de magnitud entre 350 y 1050 K. Respecto al parámetro de asociación Eps, se encontró que existe una marcada correlación con el parámetro Cross Interaction. Por lo tanto, de los resultados de la ecuación anterior (Ecuaciones 19-21) y tomando una Kapa constante (la mediana como indicador de tendencia central de la distribución uniforme), se entrenó un modelo para predecir este parámetro de asociación a partir de los atributos mencionados y las propiedades del fluido que tienen significancia estadística.

De igual manera, se entrenó un segundo modelo de ML para predecir Eps a partir de los tres escenarios estimados por el modelo CrossInteraction, $Kapa$, propiedades y condiciones del fluido. Luego de entrenar el modelo, se estimaron los valores p , para determinar qué atributos tienen relación y significancia estadística para seleccionar los posibles predictores de Eps . Las propiedades y/o condiciones cuyo valor p fue menor a 0.05 fueron temperatura ($^{\circ}F$), punto de burbuja (psia), $Kapa$ (m³/mol) e Interacción Cruzada (K). Ec. 24 modela el comportamiento de Eps con un coeficiente de determinación (R^2) de 0,934.

$$Eps = 9635.95 * Kapa + 1.659 * Temperature (^{\circ}F) - 0.0376 * Bubble\ point\ (psi) + 1.702 * CrossInteraction \quad (22)$$

La Figura 14 presenta los gráficos de error y residuos del modelo Eps , lo que indica que el modelo muestra consistencia estadística. La distribución de los residuales es normal, debido a su bajo error y similitud entre los valores R^2 de prueba y entrenamiento. Se determinó que el intervalo de confianza de este modelo es ± 400 K, considerando que los valores más bajos de Eps serían clasificados como valores atípicos debido a su distribución.

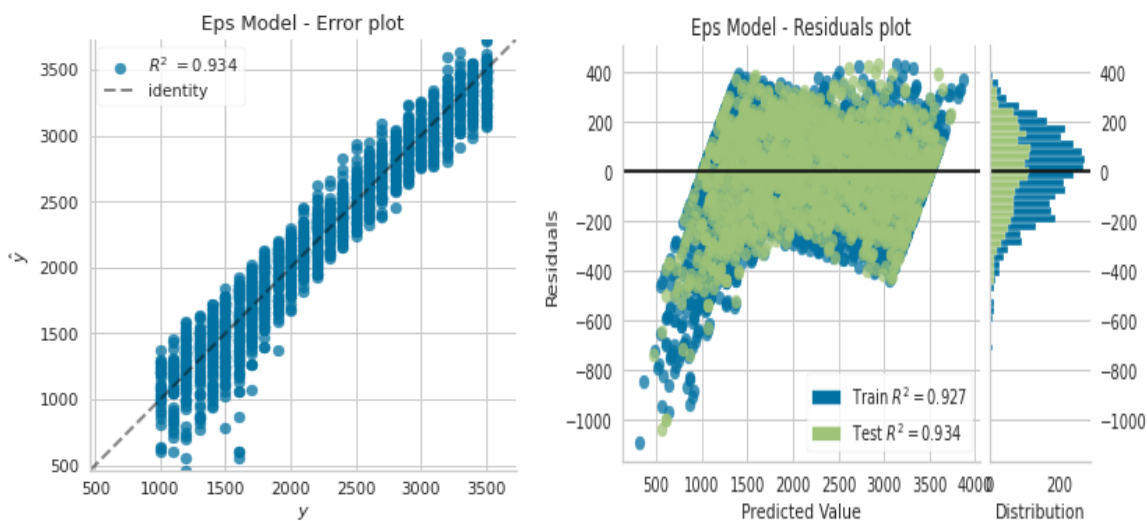


Figura 14. Gráfico de errores y residuos para el modelo Eps .

Para la Validación de esta metodología se utilizó un fluido colombiano que contaba con datos experimentales de presión onset de precipitación y caracterización del fluido. En la Tabla 6 se presenta las propiedades del fluido y datos experimentales medidos.

Tabla 6. Propiedades y AOP de fluido colombiano.

	Temp (°F)	Presión (psi)	GOR (scf/bbl)	Gravedad API (°API)	Asfalt (% masa)	CO2 (%mol)	C1-N2 (%mol)	C2-C6 (%mol)	C7+ (%mol)
Fluido Colombiano	230	5000	250	30	3	0.73	16.9	23.34	59.01

Fluido	Temperatura (°F)	AOP (psi)	Presión de burbuja (psi)
Fluido Colombiano	230	2500-3000	950

Los resultados del modelo híbrido con CPA a continuación:

Tabla 7. Predicción AOP fluido colombiano

Temperatura(°F)	Eps (K)	CrossInteraction (K)	Kapa	AOP (psia)	Presión de burbuja (psia)
230	2586.85	1662.12	0.025	2683.2	971.7546

La predicción de presión onset de asfaltenos mediante esta metodología es de 2863.2 psi, dentro del rango de la medición experimental (2500-3000 psi) a Temperatura de yacimiento.

En el anexo 2 se presenta un resumen de los códigos de simulaciones MC y ML.

2.Capítulo 2. Cinéticas de Precipitación de Asfaltenos

La precipitación se entiende como un estado dinámico en el que se origina la formación de una pseudo-fase de asfaltenos. Al inicio de la desestabilización, las moléculas de asfaltenos (inferiores a 1.5 nm) empiezan a sufrir un desbalance de sus fuerzas superficiales y aumentan su polaridad. Este incremento de polaridad ocasiona una auto asociación entre las moléculas de asfaltenos, generando nano-agregados entre 2 y 5 nm. El proceso de asociación continua progresivamente hasta que se forman clusters o agregados de asfaltenos con tamaños superiores a los 5 nm (Forte & Taylor, 2015).

En la mayoría de los estudios de desestabilización de asfaltenos se asume que la precipitación es instantánea, y su cuantificación ha dependido principalmente del diseño del método experimental usado, es decir, del tamaño del agregado del asfalteno detectado para que se pueda denominar un precipitado. Sin embargo, no se han considerado efectos dinámicos de agregación de asfaltenos, tales como la velocidad de flujo y el tiempo necesario de agregación de partículas antes y posterior a la precipitación. Maqbool (Maqbool, 2011) en su tesis doctoral en la universidad de Michigan, en el grupo de investigación del profesor S. Fogler, inició el estudio de la desestabilización y posterior agregación de partículas de asfaltenos para crudos muertos a condiciones atmosféricas. Maqbool demuestra que el entendimiento de la desestabilización de asfaltenos en crudo, tiene asociado efectos cinéticos. Datos experimentales con microscopio demuestran que, dependiendo, en este caso de la concentración de un agente precipitante, el tiempo de onset de precipitación de asfaltenos puede variar desde pocos minutos a incluso meses.

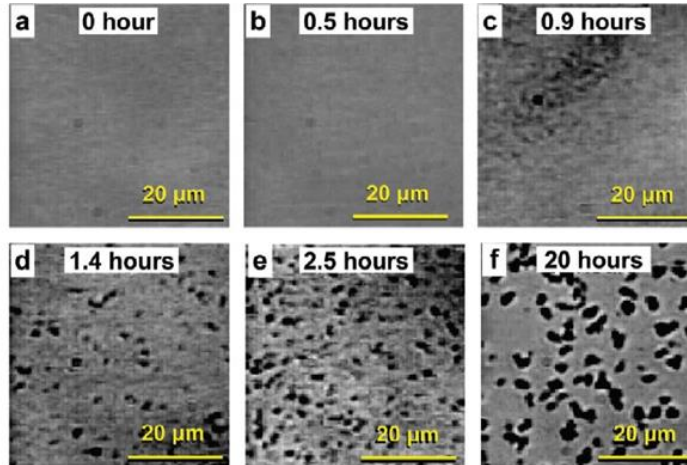


Figure 2.1 Micrographs showing the time dependence of asphaltene precipitation for a crude-heptane mixture containing 50 vol. % heptane and 50 vol. % K-1 crude oil.

Figura 15. Microscopio de alta resolución - Agregación de asfaltenos en el tiempo.

Fuente: (Maqbool, 2011)

Haji Akbari (Haji-Akbari, 2014) investigó los factores que gobiernan el proceso de agregación de asfaltenos en crudos muertos, tales como el efecto del agente precipitante, las propiedades y la concentración de asfaltenos, la temperatura, entre otros. La detección del agregado de partículas de asfaltenos, es decir, se considera precipitado cuando se puede observar con un microscopio óptico, un tamaño de 0.5 micrómetros (en otros estudios puede ser 1 μm). Las partículas de asfaltenos tiene un tamaño nanométrico entre 2-3 nm y su agregación depende de varios factores como el tipo de crudo, los cambios de presión, la temperatura y las condiciones de flujo.

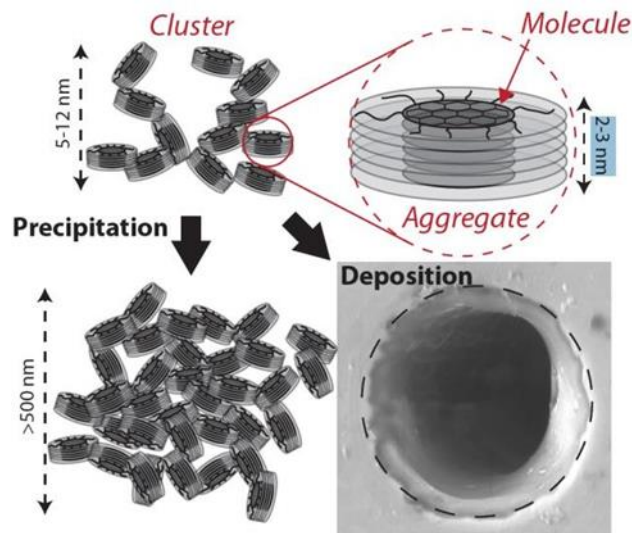


Figura 16. Tamaños de asfaltenos y sus agregados. Fuente: (Haji-Akbari, 2014)

La principal variable que causa precipitación es la caída de presión, donde se observa que la expansión de gas disuelto en el crudo tiene un impacto fuerte en el parámetro de solubilidad y causa desestabilización de los asfaltenos. Pruebas experimentales a alta presión en celdas PVT para crudos vivos se requieren diseñar para comprender el fenómeno de agregación. Para la detección de estos tamaños de agregado se pueden utilizar microscopio de alta resolución o un sistema laser de detección de partículas.

Mohammadi, et al. (Mohammadi, Rashidi, Ghazanfari, et al., 2016) presenta un montaje experimental para estudiar las cinéticas de agregación de un crudo vivo (Figura 17). El montaje consiste en una celda PVT visual equipada de un microscopio de alta resolución, el cual permite monitorear el onset y el crecimiento de los agregados de asfaltenos bajo condiciones de presión y temperatura.

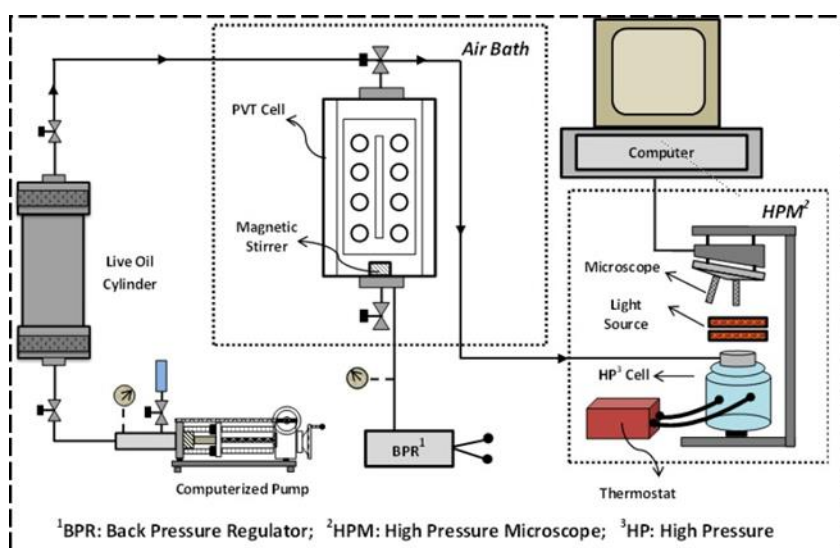


Figura 17. Montaje experimental HPHT agregación de asfaltenos. Fuente: (Mohammadi, Rashidi, Ghazanfari, et al., 2016)

Mediante este montaje experimental se puede observar visualmente los agregados de asfaltenos con los cambios de presión y el tiempo (Figura 18).

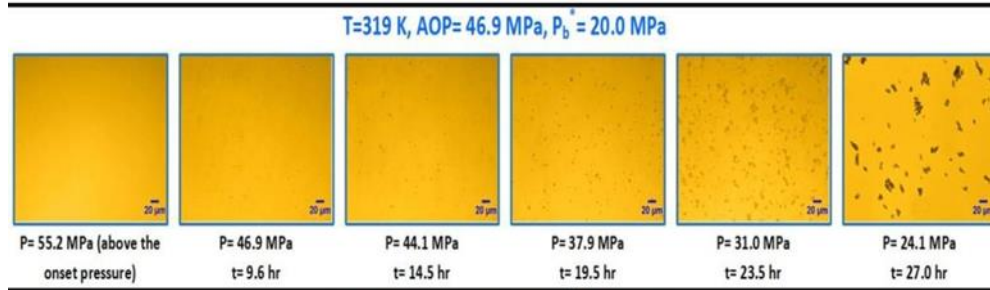


Figura 18. Resultados experimentales agregación de asfaltenos. Fuente(Mohammadi, Rashidi, Ghazanfari, et al., 2016)

También se observa, como el tamaño de los agregados de asfaltenos depende de la tasa de depletamiento del sistema y el tiempo. A medida que la presión disminuye las partículas se agregan de una forma más rápida. Finalmente es posible tener una distribución de frecuencia del tamaño de los agregados a cada condición de presión y temperatura.

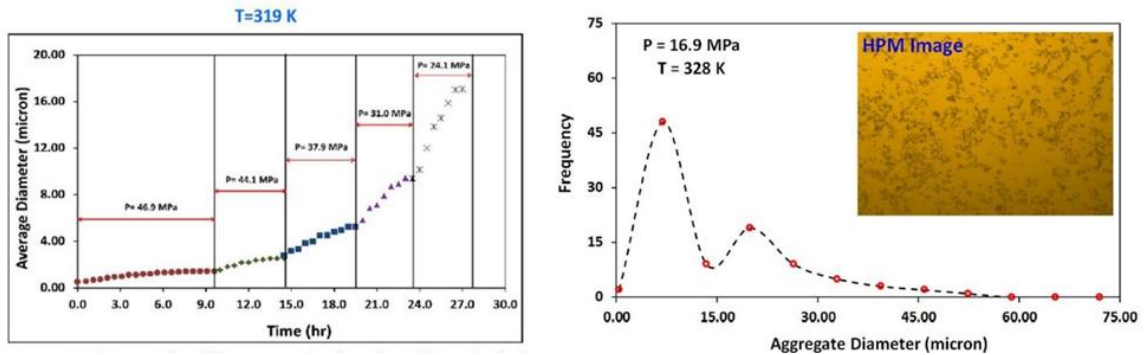


Figura 19. Distribución de tamaños de agregado de asfaltenos. Fuente: (Mohammadi, Rashidi, Mousavi-Dehghani, et al., 2016)

2.1 Pruebas Experimentales

Una de las principales variables para entender el fenómeno de precipitación de asfaltenos es la presión a la cual se genera una segunda fase pseudo-líquida o sólida de material orgánico asfaltenico llamada “presión onset de precipitación de asfaltenos”, AOP por sus siglas en inglés Asphaltene Onset Pressure.

Existen varios métodos experimentales como lo ilustra Jamaluddin, et al (A.

Jamaluddin et al., 2002a). Uno de los más usados para medir la presión onset de precipitación es el método Light Scattering (LST) Near Infrared (NIR) (*Figura 2*), el cual consiste en medir la dispersión de la luz transmitida a través del crudo a diferentes presiones, es decir, la transmitancia de la luz se afecta fuertemente cuando aparecen los primeros precipitados de asfaltenos en el crudo. Para medir la fracción másica precipitada de asfaltenos con cambios de presión a una temperatura dada, se usa un método de filtración a estas condiciones.

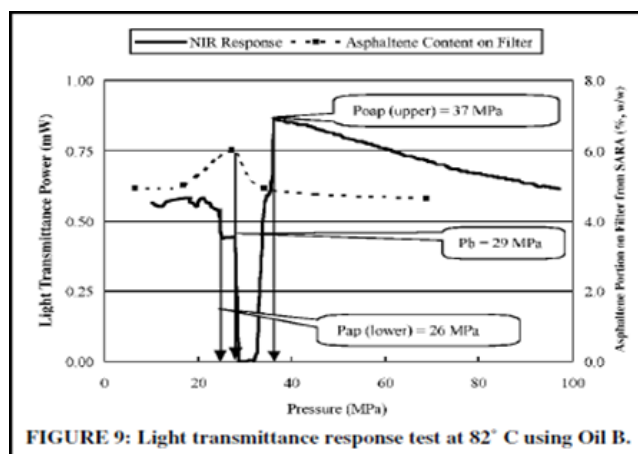


Figura 20. Resultados experimentales precipitación de asfaltenos. Fuente. Jamaluddin, et al. (A. Jamaluddin et al., 2002b)

Yonebayashi et al. (Yonebayashi et al., 2018) indica que para tener una mayor confiabilidad de la medición de AOP, son requeridas varias técnicas en paralelo. En este estudio se complementa el método Light Scattering (LST) Near Infrared (NIR) con un microscopio a alta presión HPM y mediciones de viscosidad. Los resultados muestran diferencias en en las mediciones donde el método óptico es el más conservador con mayores AOP que HPM y viscosidades. Estos resultados demuestran el efecto que tiene la agregación de partículas de asfaltenos y la importancia de estudiar el fenómeno a detalle similar a lo presentado por (Mohammadi, Rashidi, Ghazanfari, et al., 2016).

En esta tesis doctoral, para la medición de AOP se contaba con muestra de fluido representativa tomadas en fondo de pozo de un campo colombiano. Se realizó la medición de AOP a temperatura de yacimiento de 230 °F en celda PVT equipada con Light Scattering (LST) Near Infrared (NIR) y Microscopio alta presión HPM. La celda PVT

utilizada es de marca Vinci, cuenta con una cámara (HPM) con un zoom 3x, escala de 10 μm y sensibilidad de 5; una bomba de recirculación con un caudal de 0.02 cc/min que garantiza que el fluido se mantenga dinámico y con volumen constante de 10cc. La prueba inició a presión mayor a la presión inicial de yacimiento (4500 psi), luego se despresurizó a una tasa de 10 psi por minuto mientras se mide la transmitancia de la luz con longitud de onda de 1551 nm y el microscopio tomando capturas del sistema.

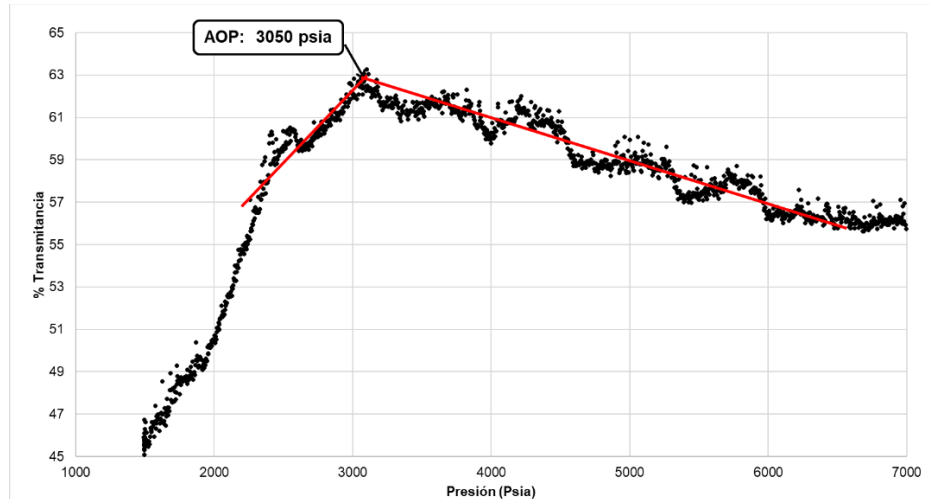


Figura 21. Medición de Presión onset de precipitación de asfaltenos fluido colombiano

La presión Onset de precipitación AOP medida a 230°F fue de 3050 psi (Figura 21). Sin embargo, según el procesamiento automático de las imágenes tomadas por el microscopio alta presión, se observa que la densidad de población de partículas incrementa drásticamente en 2500 psi. Con esto se obtiene un rango de AOP entre 2500 y 3000 psi a una tasa de despresurización de 10 psi/min.

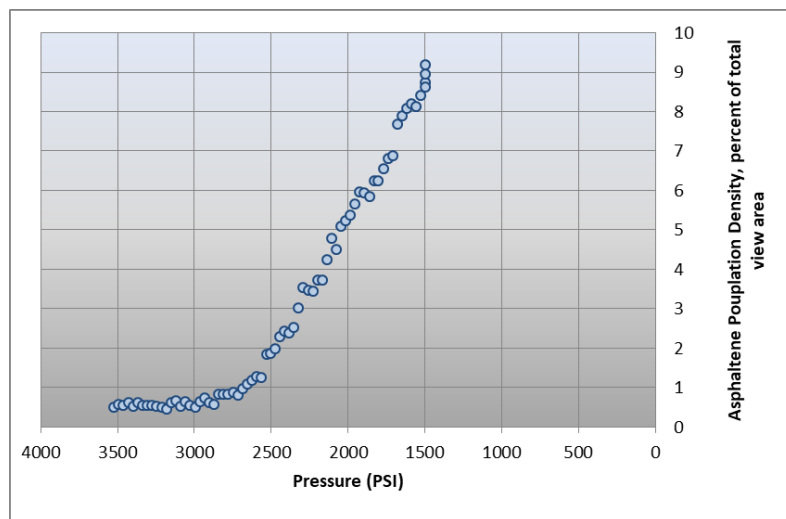


Figura 22. Densidad poblacional de partículas de asfaltenos – fluido colombiano

Con el objetivo de estudiar experimentalmente el fenómeno de agregación de asfaltenos, junto con el laboratorio PVT del centro de innovación y tecnología ICP de Ecopetrol S.A., se diseñó un protocolo experimental para observar las cinéticas de agregación de asfaltenos a condiciones de presión y temperatura.

A continuación, el protocolo propuesto para cinética de agregación de de crudo vivo colombiano:

1. Inyección de volumen de muestra crudo vivo en celda PVT y restauración a temperatura de yacimiento (230 °F) por 48 horas.
2. Llevar a condición de 3000 psi y restaurar por 12 horas.
3. Inyección por titulación de agente precipitante n-pentano 20% v/v.
4. Tomar registro de imágenes de Microscopía y señales NIR por aproximadamente 12 horas o hasta que la distribución de tamaño de partículas se estabilice.
Nota: Si no se observa sólido precipitado luego de 12 horas, seguir al siguiente paso.
5. Inyección por titulación de agente precipitante n-Pentano 10% v/v, para un total de 20%v/v y repetir procedimiento 3.
6. Continuar con inyección de 40%, 50% y 60% v/v.
7. Despresurizar el sistema a 2000 psi y 1000 psi y repetir procedimiento 3.

2.2 Procesamiento de Imágenes

Para realizar el análisis de los resultados de la cinética de agregación de asfaltenos se requiere un procesamiento y manipulación de fotogramas digitales, con el objetivo de mejorar su calidad y obtener la mejor información posible.

En total se obtuvieron 17220 fotogramas distribuidos en cada una de las pruebas realizadas a las diferentes relaciones de volumen inyectado de n-pentano y condiciones de presión.

Tabla 8. Tiempo y cantidad de imágenes Cinética de agregación de asfaltenos – fluido colombiano

Inyección de n-pentano	Inicio	Final	Fotogramas	Duración horas:min:seg
20%	4/11/2022 10:05	5/11/2022 1:53	3728	15:47:22
40%	10/11/2022 10:14	11/11/2022 2:39	3728	16:25:15
50%	22/11/2022 10:37	22/11/2022 21:13	2471	10:36:18
60%	2/12/2022 11:12	3/12/2022 3:10	3728	15:58:02
60% 1000 psi	9/12/2022 14:03	9/12/2022 20:35	1539	6:32:18
60% 2000 psi	14/12/2022 9:51	14/12/2022 18:29	2026	8:37:55
			17220	3 días, 1 hora y 57 minutos

El objetivo del procesamiento de imágenes es el uso de algoritmos inteligentes para obtener la mayor información de los fotogramas capturados durante la prueba experimental, en variables como número de partículas, distribución del tamaño de partículas y cantidad de partículas asfaltenicas precipitadas.

El procesamiento de imágenes intenta mejorar las características de la imagen, con diferentes técnicas para eliminar o disminuir el ruido, realzar contornos y mejorar el contraste. El primer proceso que se realiza es la segmentación de las imágenes con el objetivo de separar los contornos de las partículas asfaltenicas del resto de la imagen que se puede considerar ruido. (Ver Figura 23). Este proceso se realizó a través de convertir

las imágenes a una escala de grises a través de los píxeles de la imagen, y realizar filtros para difuminar la imagen. La difuminación se logra con la convolución de la imagen con un filtro de paso bajo. Es útil para eliminar el ruido y capturar bordes y en este caso partículas de asfaltos.

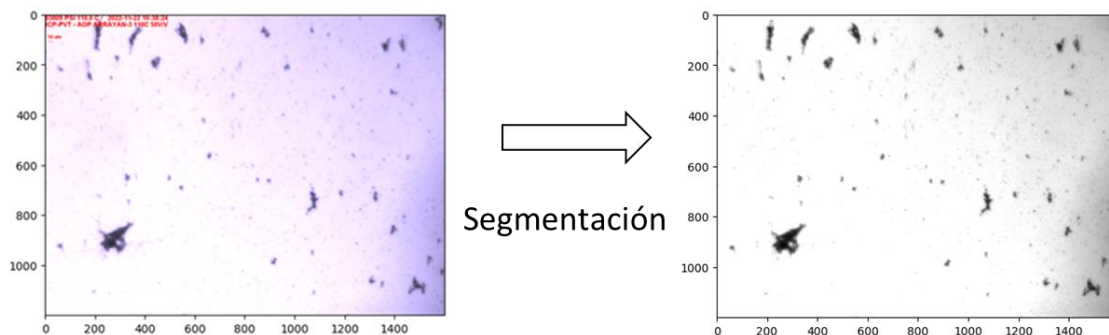


Figura 23. Segmentación de Imágenes

Los tipos de filtros que se usaron fueron Gaussiano, mediana y bilateral. El filtro gaussiano es lineal, mientras que filtro Mediana y bilateral son no lineales. Estos filtros pueden crear nuevas intensidades de grises que no aparecían en la imagen de acuerdo con los parámetros establecidos, para procesar mejor los fotogramas.

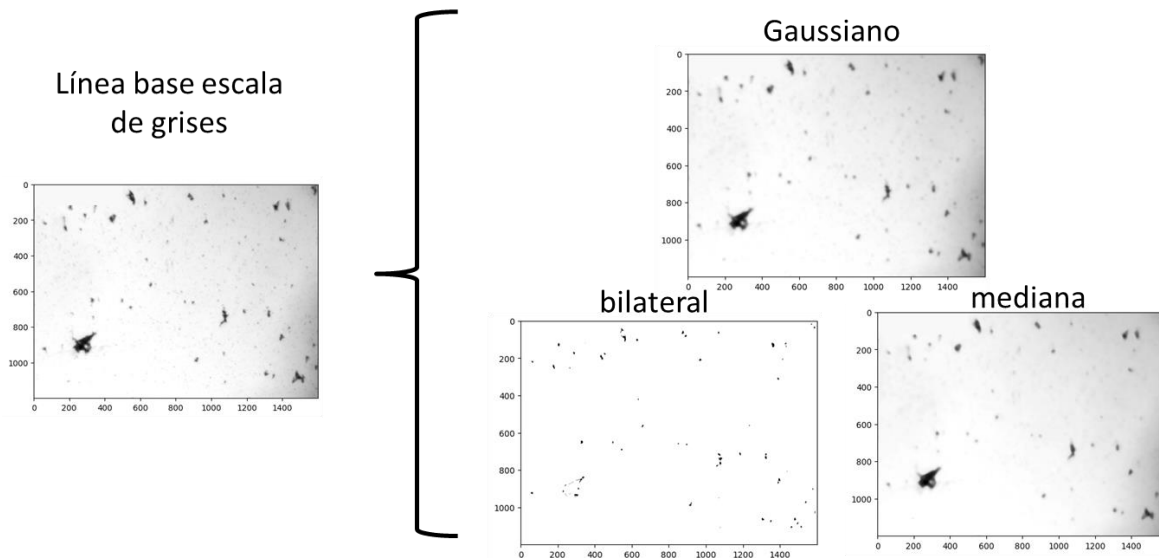


Figura 24. Filtro Gaussiano, bilateral y mediana de imágenes

Luego se procede a la definición de contornos en las imágenes, para identificar las partículas de asfaltenos presentes y se convierte nuevamente a los colores originales para su visualización.

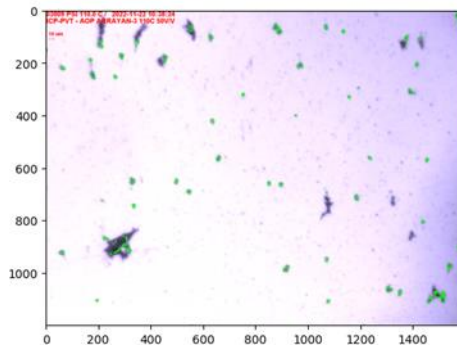


Figura 25. Identificación de contornos de partículas asfálticas.

Con la identificación de contornos, se requiere obtener la escala equivalente de los píxeles al tamaño de la imagen. Para esto se hace uso de la referencia del tamaño de las imágenes representado por 10 micras y se escala al valor de un píxel. Así, 1 píxel de la imagen corresponde a 0.6 micras.

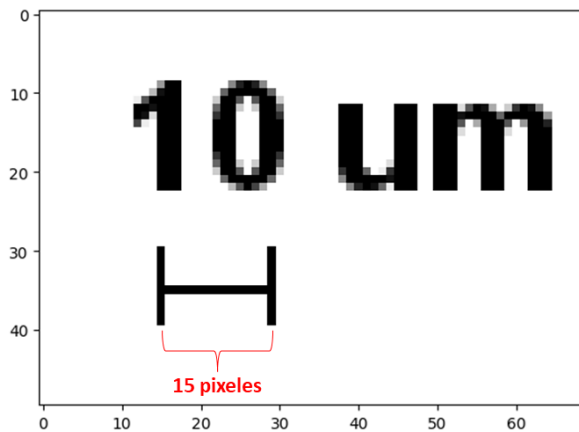


Figura 26. Escala equivalente de píxeles a micrómetros.

Además. Debido que las imágenes contienen unos contornos grandes y repetitivos en el tiempo, es necesario su identificación y remoción. Estas manchas se generan en la experimentación, cuando las partículas asfálticas se depositan en las paredes del vidrio donde se capturan las imágenes.

Primero se elimina la marcación de cada fotograma, para evitar ruido al identificar los contornos de las partículas.

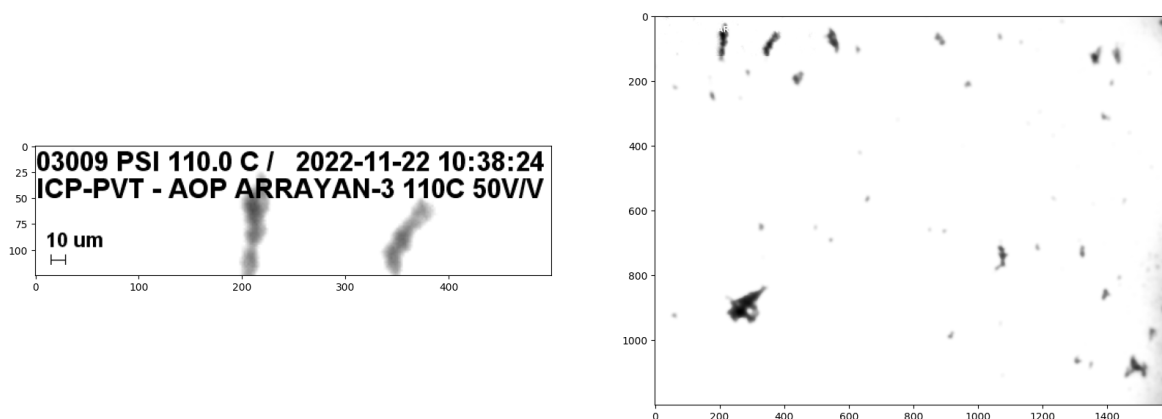


Figura 27. Eliminación de marcación de las imágenes.

Posterior, se identifican los contornos, y se realiza un proceso de umbralización de la imagen que consiste en transformar de una escala de grises a imagen binaria (blanco y negro), en un rango de intensidad de píxeles específico. Esto permite obtener una imagen de las manchas que luego permite eliminar estas áreas del análisis de identificación de contornos de las partículas de asfaltenos precipitadas y la estimación de áreas y perímetro.

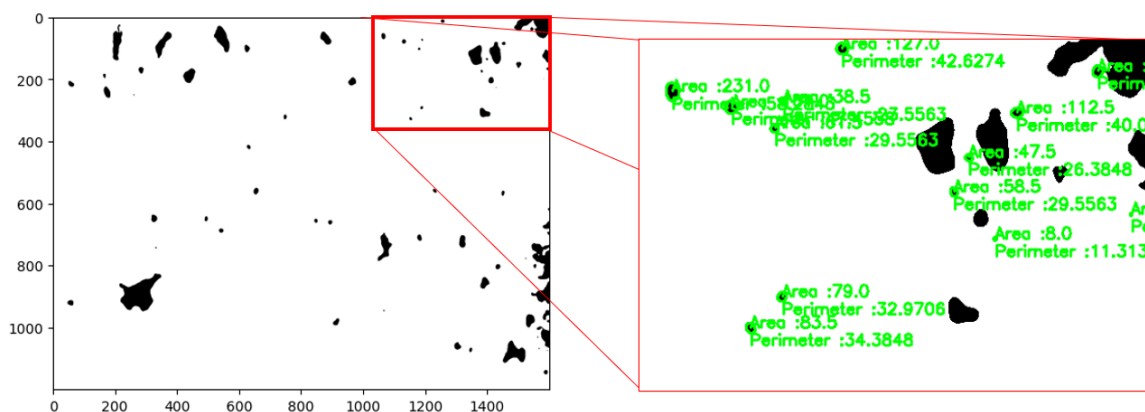


Figura 28. Identificación de partículas y estimación de área y perímetro.

2.3 Tamaño de agregados de partículas asfaltenicas

Se realizaron varias pruebas con los tres tipos de filtros de los fotogramas (gaussiano, mediana y bilateral), y teniendo en cuenta que el ruido en las imágenes no puede ser eliminado completamente, sino solo ser atenuado (Tsirikolias, 2016) , se observa que el filtro gaussiano con un tamaño de kernel entre 18 y 23 es el que permite tener mejor consistencia de los parámetros obtenidos de las imágenes en todos los experimentos.

A través, de este análisis de procesamiento de imágenes se estiman la distribución de áreas de partículas de asfaltenos de cada uno de los fotogramas para los 5 experimentos. En el primer experimento en celda PVT a 3000 psi de presión, se observa que con 20 % v/v de inyección de n-pentano los asfaltenos aún se encuentran estables en el medio y no se generan agregados de partículas, y este se considera como los fotogramas base donde las áreas estimadas son menores a $4 \mu\text{m}^2$ y no se presentan incremento de su tamaño con el tiempo. El segundo experimento, con la inyección de un 40 % v/v de n-pentano, ya se presenta una cinética de agregación de partículas de asfalto precipitadas en el sistema, con una distribución de tamaño de las partículas entre 5 y $120 \mu\text{m}^2$ con un promedio de $5 \mu\text{m}^2$. Los experimentos 3 y 4, consistieron en agregar más n-pentano, para tener unas relaciones volumétricas de 50 y 60% respectivamente, y a través del procesamiento de imágenes se observa un crecimiento del tamaño de los agregados de asfaltenos. En la Figura 29 se presentan la distribución de los tamaños, y a medida que se incrementa la relación de n-pentano se obtiene mayor tamaño del área promedio de las partículas. Luego, en los experimentos 5 y 6, se incluye el efecto de la presión en la cinética de agregación. A relación de 60 %v/v de pentano y crudo vivo, se reduce la presión de 3000 psi a 2000 y 1000 psi respectivamente. La reducción de presión reduce la densidad y el fluido se expande debido al gas asociado del crudo vivo, lo que inestabiliza aún mas los asfaltenos y los tamaños de las partículas incrementan (ver Figura 29 y Figura 30).

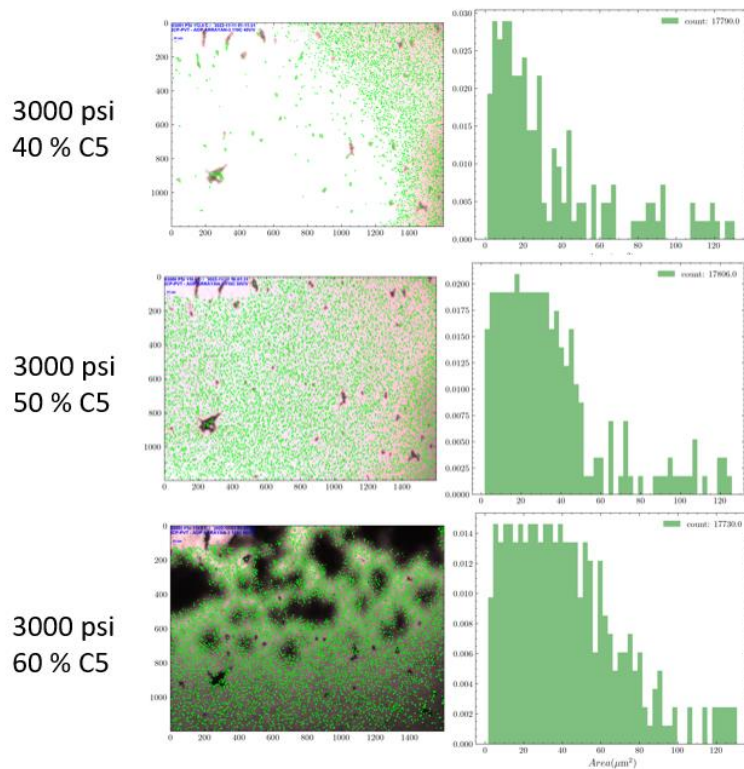


Figura 29. Histogramas de área promedio de partículas estimada para experimento con inyección de n-pentano.

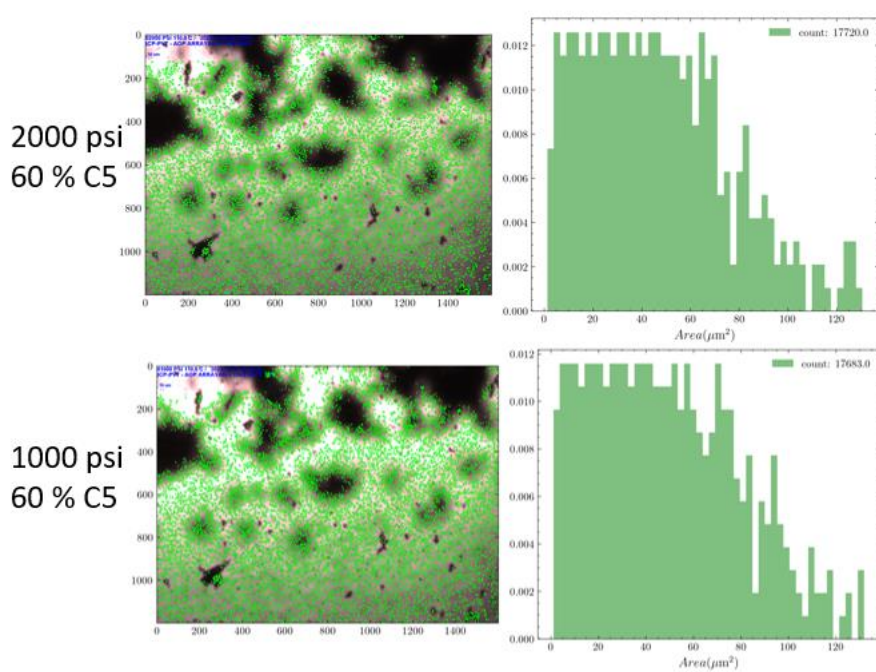


Figura 30. Histogramas de área promedio de partículas estimada para experimento con reducción de presión.

Para cada uno de los fotogramas se tomó la media del tamaño de la partícula observada por el procesamiento de imágenes y se analiza para todos los experimentos, el incremento del área promedio en el tiempo. Se observa que en el experimento 1 se tiene un tamaño constante de $3 \mu\text{m}^2$, el cual es la base para los demás experimentos. A partir del segundo experimento se tiene unas cinéticas de agregación, y el tamaño promedio incrementa con el tiempo, en este caso a $5 \mu\text{m}^2$. En el tercer experimento llega $7 \mu\text{m}^2$ y en el cuarto experimento ya con el 60% v/v de n-heptano a $12 \mu\text{m}^2$. En cada uno de los experimentos se presenta un disturbio en el sistema las primeras horas luego de la inyección de pentano, que presentan unas inconsistencias en las estimaciones del área de las partículas, pero que luego se estabiliza y presenta el comportamiento esperado. En los últimos 2 experimentos, no se presenta el disturbio, debido a que no tenemos inyección, solo reducción de presión, y se observa un incremento en el tamaño promedio de las áreas de las partículas a 13 y $14 \mu\text{m}^2$ respectivamente (Figura 31).

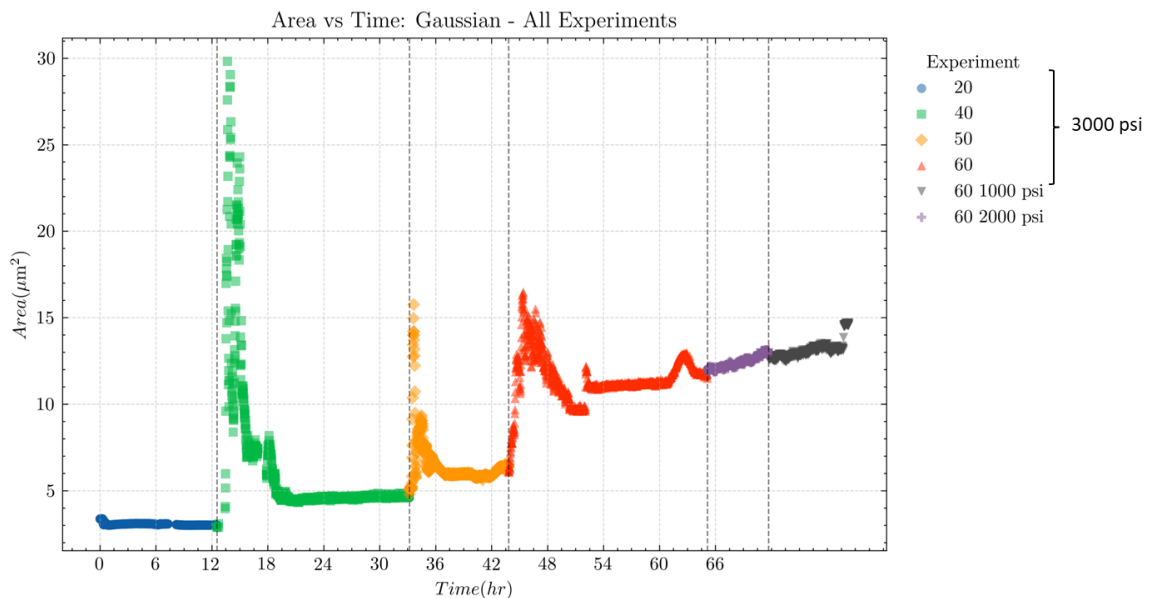


Figura 31. Área promedio de partículas vs. tiempo para todos los experimentos.

Se asume que las partículas son esféricas, y se estima el radio promedio en micras de las partículas asfaltenicas, el cual se encuentra entre 2.2 y $3.8 \mu\text{m}$. Partículas que pudieran taponar el medio poroso, dependiendo de la distribución de tamaños de gargantas de poro, y reducir la movilidad de fluidos y afectar la producción de los pozos generando daño de formación.

Otra variable importante que se obtiene del procesamiento de imágenes es el número de partículas de agregados de asfaltenos en el tiempo para cada uno de los experimentos. En el primer experimento 20% v/v n-pentano, debido a que aún no se presenta precipitación de asfaltenos, el conteo de partículas tiende a cero. Sin embargo, los siguientes 3 experimentos con el 40,50 y 60 % v/v de n-pentano el número de partícula va incrementando a 200, 300 y 1000. Y luego con la reducción de presión a 2000 y 1000 psi en los últimos experimentos el número de partículas llega a aproximadamente 2500 (Figura 32).

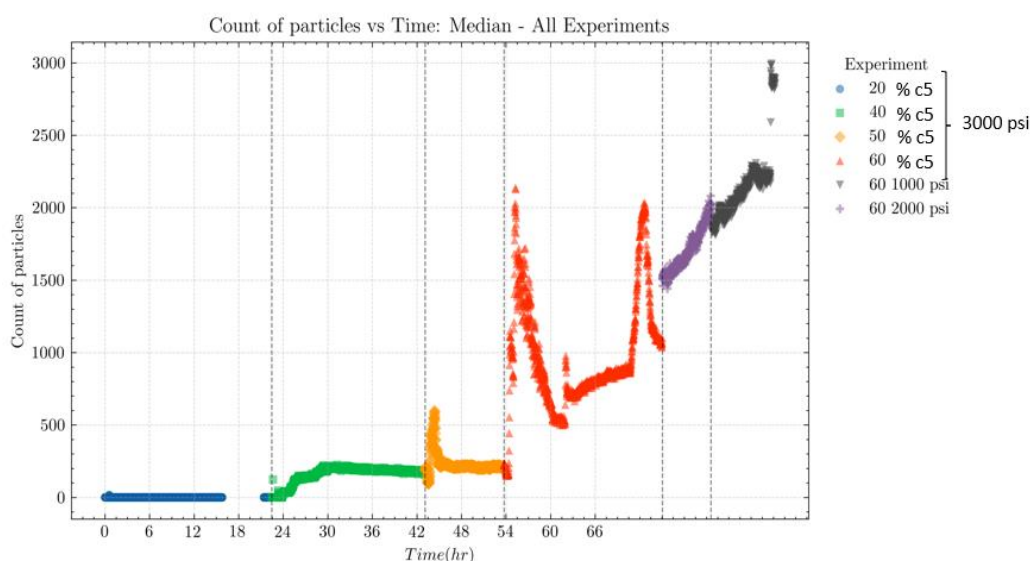


Figura 32. Conteo de partículas vs. tiempo para todos los experimentos.

Para estimar la cantidad másica de asfaltenos precipitados a través del procesamiento de imágenes se asume un volumen continuo desde la imagen 2D y se convierte el área total de partículas asfaltenicas de cada fotograma como el volumen de asfalto precipitado. Luego se toma una densidad promedio del asfalto como 1 g/cc y se convierte el volumen a cantidad másica precipitada de asfaltenos.

En el experimento 1 no se tiene cantidad de asfaltenos precipitados. En el segundo experimento con 40% v/v de pentano se obtiene un 0.4% masa de asfaltenos, en el tercer y cuarto experimento (50 y 60% v/v de n-pentano) la cantidad másica de asfalto incrementa a 0.45 y aproximadamente 1%. Y finalmente con la reducción de presión a

2000 y 1000 psi en los dos últimos experimentos, la cantidad másica de asfaltenos incrementa a 1.5 % y 2% respectivamente (Figura 33).

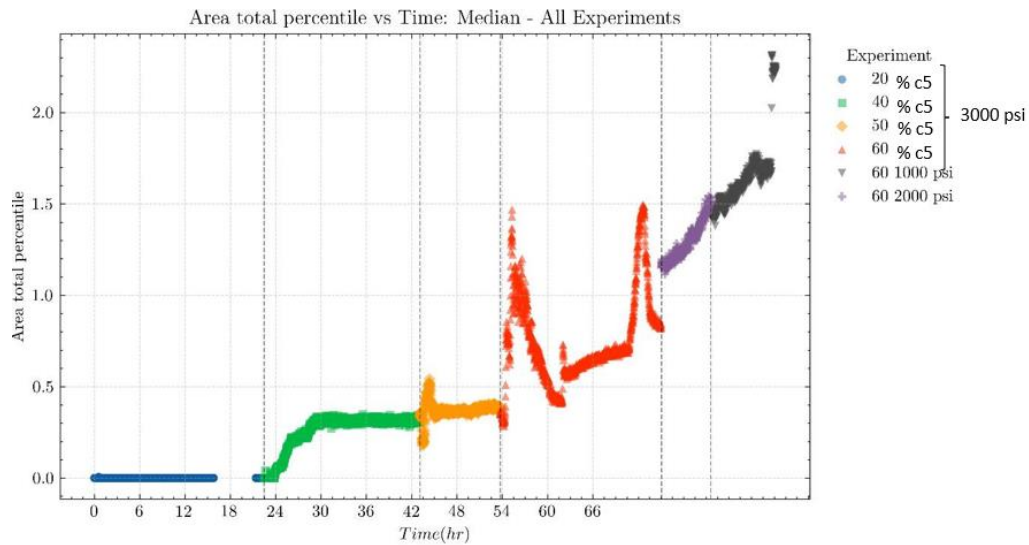


Figura 33. cantidad másica de asfaltenos precipitados vs, tiempo para todos los experimentos

Con esta metodología del procesamiento de imágenes de la cinética de precipitación de asfaltenos se obtienen la cantidad de partículas precipitadas en el sistema, la distribución de su tamaño y la cantidad másica de asfaltenos precipitados a diferentes condiciones de inyección de n-pentano y presión. Esta información es utilizada en el diagnóstico del daño de formación en medio poroso que se detalla en el capítulo 3 de la tesis.

En el Anexo 3 se detalle algoritmo utilizado para el procesamiento de imagen desarrollado en lenguaje Python.

2.4 Modelo de balance de población de partículas

Para estimar las cinéticas de agregación de moléculas de asfaltenos, varios modelos matemáticos han sido propuestos basados en la ecuación de balance poblacional desarrollados por Smoluchowski (Jeldres et al., 2018). Este tipo de modelamiento incluye la descripción de la evolución espacial y temporal de las estructuras geométricas mediante la formación y destrucción de conglomerados, a través de las interacciones entre las partículas discretas y el movimiento de fluidos.

Se utiliza una ecuación de equilibrio basada en el enfoque de ponderación poblacional para determinar la cantidad de asfaltenos que influyen en el flujo de fluidos en el medio poroso.

Las partículas de asfaltenos pueden estar en la fase oleica o ya como precipitados. La variación del tamaño de las partículas depende del tiempo y el espacio analizado, y la dinámica de la población varía de tal manera que se pueden establecer cuatro fenómenos que regulan el comportamiento de los asfaltenos: Agregación de partículas con el tiempo, pérdida de partículas por asociación con otras, pérdida de partículas por fragmentación y formación de partículas por fragmentación de partículas más grandes (Rahmani et al., 2004).

La velocidad de agregación de asfaltenos es controlada por dos importantes factores: (1) la frecuencia de colisiones entre micropartículas y (2) las fuerzas de interacción entre agregados de asfaltenos. Estos factores son fuertemente dependientes de las propiedades de cada crudo, debido a que las colisiones entre partículas varían con la viscosidad del medio.

La tendencia de agregación de partículas es contralada por fuerzas de interacción y repulsión entre agregados de asfaltenos.

Los procesos principales que rigen la distribución de los tamaños de partículas precipitados de asfaltenos son crecimiento de agregados por coagulación y reducción del tamaño de agregados por fragmentación. El modelo de balance de población de partículas está dado por la ecuación 23.

$$\begin{aligned} \frac{dn_i}{dt} = & \frac{1}{2} \sum_{j+k=i} \alpha \beta_{jk}(V_j, V_k) n_j n_k - \sum_{k=1}^{n_{max}} \alpha \beta_{ki}(V_k, V_i) n_k - \beta_i n_i \\ & + \sum_{j=i+1}^{n_{max}} \gamma_{i,j} B_j n_j \end{aligned} \quad (23)$$

Donde n_i es la concentración numérica de partículas de tamaño i (# de partículas/volumen), α es la eficiencia de colisión, β_{jk} es la frecuencia de colisión de partículas de volumen V_j y V_k , β_i es la tasa de fragmentación de partículas de tamaño i , $\gamma_{i,j}$ es la función de distribución de ruptura que define la fracción de volumen de los fragmentos de tamaño i que se originan a partir de partículas de tamaño j .

Las 2 primeras partes de la ecuación 23 representan la agregación y las 2 segundas partes la fragmentación. La primera sumatoria representa el incremento del número de partículas que surge de la agregación de partículas más pequeñas de tamaño j y k con el tiempo. La segunda sumatoria de la ecuación es la pérdida de partículas debido a la asociación de las partículas presentes de tamaño i con otras partículas de cualquier tamaño. El tercer término de la ecuación es la pérdida de partículas de tamaño i por fragmentación. Y el cuarto término representa la formación de partículas de tamaño i por la fragmentación de partículas más grandes.

Rahmani et al (2004) usan una técnica numérica para simular la evolución del tamaño de partícula. Se define un dominio de tamaño a considerar, como un volumen promedio de los tamaños. Se reescriben la ecuación principal así:

$$\begin{aligned} \frac{dN_i}{dt} = & \sum_{j=1}^{i-2} 2^{j-i+1} \alpha \beta_{i-1,j} N_{i-1} N_j + \frac{1}{2} \alpha \beta_{i-1,i-1} N_{i-1}^2 - N_i \sum_{j=1}^{i-1} 2^{j-i} \alpha \beta_{i,j} N_j \\ & - N_i \sum_{j=i}^{i_{max}\Sigma} \alpha \beta_{i,j} N_j \dots - B_i N_i + \sum_{j=i+1}^{i_{max}\Sigma} \Gamma_{i,j} B_j N_j \end{aligned} \quad (24)$$

La conservación del volumen es tomada en cuenta mediante la ecuación 25.

$$V_k = V_i + V_j \quad (25)$$

Del experimento se determina el tamaño y concentración numérica de partículas de asfaltenos primarias. Se asume una eficiencia de colisión $\alpha = 1$, la frecuencia de colisión está en función del shear rate G con la ecuación 26:

$$\beta_{i,j} = \frac{G}{6} (d_i + d_j)^3 \quad (25)$$

La tasa de fragmentación se define con la ecuación 26.

$$B_i = bV_i^a, \quad b = b'G^y, \quad a = 1/3 \quad (26)$$

Donde, y es una constante inversamente proporcional a la fuerza del agregado y b' es una constante de proporcionalidad determinada por ajuste de datos.

La función de distribución de ruptura es de tipo binaria, se fragmenta en 2 partes de igual tamaño. (Ecuación 27).

$$\Gamma_{i,j} = \frac{V_j}{V_i}; \quad j = i + 1 \quad (27)$$

En el anexo 4 se presenta el flujo del algoritmo utilizado.

A través de este modelo es posible estudiar el fenómeno de alteración del tamaño de partículas de asfaltenos que están en la fase precipitada, ya que éste debe contar con una cantidad de partículas iniciales (asfaltenos primarios) que van cambiando de distribución conforme pasa el tiempo debido a los mecanismos de agregación y fragmentación que ocurren.

3. Capítulo 3 Diagnóstico de daño de formación por precipitación de asfaltenos

Una de las más importantes afectaciones de la precipitación de asfaltenos en la productividad de pozos petroleros es el daño de formación mediante la restricción al flujo en el medio poroso. Debido a los cambios de presión entre el yacimiento y el pozo generados para tener flujo de fluidos hidrocarburos, el disturbio de presión en yacimiento puede estar por debajo de la presión onset de precipitación de asfaltenos, y estos se precipitan, agregan y finalmente depositan generando obstrucción a la movilidad y reducción de permeabilidad del medio.

3.1 Estado del arte de depositación de asfaltenos en el medio poroso

Se requiere conocer el flujo de fluidos en el medio poroso para determinar la intensidad de la depositación de asfaltenos, la gravedad del daño y la reducción del índice de productividad del petróleo (Leontaritis & Mansoori, 1988), además de la alteración de la humectabilidad (Uetani, 2014). La mayoría de las investigaciones desarrolladas para modelar el proceso de depositación de asfaltenos, se han enfocado principalmente a través de la analogía con la depositación de partículas sólidas en hidrología (Kord et al., 2014).

(Gruesbeck & Collins, 1982) desarrollaron un modelo para la migración y depositación de partículas finas en medios porosos que ha sido utilizado por muchos investigadores como una manera de incluir el entrapamiento mecánico de partículas de asfaltenos en sus modelos. (Ali & Islam, 1998) sugieren una hipotética división del medio poroso en dos

partes: medio poroso que puede ser bloqueado por partículas de asfaltenos y medio poroso no taponable “pluggable and nonpluggable”. De esta manera 2 diferentes leyes de depositación se definen para cada división del medio poroso.

(Minssieux, 1997) realizaron una serie de experimentos a temperatura del yacimiento para investigar el daño como resultado de la depositación de asfaltenos en rocas de diferente morfología. (Nghiem et al., 2000) proponen un simulador composicional, que fue acoplado con una correlación lineal empírica para el factor de daño inducido. (Kocabas, 2003; Nghiem et al., 2000) utilizaron la teoría “pluggable and nonpluggable” y desarrollaron un modelo de pozo que tiene en cuenta tanto el atrapamiento mecánico como la adsorción y comparan con datos experimentales.

(J. X. Wang & Buckley, 2001) desarrollaron el que ha sido hasta ahora el modelo más ampliamente usado para predecir la depositación de asfaltenos en el medio poroso. Ellos sugieren una ecuación con 3 fenómenos para la tasa de depositación de asfaltenos como una función de los mecanismos de depositación superficial, arrastre de partículas y taponamiento de las gargantas de poro, incluido el modelo de Gruesbeck and Collins. Los coeficientes de depositación superficial, arrastre y taponamiento se estiman mediante análisis de regresión y/o métodos estadísticos de los datos experimentales. (Kord et al., 2014), modifica el tercer término de taponamiento del modelo de Wang and Civan, basado en estudios experimentales; e incluye una restauración de permeabilidad asociada a un mecanismo de apertura de gargantas de poro en consecuencia del flujo de fluidos en el medio.

El impacto del daño de formación depende de variables como el tamaño y cantidad másica de los agregados de asfaltenos, condiciones de presión y temperatura, inyección de gases y/o solventes, propiedades de la roca y cantidad inicial de asfaltenos en el crudo. (Sim et al., 2005) presenta resultados de comportamiento de fase y pruebas de desplazamiento en núcleos a condiciones de yacimiento para identificar factores que dominan la reducción de permeabilidad por precipitación de asfaltenos asociado a inyección de CO₂. Ellos concluyen experimentalmente que la reducción de la permeabilidad depende del tamaño de los asfaltenos, si el tamaño de los agregados asfaltenicos es mayor que 1/3 del tamaño promedio de la garganta poral genera un daño de formación. Sin embargo, si los agregados de asfaltenos son menores que 1/7 del tamaño promedio de las gargantas del medio

poroso, no se genera una reducción en la permeabilidad. Resultados similares a los reportados por (Pautz & Crocker, 1989) en procesos de inyección de agua con partículas.

Una de las limitaciones para estudiar los mecanismos de daño de formación por asfaltenos de forma experimental es la representatividad de las muestras. La mayoría de los desplazamientos en núcleos se realizan con fluidos atmosféricos, o fluidos recombinados, y se induce la precipitación de asfaltenos mediante la inyección de agentes precipitantes tipo n-heptano y n-pentano. (Mendoza de La Cruz et al., 2009) presentan pruebas experimentales de desplazamiento con muestra de fondo representativa, donde los asfaltenos se precipitan por reducción de presión en el medio poroso. En estas pruebas experimentales se observa que se requiere varios volúmenes porosos (35-40 Volumen poroso), y que la presión sea cercana a la presión de burbuja, la cual es la condición donde los asfaltenos se encuentran más inestables, para causar una reducción entre el 20 y 24% de la permeabilidad. Esto indica la limitación de pruebas experimentales para representar la condición real de yacimiento, donde la reducción de permeabilidad puede ser mayores y causar un daño de formación severo.

Una de las incertidumbres en el diagnóstico del daño de formación por asfaltenos es cuál de los mecanismos es más relevantes en la reducción de permeabilidad. La depositación superficial en el medio poroso de los asfaltenos precipitados por afinidad electrostática o por adsorción, reduce la porosidad disminuyendo el área del flujo de fluidos en el medio poroso. El taponamiento de gargantas de poro por agregados de asfaltenos con tamaños mayores restringe el flujo de fluidos reduciendo la movilidad en el medio poroso. (Jafari Behbahani et al., 2013) realizaron experimentos con muestras de fondo de crudo vivo induciendo precipitación de asfaltenos por reducción de presión en diferentes tipos de roca: Areniscas, carbonatos y dolomitas. Mediante una metodología novedosa, usando inyección de tolueno y ciclohexanos luego de que el daño se genera, concluyen la importancia del medio poroso en la definición de mecanismos de reducción de permeabilidad como la depositación superficial por adsorción y el taponamiento de gargantas porales.

El modelamiento de los mecanismos de daño a través de simulación numérica de flujo de fluidos es una herramienta necesaria para entender cuáles son los mecanismos más

influyentes en la reducción de permeabilidad y realizar un diagnóstico adecuado del daño de formación debido a precipitación de asfaltenos.

(Mousavi et al., 2020) proponen una nueva manera de modelar la reducción de permeabilidad, incorporando la estructura del medio poroso, basado en el concepto de elementos unitarios de lechos (UBE por sus siglas en inglés) generando modelos de gargantas de poro y grano (GPT por sus siglas en inglés). Este modelo se valida con pruebas experimentales y datos de literatura. Esta metodología tiene buenos resultados en las primeras etapas de depositación, donde el mecanismo de depositación superficial es el predominante. Sin embargo, en etapas más tardías, donde el mecanismo de taponamiento puede ser importante no tiene buena aproximación por las suposiciones y complejidad del modelo.

(E. S. Boek et al., 2008) desarrolla un modelo predictivo de depositación de asfaltenos bajo condiciones de flujo basado en simulación molecular coloidal en escala mesoscópica, con el objetivo de predecir reducción de permeabilidad usando potencial de interacción coloidal de los asfaltenos en flujo capilar. Para llevar los resultados de la simulación molecular, se realiza un escalamiento de los tiempos, en velocidad y presión, y con ley de Darcy a cambios en permeabilidad. (E. Boek et al., 2011), propone reducir todo a un solo mecanismo de depositación de asfaltenos, el mecanismo de depositación superficial, y mediante esta metodología de simulación molecular mesoscópica estimar el parámetro de la ecuación. Presenta validaciones con data experimental de literatura.

Por otro lado, (Davudov & Moghanloo, 2019) propone un nuevo modelo para estimar la reducción de permeabilidad por depositación de asfalteno en medio poroso. Este modelo es basado en análisis de ruta crítica (Critical path análisis CPA) como una función de promedio del número de coordinación para representar la conectividad entre poros. Este modelo es una extensión de modelo de Civan para inclusión de pérdida de conectividad por taponamiento de gargantas de poro y su impacto en la reducción de permeabilidad.

El modelamiento de los mecanismos de daño de formación y su diagnóstico configuran un reto científico para la industria de Oil & Gas. Los modelos existentes pueden ser muy complejos o requieren varios parámetros input que finalmente se deben ajustar con datos experimentales. Aunque, también existe una limitación en la representatividad de los

análisis experimentales, al requerirse volúmenes grandes de muestras de fondo para obtener reducción de permeabilidad por cambios de presión. Además, en la actualidad se está incorporando nuevas tecnologías experimentales como el uso de micro modelos a alta presión (Lin et al., 2016) para estudiar estos mecanismos de depositación, y modelamientos avanzados a escala de poro para una mejor predicción del fenómeno. (Mahdavi Far et al., 2023; Y. Zhang et al., 2022)

En este trabajo doctoral, se genera una metodología de diagnóstico de daño de formación por precipitación de asfaltenos, integrando un modelo de termodinámico avanzado con la ecuación de estado CPA y un entendimiento de las cinéticas de agregación de asfaltenos posterior a la precipitación, simplificando el modelo de depositación para dos mecanismos como depositación superficial y taponamiento de gargantas de poro.

3.2 Modelo de daño de formación por precipitación de asfaltenos

El modelo de diagnóstico de depositación de asfaltenos se desarrolla mediante balances de masa, ecuación de flujo darciano en medios porosos, modelo termodinámico avanzado de precipitación, cinéticas de agregación de asfaltenos, ecuación de reducción de porosidad y permeabilidad de la roca yacimiento (ver Figura 34).

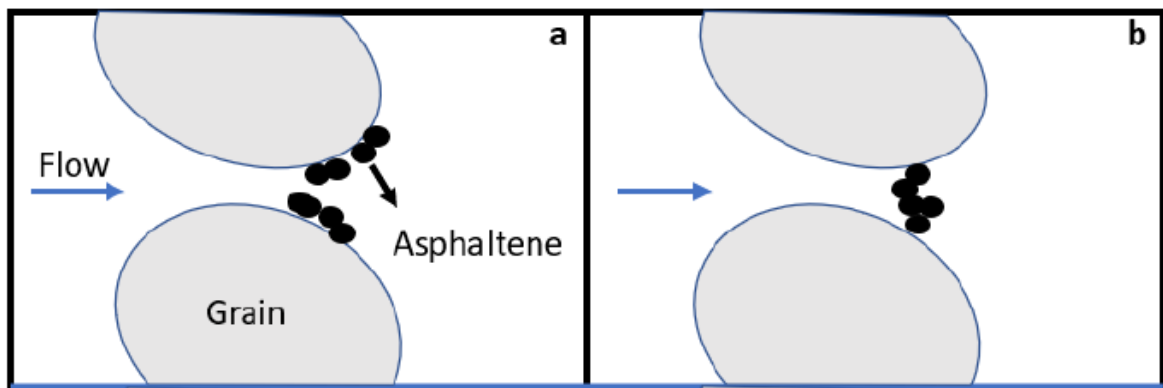


Figura 34. Depositación de asfaltenos. Modificada de (Eskandari, 2020)

Cuando los asfaltenos se precipitan, se consideran como partículas suspendidas en el medio poroso que pueden agregarse y tienden a depositarse. Los mecanismos de depositación de asfaltenos pueden dividirse en 3 mecanismos: depositación superficial, bloqueo de poros y entrapamiento mecánico (Civan, 2007).

Con el modelo termodinámico avanzado mediante la ecuación CPA se predice la cantidad precipitada de asfaltenos con cambios de presión a una temperatura constante, pero todo el asfalteno precipitado no se deposita en la roca. Las partículas precipitadas interactúan mediante una cinética de agregación y estas pueden depositarse, ser arrastradas por la alta velocidad del fluido o juntarse hasta tener un aglomerado con un diámetro mayor al diámetro de las gargantas de poro y causar taponamiento. Estos mecanismos de depositación conllevan cambios en las propiedades petrofísicas de la roca y el fluido como aumento en la viscosidad del fluido, cambio en la humectabilidad, pero principalmente reducción de la porosidad y permeabilidad del medio poroso.

El cambio de la cantidad depositada de asfaltenos con el tiempo se puede expresar de la siguiente manera (S. Wang & Civan, 2005):

$$\frac{\partial E_{AD}}{\partial t} = \alpha C_A \phi - \beta E_{AD} (v_l - v_{crl}) + \gamma u_l C_A \quad (28)$$

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

α es el coeficiente de depositación superficial, β el coeficiente de arrastre y γ el coeficiente de taponamiento. Estos coeficientes se obtienen de datos experimentales o literatura y se optimizan mediante algoritmos matemático-estadísticos. C_A es la fracción volumétrica de asfaltenos suspendidos precipitados.

La fracción depositada de asfaltenos reduce el espacio poroso del medio mediante la siguiente ecuación.

$$\phi = \phi_o - E_{AD} \quad (29)$$

Donde ϕ y ϕ_o es la porosidad y porosidad inicial de sistema.

Y finalmente con una ecuación para relacionar el cambio de porosidad como daño de formación a través de la reducción de permeabilidad.

$$K = f * K_o \left(\frac{\phi}{\phi_o} \right)^n \quad (30)$$

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

Esta metodología ha sido ampliamente usada para representar los mecanismos de daño de formación (Civan, 2016; Kord et al., 2012, 2014; Tabzar et al., 2018). Sin embargo, se requiere el ajuste de muchos parámetros para su implementación.

En este estudio, se genera un modelo simplificado a 2 mecanismos con sus respectivos parámetros fenomenológicos. El primer mecanismo corresponde a depositación superficial de agregados de asfaltenos en el medio poroso, tomando solo el primer término de la ecuación de Wang & Civan:

$$\frac{\partial E_{AD}}{\partial t} = \alpha C_A \phi \quad (31)$$

La depositación superficial por gravedad, o por adherencia de asfaltenos a la roca, por adsorción o afinidad electrostática, es directamente proporcional a la concentración de las partículas en suspensión (Gruesbeck & Collins, 1982), en este caso los agregados de asfaltenos presentes en el medio.

El mecanismo de taponamiento de gargantas de poros no se incluye en la ecuación de depositación de asfaltenos en medio porosos, debido a que este no reduce directamente la porosidad del sistema, pero si afecta directamente la permeabilidad debido a reducción de movilidad.

De esta manera el parámetro α representa la fenomenología de depositación superficial de asfaltenos en el medio poroso por efectos de afinidad fluido roca, que depende de la concentración y cantidad de agregados de asfaltenos en el medio poroso. Este parámetro es ajustado con datos experimentales. Sin embargo, en este trabajo se realiza una primera estimación de acuerdo con metodología presentada por Boek (E. S. Boek et al., 2008) a través de simulaciones de dinámica molecular mediante el uso de modelos de dinámica de rotación estocástica (Stochastic Rotation Dynamics SRD).

SRD es un modelamiento a escala mesoscópica de dinámica molecular útil para el estudio de hidrodinámica de partículas coloidales. Se considera la agregación y depositación de partículas coloidales de asfaltenos en 2 dimensiones. Los asfaltenos se representan de acuerdo con la descripción molecular para el fluido objetivo (Moncayo-Riascos et al., 2022), y a través de una descripción coarse-grained de los agregados de asfaltenos, usando pozo de potencial de interacción efectivo, cuya profundidad se puede ajustar. Se asume que la superficie de la roca está cubierta por partículas de asfaltenos, así la interacción de coloide-coloide es idéntica a la interacción coloide-roca.

A través de estas simulaciones se estima la cantidad de partículas que se depositan para varios escenarios de tamaño del medio de la simulación, diferente número de Peclet y a través de la estimación de la difusión se escala la simulación a tiempos de pruebas experimentales de depositación de asfaltenos.(E. S. Boek et al., 2008)

(E. Boek et al., 2011) propone una metodología para estimar el parámetro α a través de simulaciones SRD, donde se observa que la tasa de depositación en los primeros tiempos de la simulación no dependen de difusión másica, es decir del número de Peclet, y solo depende del tamaño de la caja de simulación, que es el diámetro de las gargantas porales (ver Figura 35).

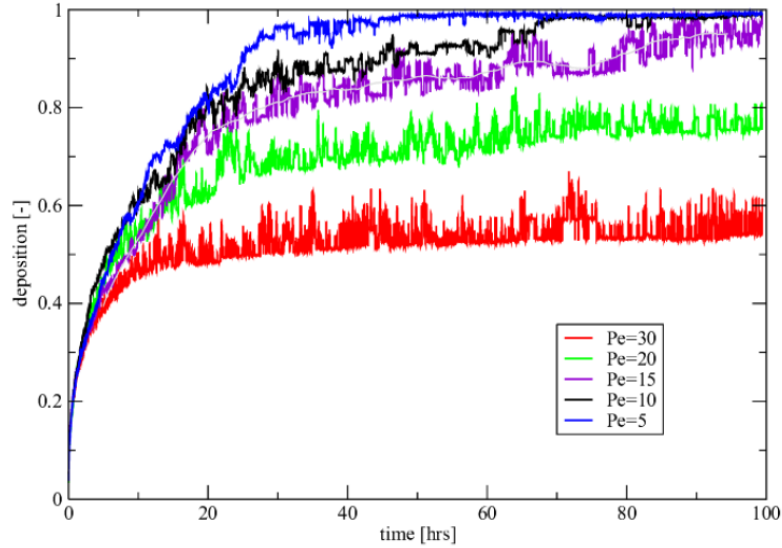


Figura 35. Resultados de simulación SRD de deposición de asfaltenos. Tomada de (E. Boek et al., 2011).

En esta escala de simulación no se contempla porosidad. Así, el parámetro α se predice como la pendiente entre la tasa de deposición en el tiempo:

$$\alpha = \log_{t \rightarrow 0} \frac{\partial (E_{AD}/C_A)}{\partial t} \quad (32)$$

Con la estimación del parámetro α y la tasa deposición superficial se genera una reducción de porosidad en el sistema.

El segundo mecanismo es el de taponamiento de gargantas de poro, el cual genera principalmente una pérdida ente la interconectividad entre los poros que afecta directamente la permeabilidad. Este mecanismo ha sido asociado dentro de la tasa de deposición de asfaltenos y en una reducción de porosidad. Sin embargo, en este estudio se propone un parámetro fenomenológico que represente el taponamiento de gargantas de poro, asociado a la distribución de tamaños de agregados de asfaltenos por la cinética de agregación de asfaltenos y a la distribución de tamaños de garganta de poro del sistema.

Civan (2001) presenta una modificación de la ecuación de Kozeny – Carman de la relación del diámetro medio de poro $\sqrt{K/\phi}$ como una función de ley de potencia de 2 parámetros basada en los atributos fractales del espacio poroso interconectado en medios porosos.

$$\sqrt{K/\phi} = \Gamma \left(\frac{\phi}{1-\phi} \right)^\beta \quad (33)$$

Donde K es permeabilidad, ϕ es porosidad, β un exponente que usualmente es considerado 1, y Γ es el parámetro que representa la interconectividad entre los poros en función de la geometría de poro, y para el caso de estudio de precipitación de asfaltenos, es la afectación debido a taponamiento de gargantas porales. Reorganizando la ecuación:

$$K = \Gamma^2 \frac{\phi^3}{(1-\phi)^2} \quad (34)$$

Por lo tanto, es crucial estudiar la fenomenología del parámetro Γ junto con parámetro α en la deposición de asfaltenos en medios porosos mediante modelos de permeabilidad que consideren tanto la reducción de la porosidad como la pérdida de conectividad de los poros.

(Davudov & Moghanloo, 2019) presenta una metodología para estimación de la interconectividad de los poros y el mecanismo de taponamiento a través del número de coordinación Z que representa el número de gargantas de poro. Usa el método de ruta crítica (Critical Path Analysis CPA), desarrollado originalmente para describir la conductancia eléctrica en semiconductores, siendo prometedor en la descripción de las propiedades de transporte de medios porosos (Daigle, 2016). La ecuación de este modelo es la siguiente:

$$\frac{K}{K_i} = \left(\frac{\phi}{\phi_i} \right)^{m+1} \frac{\left(1 - \frac{1.5}{Z} \right)^{\frac{2}{3-D}+m}}{\left(1 - \frac{1.5}{Z_i} \right)^{\frac{2}{3-D}+m}} \quad (35)$$

Donde el subíndice i representa la condición inicial antes de la depositación de asfaltenos, $\left(\frac{\phi}{\phi_i}\right)^{m+1}$ representa la reducción de porosidad, similar a la representación propuesta por Civan, y $\frac{\left(1-\frac{1.5}{z}\right)^{\frac{2}{3-D}+m}}{\left(1-\frac{1.5}{z_i}\right)^{\frac{2}{3-D}+m}}$ representa el mecanismo de taponamiento de poros, m es el exponente universal (Ghanbarian et al., 2014), D es la dimensión fractal y z el número de coordinación.

El modelo propuesto por (Davudov & Moghanloo, 2019), incrementa la complejidad de modelos anterior, y sus parámetros de entrada requieren de suposiciones y pruebas experimentales.

En este trabajo doctoral se presenta una propuesta de modelamiento simplificada del daño de formación por asfalteno a través de los mecanismos de depositación superficial y taponamiento de porosos y sus respectivos parámetros fenomenológicos. Las ecuaciones del modelo propuesto a continuación:

$$\frac{\partial E_{AD}}{\partial t} = \alpha C_A \phi \quad (35)$$

$$\phi = \phi_i - E_{AD} \quad (36)$$

$$K = f \frac{\phi^3}{(1-\phi)^2} \quad (37)$$

Donde el parámetro α es estimado a partir de simulaciones de dinámica molecular y el parámetro f se estima a partir de la distribución de tamaños de partículas de asfaltenos de cinética de agregación y la distribución de tamaños de gargantas de poro.

3.3 Modelo de dinámica de rotaciones estocásticas (SRD)

Para el estudio de los mecanismos de depositación de asfaltenos en medios porosos, se requiere realizar modelamiento multiescala. El mecanismo de depositación superficial en los poros del yacimiento se representa mediante un modelo a escala mesoscópica, representando los agregados de asfaltenos como partículas coloidales que interactúan entre sí.

El modelo utilizado es dinámica de rotaciones estocásticas (Stochastic Rotation Dynamics SRD), una técnica de simulaciones de la hidrodinámica de fluidos complejos, en este caso partículas tipo asfalteno como coloides. El fluido se modela con un gran número de partículas, donde las posiciones y la velocidad de las partículas son variables continuas. Este método resuelve las ecuaciones termo hidrodinámicas del movimiento siguiendo las trayectorias de las partículas que se mueven en un tiempo discreto, pero en un espacio continuo (Kikuchi et al., 2003).

Esta simulación SRD consiste en transmisión libre de partículas que luego colisionan. Al comienzo de la simulación, las partículas se distribuyen en la caja de simulación. Luego la posición de las partículas se actualiza. Las partículas están en movimiento lineal uniforme sin interacciones.

$$r_i(t + \delta t) = r_i(t) + v_i(t)\delta t \quad (37)$$

Donde, $r_i(t)$ es la posición de la partícula, $v_i(t)$ es la velocidad de la partícula y δt es el paso de tiempo de la evolución del sistema.

Luego, las partículas interactúan entre ellas. Estas colisiones se modelan usando rotaciones estocásticas de velocidad relativa de cada partícula en el sistema. Las colisiones estocásticas de múltiples partículas se realizan dentro de cada celda individual, rotando la velocidad de cada partícula en relación con la velocidad del centro de masa $v_{cm}(t)$ de todas las partículas dentro de esa celda.

$$v_i(t + \delta t) = v_{cm}(t) + R(v_i(t) - v_{cm}(t)) \quad (38)$$

$$v_{cm}(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i \quad (39)$$

Donde, N es el numero de partículas en la celda y R es la matriz de rotación definida para cada celda, que realiza una rotación de un ángulo determinado diferente en cada celda.

Las colisiones transfieren el impulso entre las partículas conservando al mismo tiempo el impulso y la energía totales de cada celda. Debido a que la masa, el momento y la energía se conservan localmente, las ecuaciones termo hidrodinámicas del movimiento se capturan en el límite del continuo. Por lo tanto, el disolvente puede propagar las interacciones hidrodinámicas. Sin embargo, se excluyen todos los detalles moleculares del disolvente: esto permite modelar las interacciones hidrodinámicas con un gasto computacional mínimo (Kikuchi et al., 2003).

En este trabajo, se desarrollaron simulaciones SRD con el objetivo de estimar el parámetro de depositación superficial α . Se modela un sistema 2D de depositación de partículas tipo coloides de asfaltenos. Las interacciones coloidales se simulan usando método de dinámica molecular (DM) con un radio definido, mientras que el flujo del solvente (maltenos) es calculado usando dinámica de rotaciones estocásticas (SRD). (Padding & Louis, 2006; Seifried, 2016).

Para modelar la interacción entre asfalteno-asfalteno (a-a), se usa el potencial de interacción con profundidad de pozo variable, correspondiente al potencial Coulumb.

$$\phi_{a-a}(\sigma) = \varepsilon_1 \frac{d_1}{\sigma} \exp(k_1(\sigma - d_1)) + \varepsilon_2 \frac{d_2}{\sigma} \exp(k_2(\sigma - d_2)) \quad (40)$$

Donde ϕ es la interacción coloide-coloide, ε_1 y ε_2 son parámetros para atracción y repulsión, respectivamente, σ es la distancia entre coloides, k^{-1} es la longitud Debye y d es el diámetro del coloide.

La interacción asfaltenos – roca (a-r) se asume que la superficie está cubierta por una primera capa de asfaltenos, es decir, la interacción a-a es igual a la interacción a-r. (Boek et al., 2008).

Se genera una caja de simulación 2D. Con una relación para el fluido estudio de 17 partículas de solvente por cada coloide de asfaltenos. La densidad del medio es de 0.84 g/cc y la densidad del asfalto es de 1.2 g/cc. La concentración volumétrica de asfaltenos en el sistema es de 6.3 %. El diámetro del coloide asfaltenos es de 3 μm . El número de coloides de asfaltenos es de 700. La dirección del flujo es horizontal y se aplican condiciones de contorno periódicas. En el flujo laminar se aplica una fuerza corporal a las partículas de disolvente (malteno), que corresponde a una caída de presión constante a lo largo del capilar.

Se consideró reproducir los tamaños de poros para realizar la simulación SRD. Se tomaron tamaños diámetro del canal poral de 10,15, 20,25 y 30 μm (Ver Figura 36). Un potencial de interacción de asfaltenos de 5 kT fue utilizado. Se define una velocidad de 0.01 cc/sec. Y se escala el tiempo de acuerdo con metodología usada por (E. Boek et al., 2011).

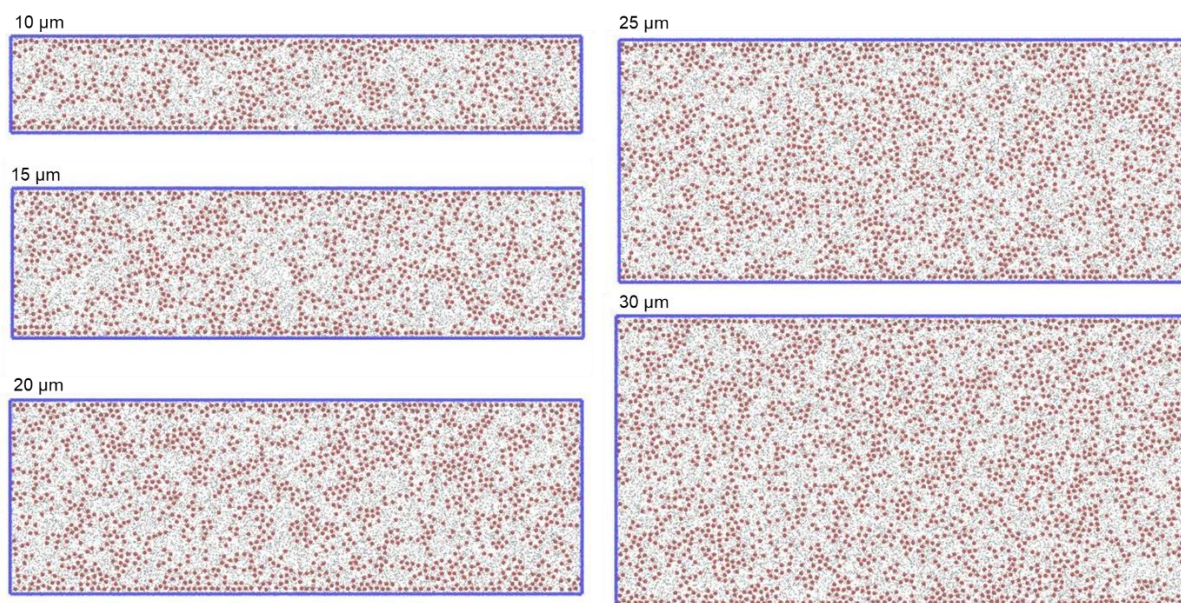


Figura 36. Esquema de sistema de simulación de deposición de asfaltenos SRD.

El contenido de asfaltenos del sistema es del 3% en masa. La porosidad inicial en este sistema mesoscópico se asume igual a 1. Y que inicialmente la tasa de deposición es cero, y la concentración de asfaltenos es la inicial. Entonces:

$$\alpha = \lim_{t \rightarrow 0} \frac{\partial (E_{AD}/C_A)}{\partial t} \quad (41)$$

Se predice la cantidad de Asfaltenos depositados a los diferentes tamaños de poro (Figura 37).

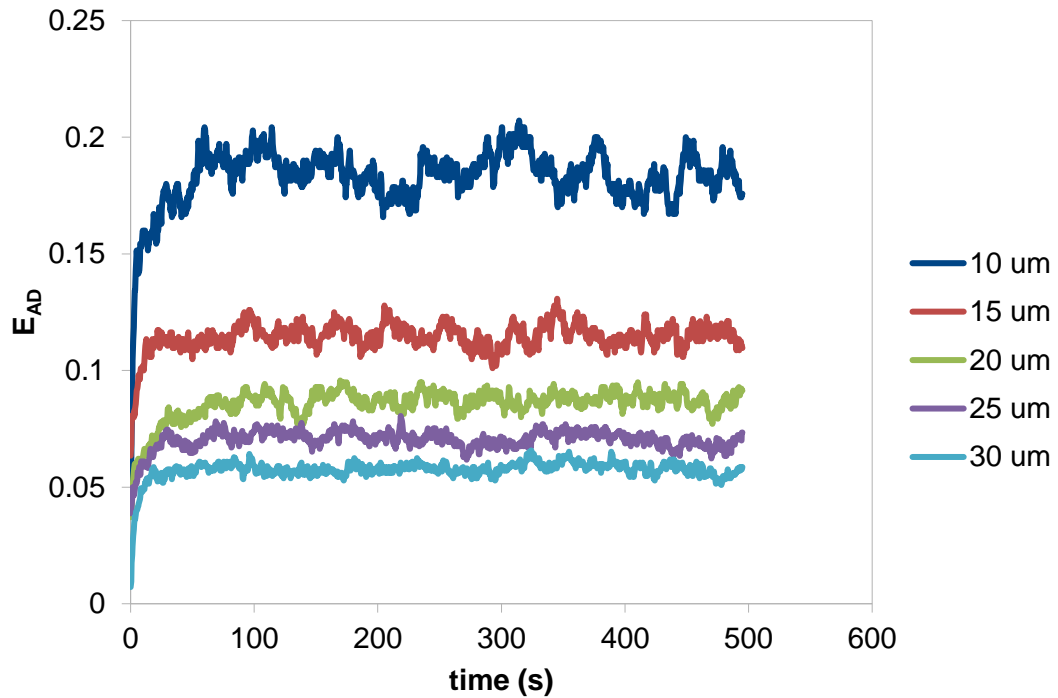


Figura 37. Predicción de tasa de deposición vs tiempo en simulaciones SRD.

De acuerdo con estas simulaciones, el parámetro α depende del tamaño del diámetro de los poros. Así la deposición superficial es función de la cantidad de asfaltenos precipitados en el medio y del tamaño de los espacios porales. En la Tabla 9, se observa el valor del parámetro α .

Tabla 9. Parámetro α en función del diámetro de garganta de poro.

Sistema	diámetro μm	α (1/s)
1	10	0.0209
2	15	0.0041
3	20	0.0050
4	25	0.0026
5	30	0.0067

En el anexo 5 se presenta el flujo de trabajo de modelamiento molecular a escala mesoscópica en software LAMPS.

3.4 Modelo a escala de poro

El modelamiento de flujo en medios porosos se realiza comúnmente de manera macroscópica en un modelo continuo de un volumen promedio, donde el medio es caracterizado por propiedades de la roca como permeabilidad, porosidad y tortuosidad. Este modelamiento a escala de poro incluye la generación de estructura y geometría de una red porosa, las ecuaciones que rigen la física a escala de poro y la definición de parámetros macroscópicos (Raouf & Majid Hassanizadeh, 2010). El flujo se modela a través de la ley de Darcy, y ecuación de conservación de masa y energía. (Nield & Bejan, 2017)

El modelamiento a escala de poro surge como una alternativa para simular flujo de fluidos representando la geometría de la roca y la dinámica de flujo. (Gostick et al., 2016). Este tipo de modelamiento dan una descripción más realista de la estructura heterogénea de los poros a través de correlaciones en distribuciones fractales, incluyendo el tamaño y forma de los poros y gargantas de poros, así como su conectividad.

Para la implantación de este modelo, se usó el software libre Openpnm en lenguaje Python, y el paso inicial es diseñar la estructura de los poros y su conectividad. Se eligieron los módulos de esferas y cilindros, ya que son los más utilizados en trabajos de investigación

sobre modelado de redes a escala de poros. Luego se definen las fases del fluido y los fenómenos físicos a simular.

El objetivo del uso de modelos a escala de poro en este trabajo doctoral es entender la conectividad entre poros, y a la afectación por la deposición de asfaltenos y su posterior reducción de permeabilidad. Así, estimar el parámetro fenomenológico de taponamiento de gargantas de poro como mecanismo de daño por precipitación de asfaltenos.

Para definir la geometría de modelo de redes de poros, se hace uso de pruebas experimentales de porosimetría por intrusión de mercurio. Una técnica utilizada para medir la distribución del tamaño de gargantas porales en una muestra de roca de yacimiento. (Su et al., 2019). Se genera una red de poros y se calibra con los datos experimentales.

Se cuenta con un set de prueba experimentales de varias muestras de roca (Figura 38). A continuación, resultados de diámetro de garganta de poro para 3 muestras:

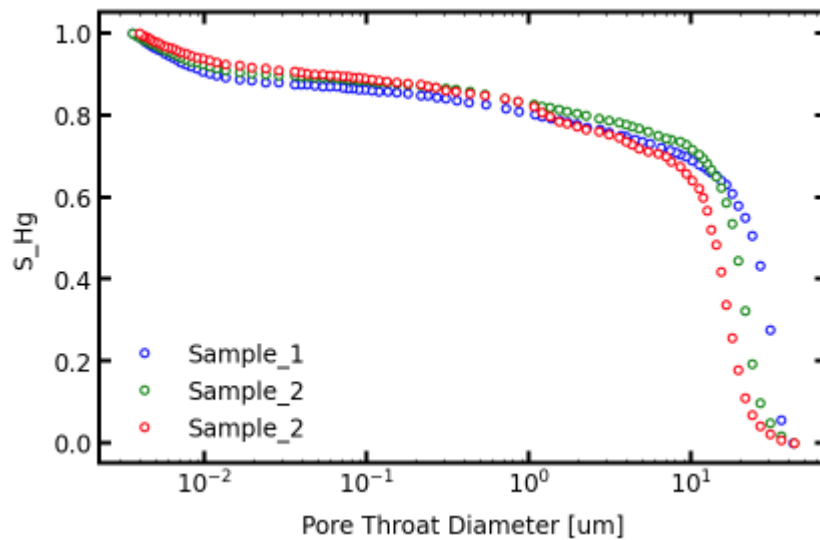


Figura 38. Resultado experimentales prueba de intrusión de mercurio en 3 muestras de roca.

Se crea una red cúbica simple con 15 poros por lado y espacio de $40 \mu m$. (Figura 39).

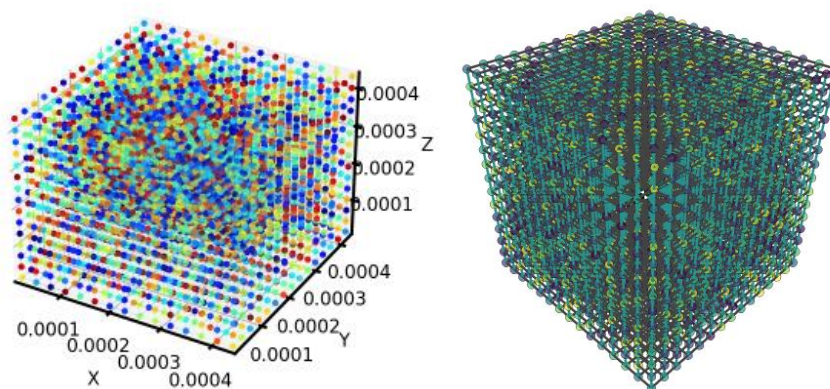


Figura 39. Red de poros cúbica simple.

Luego, se asignan los tamaños de los espacios porosos a través de la distribución de Weibull (Lai et al., 2006), que permite aleatoriamente generar distribuciones de poros pequeños con una larga cola de poros más grandes, típico de un tipo de roca arenisca. En un medio poroso el diámetro de las gargantas de poro es menor que el diámetro de los espacios porales. De esta manera se generan diferentes opciones de estimación del tamaño de gargantas porales a través de distribuciones de reducción de tamaño aleatoriamente (Figura 40).

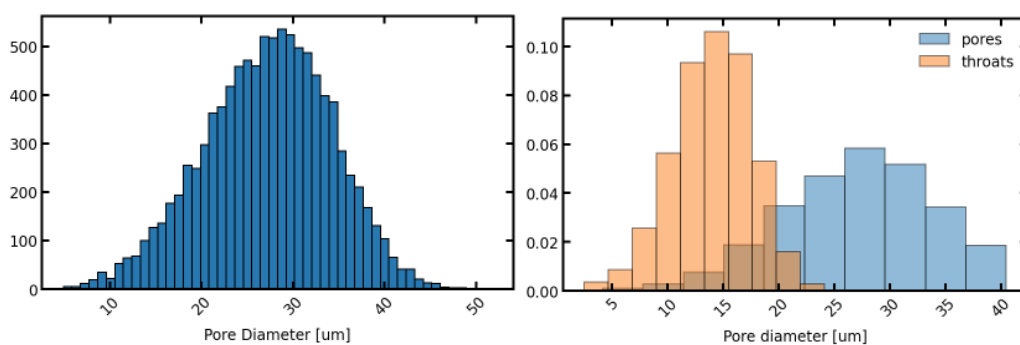


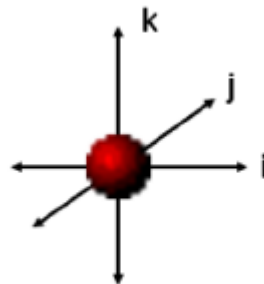
Figura 40. Distribución de tamaños de poros y gargantas de poros.

Para reproducir la prueba experimental se genera la fase con las propiedades físicas de mercurio, la fenomenología física de la intrusión y el cálculo de las presiones capilares de las gargantas de poro en la red de poros construida (ecuación 42).

$$P_c = \frac{-2\sigma\cos(\theta)}{RT} \quad (42)$$

Con los sistemas ya creados, se simula la curva de presión capilar como una prueba de drenaje. Se establecen las condiciones límite de la simulación con todos los poros en la superficie como entradas en el experimento, es decir, el sistema rodeado completamente de mercurio. El ajuste se realiza de forma manual para las 3 muestras objetivo. El ajuste de la región de baja presión es bueno. Sin embargo, debido a que la roca es una arenisca, esta puede tener porosidad dual o microporosidad (Tsakiroglou & Payatakes, 1990), y el resultado del ajuste es satisfactorio para este modelamiento (Figura 42).

En la construcción de la red de espacios porosos se asume una red cúbica con un número de coordinación de 6, es decir, cada poro está conectado con 6 poros (Figura 41).



Coordination number = 6

Figura 41. Representación de numero de coordinación 6.

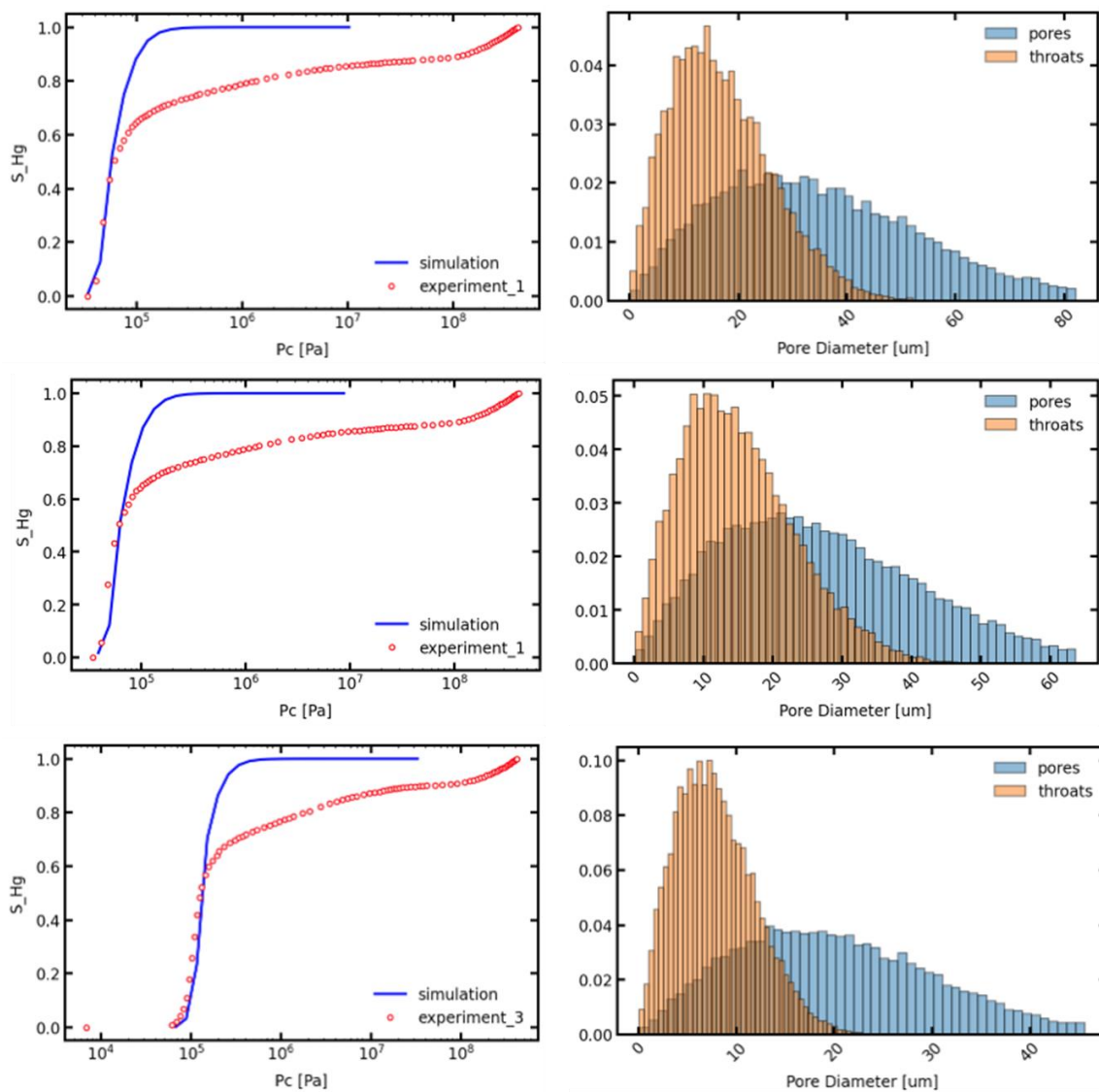


Figura 42. Ajuste de prueba de intrusión de mercurio para 3 muestras de roca con modelos a escala de poro.

Para la estimación de la permeabilidad del medio poroso se usa el modelo de flujo tipo Stokes, a través de la solución exacta de la ecuación de Hagen-Poiseuille. Un fluido incompresible dentro de una tubería circular, flujo newtoniano, flujo debido a cambios de presión.

La permeabilidad absoluta en una red de poros se estima a través de la ley de Darcy, y el resultado de flujo de modelo de flujo de Stokes.

$$K_{abs} = \frac{Q \mu L}{A \Delta P} \quad (43)$$

Donde Q es el flujo del modelo de Stokes, A es el área, L la distancia, μ es viscosidad y ΔP es el diferencial de presión.

Ya con la red de poros construida y ajustada mediante la metodología presentada anteriormente. Se procede a taponar las gargantas de poro con tamaños menores o iguales que los agregados de asfaltenos presentes en el medio poroso. La distribución de tamaños de agregados de asfaltenos se obtiene del procesamiento de imágenes de la prueba experimental de cinética de agregación presentado en el capítulo 2.

Tomando como ejemplo la red de poros construida con la muestra 1, a continuación, se presenta la reducción del número de coordinación del medio poroso, en presencia de agregados de asfaltenos (Tabla 10. Resultados de reducción de número de coordinación por taponamiento de garganta de poro.).

Tabla 10. Resultados de reducción de número de coordinación por taponamiento de garganta de poro.

Pressure (psi)	Asphaltene Mean Diameter (um)	Coordination Numer Z	Throats Diameter mean (um)	Plugging Throat Parameter
4000	0	6	7.937	1.00
3000	4.472	4.54	9.318	0.76
2000	6.325	3.55	10.396	0.59
1000	7.746	2.76	11.362	0.46

En este caso a partir de la presión onset de precipitación de asfaltenos de 3000 psi, el tamaño promedio de los agregados de asfaltenos empieza incrementar hasta obtener un valor de 7.7 μm a 1000 psi. Estos agregados de asfaltenos, taponan las gargantas porales del sistema y el número de coordinación se reduce desde su valor inicial 6 a valores de 2.76. El tamaño promedio de las gargantas de poro incrementa desde 7.9 μm hasta 11.3 μm debido a que las gargantas de menor diámetro fueron taponadas.

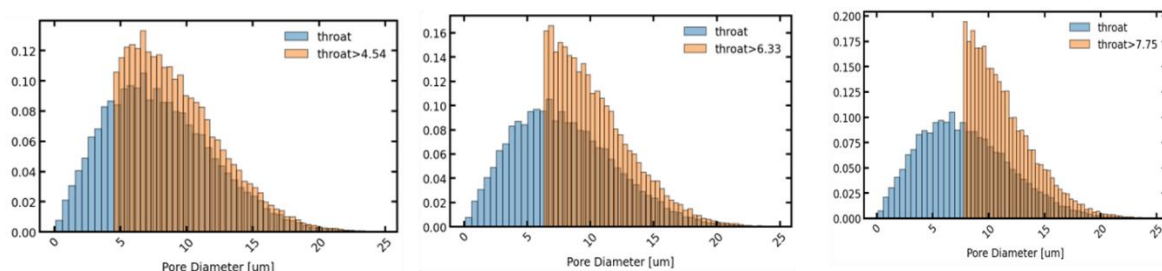


Figura 43. Distribución de tamaños de garganta de poro por taponamiento.

Se define el parámetro fenomenológico de taponamiento de gargantas de poro por precipitación de asfaltenos como la relación entre el número de coordinación consecuencia de la pérdida de conectividad y el número de coordinación inicial del sistema.

$$f = \frac{Z}{Z_i} \quad (44)$$

Donde Z es función del tamaño de agregados de asfaltenos, dado por la cinética de agregación (Figura 44).

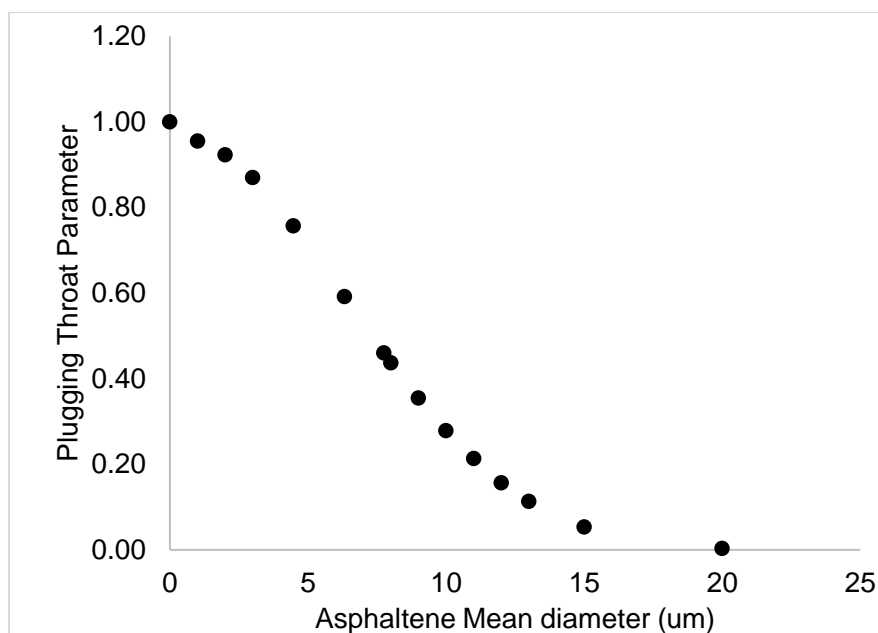


Figura 44. Parámetro de taponamiento de poros en función del diámetro de agregados de asfaltenos.

En el anexo 6 se presenta el algoritmo del modelamiento a escala de poro.

4. Capítulo 4. Caso de Estudio de precipitación de asfaltenos

En este capítulo se integran los diferentes modelos desarrollados en el estudio de precipitación de asfaltenos para el caso de un pozo productor colombiano: (1) el modelo termodinámico avanzado a través de ecuación de estado CPA, que permite estimar la presión onset de precipitación de asfaltenos y la cantidad de asfaltenos presentes en el sistema, (2) Modelo de cinética de precipitación de asfaltenos a través de balance población de partículas, que permite estimar la distribución de tamaños de agregados de asfaltenos y (3) Diagnostico de daño de formación a través de mecanismos de depositación superficial con simulaciones mesoscópicas (SRD) y taponamiento de gargantas porales mediante modelamiento a escala de poro.

Todos estos modelos se integran dentro de una simulación numérica conceptual de flujo de fluido en medio poroso para pozos estudio, donde se modela el daño por precipitación de asfaltenos y su impacto de productividad.

4.1 Fluido de estudio

El fluido de estudio tiene una gravedad API de 30,1°, un fraccionamiento SARA con un contenido de saturados de 41,07%, aromáticos de 42,56%, resinas de 13,36% y asfaltenos de 3.01% en peso, un índice de acidez total de 0.11 mg KOH/g de petróleo y una relación gas-petróleo (GOR) de 250 scf/bbl.

Para caracterizar el comportamiento de fases de este fluido se realizaron pruebas PVT: Análisis flash para medición de GOR y composición de crudo y gas, prueba de expansión de composición constante (CCE) para estimación de presión de burbuja y densidades en función de la presión y mediciones experimentales viscosidad del crudo vivo en función de la presión. Además, se realizó medición de presión onset de precipitación de asfaltenos (AOP).

La Figura 45 presenta la AOP determinada experimentalmente a 230 °F. Se observa la aparición de agregados de asfaltenos, cuando transmitancia cae abruptamente debido a los efectos reflectantes de la luz incidente sobre los sólidos, produciendo un AOP de 3020 psia.

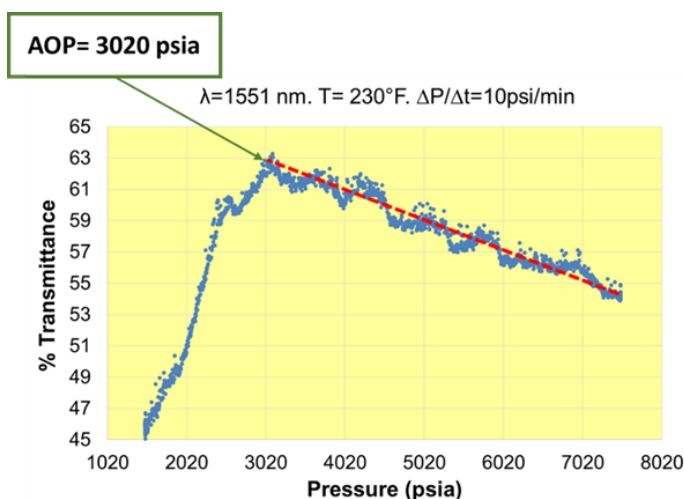


Figura 45- Resultado experimental de presión onset de precipitación de asfaltenos

La presión de burbuja de este fluido a 230 °F es de 992 psi. La Tabla 11 presenta los resultados experimentales de las densidades y viscosidades del petróleo crudo vivo en función de la presión.

Tabla 11. Datos experimentales de viscosidad y densidad.

Pressure (psia)	Density (g·cm ⁻³)	Viscosity (cP)
5000	0.7915	1.468
4000	0.7890	1.366
3000	0.7860	1.263
2000	0.7824	1.155
1000	0.7781	1.051

4.2 Simulación Dinámica Molecular

Las técnicas de caracterización avanzada (petroleómica) permiten establecer descriptores moleculares para proponer estructuras representativas de los fluidos de interés (Moncayo-Riascos et al., 2022). Esta información experimental permite definir características a detalle de las fracciones de saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos de un crudo. A partir de esta información se construyen modelos computacionales de dinámica molecular con el fin de entender cómo, estas particularidades composicionales, afectan el comportamiento macroscópico de un fluido. Dinámica molecular (DM) es una representación computacional de un sistema, que permite el modelamiento teórico a partir de las configuraciones moleculares y la descripción de sus energías de interacción. Esta herramienta teórica se basa en la segunda ley de Newton ($F = m \cdot a$), por lo cual se calculan las fuerzas de las moléculas representativas de un sistema, permitiendo determinar la configuración de equilibrio de este sistema (mínima energía de Gibbs). Estos modelos computacionales se validan usando información experimental como la gravedad API, densidades de crudo muerto y vivo, y viscosidades a diferentes condiciones de temperatura y presión.

En la Figura 46 se presentan las estructuras moleculares propuestas para describir los asfaltenos mediante una aproximación multi-estructural para este fluido estudio. Estas cuatro estructuras moleculares de los asfaltenos se designaron como tipo O, O₂, NO₂ y SO, de acuerdo con su contenido de heteroátomos. Los datos experimentales del análisis elemental, el cual da información del contenido porcentual de carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y azufre de los asfaltenos, fueron satisfactoriamente descritos por el modelo DM. (Tabla 12). Para ello, se usaron 5 moléculas tipo O, 11 tipo O₂, 8 tipo NO₂ y 4 tipo OS, estos valores se determinaron usando método de mínimos cuadrados y los valores experimentales del análisis elemental.

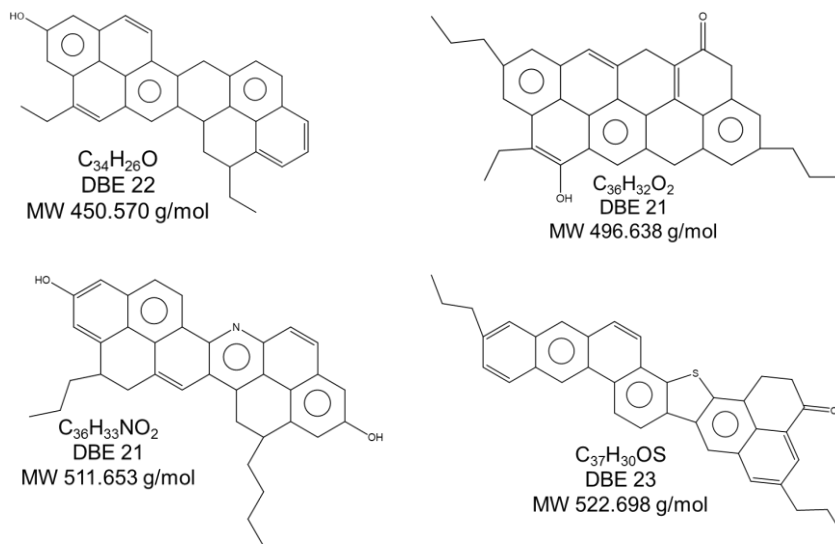


Figura 46. Estructuras moleculares de los asfaltenos de fluido estudio.

Tabla 12. Análisis elemental experimental (EXP) y de la representación computacional (DM).

	C	H	O	N	S
EXP	84.90%	7.22%	6.09%	0.88%	0.91%
DM	86.40%	6.25%	5.57%	0.83%	0.95%

En la Figura 47 se presentan las estructuras moleculares propuestas para describir las resinas, aromáticos y saturados. Estas estructuras se propusieron a partir de información detectada experimentalmente por espectrometría de masas de alta resolución (FT-MS), que corresponden a las dos estructuras más abundantes de cada fracción. La composición de cada estructura se determinó basado en la composición SARA (contenido de cada fracción en crudo, saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos) y las abundancias relativas detectadas mediante FT-MS de las estructuras propuestas.

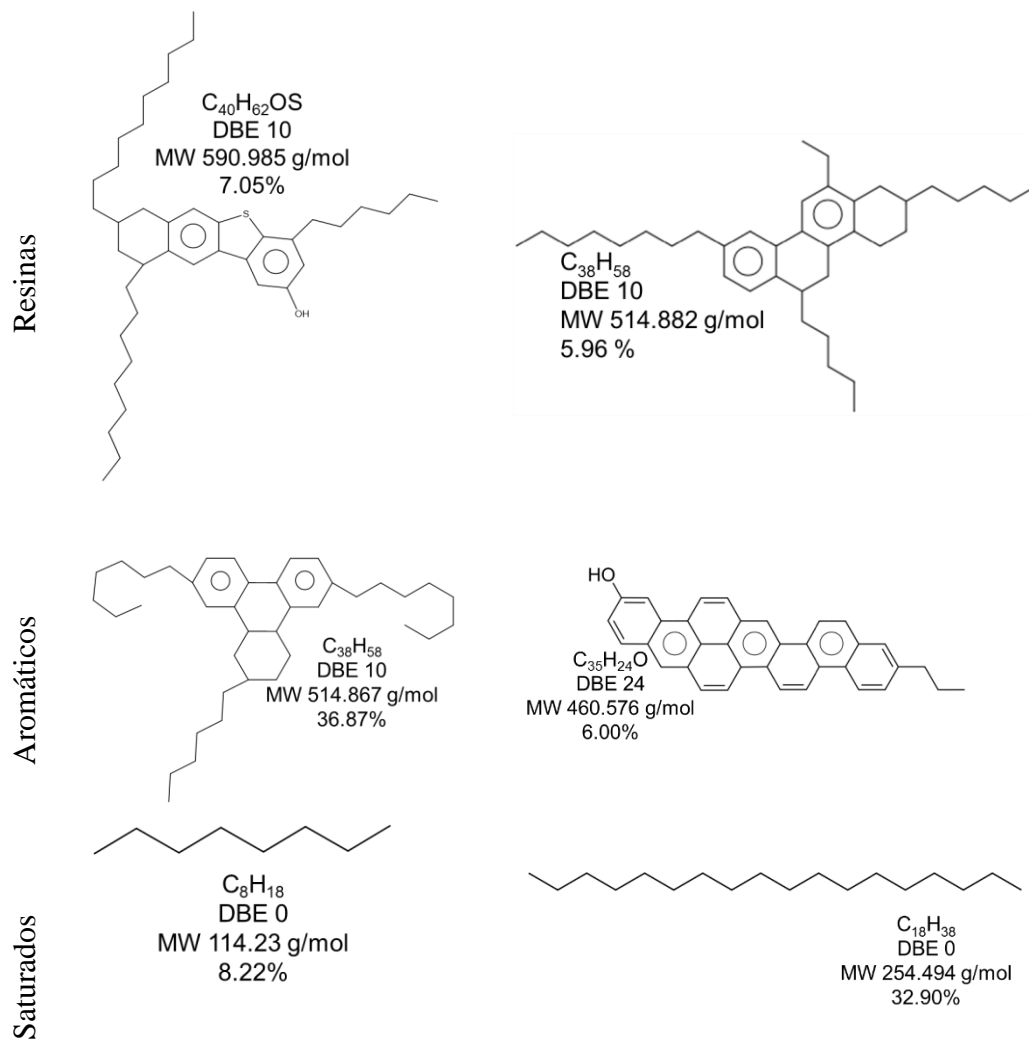


Figura 47. Estructuras moleculares de los maltenos de fluido estudio.

En Tabla 13 se presentan los datos de la composición SARA del modelo computacional de DM vs los valores experimentales, indicado una muy correlación entre ellos.

Tabla 13. Comparación de composición SARA experimental y el del modelo de dinámica molecular (DM).

Experimental:	DM:
S: 41.01 %	S: 41.12 %
A: 42.68 %	A: 42.87 %
R: 13.30 %	R: 13.01 %
A: 3.01 %	A: 3.00 %

En la Figura 48 se observa la descripción molecular del gas usado para la representación del crudo vivo del fluido estudio. Esta se definió a partir del análisis composicional mediante cromatografía de gases. Se representó el gas tomando la composición hasta C5, es decir con un 97.17%. Luego, los valores composicionales de cada especie se re-ajustaron para obtener un total de 100%, y a partir de estas composiciones se construyó la celda unitaria (tabla sombreada en gris). A partir de la masa del crudo sintético del modelo DM y conociendo las densidades a condiciones de yacimiento se calculó la cantidad de gas necesaria para describir un GOR de 250 scf/bbl.

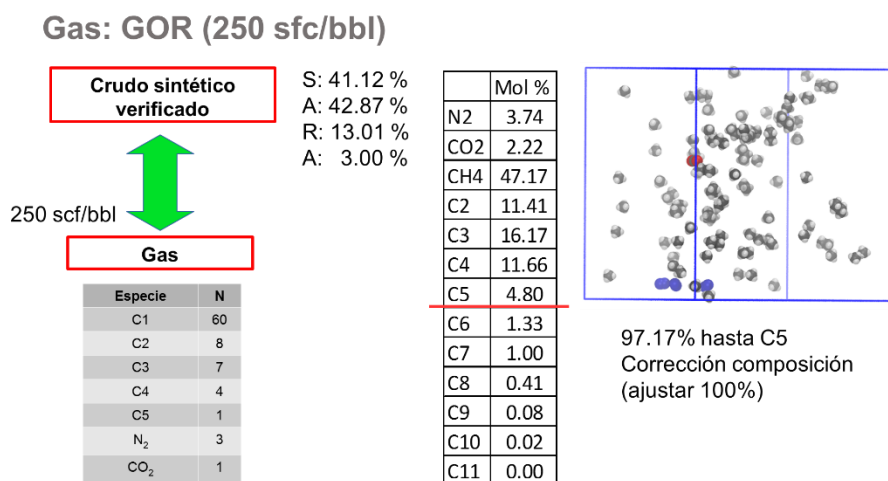


Figura 48. Representación computacional del gas asociado del fluido estudio.

La densidad de crudo sin gas a condiciones de ambiente obtenida mediante DM fue 0.7740 g/cm³, con una desviación de -2.21% con respecto al dato medido experimentalmente (0.7915 g/cm³) a 4762 psia y 230 °F. Luego, se validó la representación del crudo vivo (con gas asociado), comparando la densidad obtenida mediante DM y los valores experimentales medidos en celdas PVT mediante pruebas CCE. La Figura 49 muestra los datos experimentales y de dinámica molecular (DM) de la densidad del crudo vivo en función de la presión de yacimiento, obteniendo en todos los casos desviaciones de DM con respecto al valor experimental por debajo del 4%.

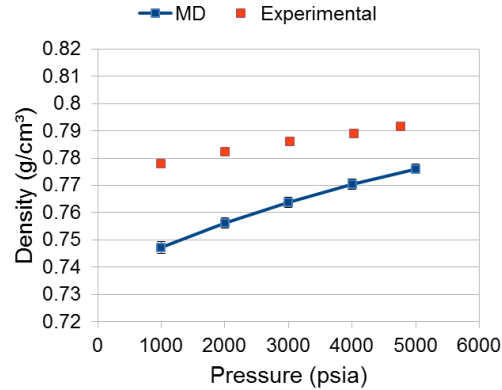


Figura 49. Densidad de crudo vivo fluido estudio.

Luego de equilibrar completamente cada uno de los sistemas evaluados, se lleva a cabo el cálculo de la función de distribución radial (RDF, por sus siglas en inglés), para determinar cómo están estructurados los asfaltenos y las demás especies representativas del crudo. Los resultados reportados en la Figura 50 indican que la fracción saturados y el gas no se estructuran alrededor de las moléculas de asfaltenos, lo cual concuerda con los reportado en literatura y la fenomenología del fluido (J. Wang et al., 2018; J. Wang & Ferguson, 2016). Mientras que las fracciones de resinas y aromáticos tienden a estructurarse alrededor de los asfaltenos. Sin embargo, los resultados indican que los aromáticos tienen una mayor energía de interacción con los asfaltenos, es decir un pico de estructuración de mayor intensidad, en comparación con las resinas. Este comportamiento se debe a los aromáticos con oxígeno tienen una fuerte energía de interacción con las moléculas de asfaltenos (línea azul clara, Asph-ao). Por lo tanto, las características estructurales de los aromáticos oxigenados de este fluido podrían incidir en el comportamiento de agregación (precipitación de asfaltenos). Para ilustrar esto, en la Figura 51, se muestra la distribución de las moléculas de asfaltenos y los aromáticos oxigenados.

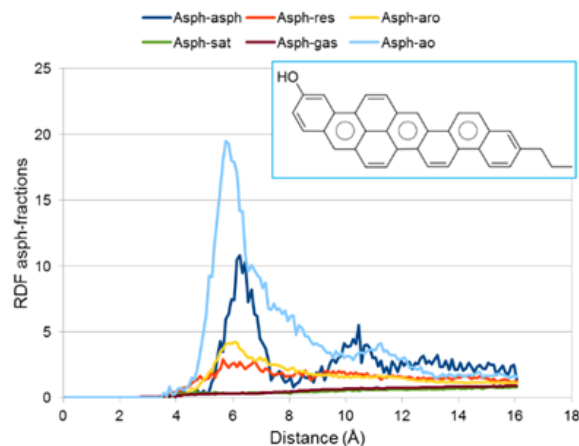


Figura 50. RDF de fluido estudio a una presión de 3000 psia y 230 °F.

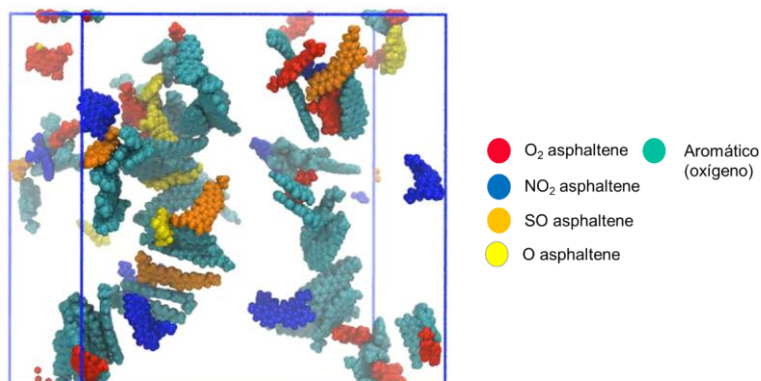


Figura 51. Configuración final de los asfaltenos y los aromáticos oxigenados de fluido estudio. Las moléculas de los maltenos y el gas se omiten en la representación.

4.3 Ajuste de ecuación de estado CPA

Para modelar el sistema de fluido estudio a través de la ecuación de estado CPA, se requirieron un total de 3 parámetros para las componentes no asociativas: T_c , P_c y ω , y 5 para las componentes asociativas: T_c , P_c , ω , $\varepsilon^{A_i B_j}$ y $\kappa^{A_i B_j}$. T_c , P_c , ω corresponden a temperatura crítica, presión crítica y factor acéntrico de cada pseudocomponentes y $\varepsilon^{A_i B_j}$ y $\kappa^{A_i B_j}$ son la energía y volumen asociativos de los pseudocomponentes asociativos.

Las energías y volúmenes de asociación que se obtuvieron mediante simulaciones de DM aplicadas a CPA para este fluido de estudio se reportan en la Figura 52. Estos valores fueron obtenidos mediante el cálculo del potencial de fuerza media (PMF, por sus siglas en inglés). Teniendo en cuenta que, el sistema binario propuesto para implementar en CPA, considera a los aromáticos oxigenados como moléculas que se asocian, se reasignó la composición SARA que se implementó en CPA. Para este fin, la composición de aromáticos oxigenados (6 wt%) se consideró dentro de la composición de orgánicos auto-asociativos (Oa), como se muestra en la Figura 52.

En este estudio, en la ecuación de estado CPA se consideró la asociación entre orgánicos auto asociados (Oa) y la asociación cruzada entre Oa y maltenos. Cada molécula de Oa y malteno tiene sitios de asociación idénticos, es decir, cuatro sitios con asociación tipo A (asociación 4 A) (Huang & Radosz, 1990).

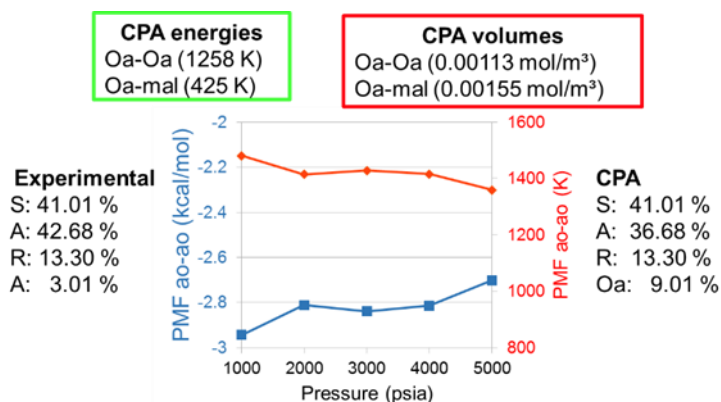


Figura 52. Energías de interacción y volúmenes de asociación obtenidos mediante dinámica molecular para implementar en ecuaciones de estado (CPA).

El grupo Oa se utilizó para describir las fracciones orgánicas que tienden a formar agregados, mientras que, para las interacciones cruzadas, se consideró una representación malteno basada en el tipo de aromáticos HC y las dos resinas. La gravedad específica y el peso molecular de cada una de las nuevas fracciones se enumeran en la Tabla 14.

Tabla 14. Peso molecular y gravedad específica obtenidos con simulaciones DM

Component	Molecular Weight (g·mol⁻¹)	Specific Gravity
Saturates	204.34	0.7455
Maltenes (Res + Aro HC)	524.42	0.9373
So (Asph + Aro O)	471.94	1.2002

En la Tabla 15 se encuentra la composición del fluido, y las propiedades críticas y factores acéntricos calculadas a través de correlaciones de Lee-Kesler (Kesler M., 1976) en función del peso molecular y gravedad específica de cada pseudocomponentes. Los coeficientes de interacción binaria (k_{ij}) se presentan en la Tabla 16.

Tabla 15. Composición, propiedades críticas y factor acéntrico de fluido estudio

Name	Composition (mole%)	MW (g·mol⁻¹)	Tc (K)	Pc (bar)	Acentric Factor
CO ₂ to CH ₄	22.13	18.01	231.16	49.52	0.0210
Light (C ₂ -C ₅)	18.35	47.24	376.60	42.28	0.1225
Saturate	37.97	204.34	685.81	13.17	0.7229
Maltene (Res + Aro HC)	17.95	524.42	955.27	7.22	1.3266
So (Asph + Aro-O)	3.60	471.94	1123.59	13.49	1.0476

Tabla 16- Coeficientes de interacción binario usado en este estudio.

Component	So	Maltene	Saturate	Light	CO₂ to CH₄
So	0				
Maltene	0.00211	0			
Saturate	0.00215	0.00846	0		
Light	0.06388	0.08692	0.04375	0	
CO ₂ to CH ₄	0.10368	0.13098	0.07858	0.00580	0

Una vez que se obtuvieron todos los parámetros requeridos de MD, se realizaron los cálculos del comportamiento de fase. La Figura 53 presenta la presión de burbuja a 230 °F para el petróleo crudo vivo. Se calculó el AOP en función de los parámetros de asociación

determinados por simulaciones MD (2988 psia), que reproducen los datos experimentales de AOP (3020 psia) con una precisión de -1,1%, como se muestra en la Figura 53.

La Figura 53 muestra que el modelo captura correctamente la cantidad de asfalto precipitado determinada experimentalmente. La fracción de asfaltenos simulada es consistente con los resultados experimentales del procedimiento de filtración de una muestra del fondo de un pozo abierto a 1200 psi, es decir, por encima de la presión de burbuja a la temperatura del yacimiento. La cantidad medida precipitada fue aproximadamente 0,9% en peso del petróleo crudo total, un valor cercano al resultado del CPA EoS. Además, se realizó un análisis SARA en el líquido filtrado y la cantidad de asfaltenos obtenidos fue <3% en peso, lo que indica una pérdida de componentes de asfaltenos en la filtración.

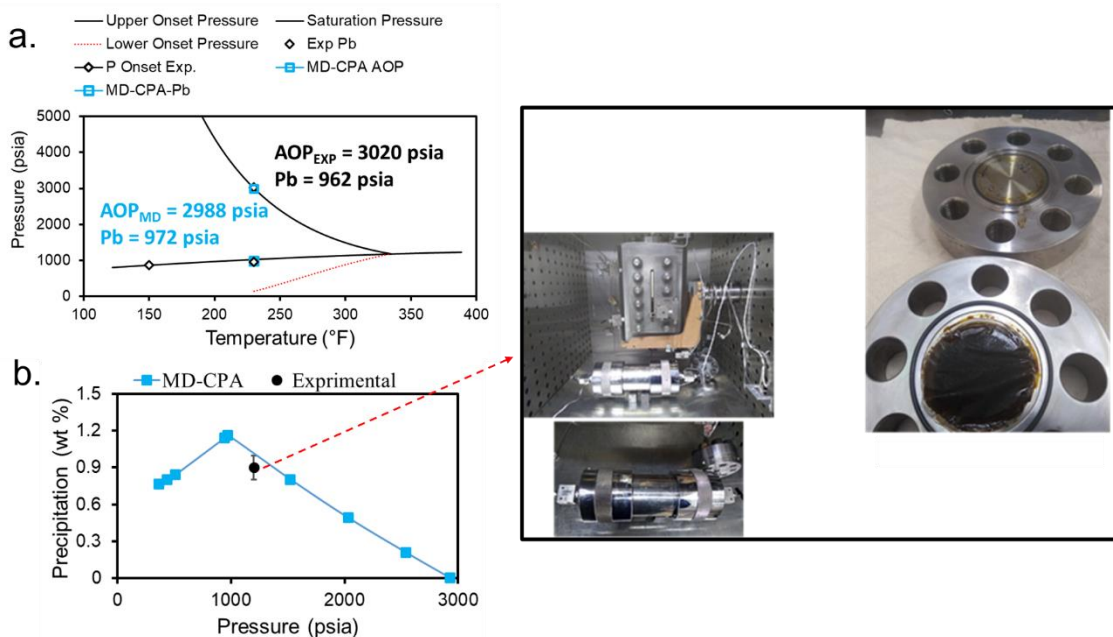


Figura 53. (a) Predicción de presión onset de precipitación (AOP) para fluido estudio a 250°F y (b) cantidad de asfalto precipitada

4.4 simulación numérica de flujo

En el modelamiento de mezclas de hidrocarburos no polares, tipo asfalteno, el uso de ecuaciones de estado avanzadas tipo CPA permite modelar el comportamiento de fases del asfalteno y el hidrocarburo. Sin embargo, la formulación matemática de la solución de la ecuación requiere tiempo de cómputo al resolver el equilibrio de las 3 fases (crudo, gas y Asfalteno), lo que hace un reto técnico y computacional en la de simulación de yacimiento composicional. (Nasrabadi et al., 2016b) presentó un modelo de simulación de yacimientos multifásico 2D y 3D para proceso de inyección de gas y precipitación de asfaltenos, implementando técnicas para acelerar la búsqueda de las raíces solución de la ecuación de estado CPA, para reducción del tiempo de cómputo. (Zidane & Firoozabadi, 2022) realizan una simulación composicional multifásica de daño por asfaltenos a escala de pozo utilizando ecuación CPA. La transferencia de masa entre componentes y el flujo de fluidos lo simulan basado en método de orden superior con alta precisión y baja dispersión numérica.

El enfoque de esta tesis doctoral es una simulación tipo black oil conceptual de flujo de 3 fases (líquido, gas y sólidos orgánicos) y 3 componentes (gas, aceite y asfalteno), tomando como datos de entrada resultados de ecuación de estado avanzada CPA. El modelo matemático se basa en la ecuación diferencial de conservación de masa aplicando el principio de conservación de masa sobre un volumen de control o volumen elemental representativo (Civan, 2006). El balance de masa para un componente i en la fase j está dada por:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_j \rho_j x_{ij}) + \nabla \cdot (\rho_j x_{ij} u_j) + \nabla \cdot J_j - \rho_j \dot{q}_j = 0 \quad (45)$$

Donde, $\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_j \rho_j)$ es el término acumulación, $+\nabla \cdot (\rho_j u_j)$ es la divergencia del término advección, $\nabla \cdot J_j$ es la divergencia de la dispersión hidrodinámica y $\rho_j \dot{q}_j$ es el término de fuentes y sumideros. ε_j es la fracción volumétrica de la fase j en el medio poroso, ρ_j es la densidad de la fase j , u_j es el flujo de la fase j relativo a la fase sólida, J_j es transferencia

de masa de fase j por dispersión hidráulica, \dot{q}_j es caudal por unidad de volumen e x_{ij} es la fracción molar del componente i en las fase j .

El balance de masa para el componente i sobre todas las fases presentes en el medio poroso n_p :

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\sum_{j=1}^{n_p} \varepsilon_j \rho_j x_{ij} \right) + \nabla \cdot \left(\sum_{j=1}^{n_p} \rho_j x_{ij} u_j \right) + \nabla \cdot \left(\sum_{j=1}^{n_p} J_j \right) - \sum_{j=1}^{n_p} \rho_j x_{ij} \dot{q}_j = 0 \quad (46)$$

Ecuaciones adicionales:

- Relaciones de equilibrio termodinámico:

$$f_{ij} - f_{ij'} = 0 \quad (47)$$

donde f_{ij} y $f_{ij'}$ son las fugacidades del componente i en las fases j y j' , respectivamente.

- Ecuaciones de restricción de volumen

$$\varepsilon_s = 1 - \emptyset \quad (48)$$

$$\varepsilon_j = \emptyset S_j \quad (49)$$

donde ε_s es la fracción volumétrica de la fase sólida, ε_j es la fracción volumétrica de las fases fluidas, \emptyset es la porosidad del medio poroso y S_j es la saturación de la j fase en el espacio poroso.

- La ecuación de balance de momentum para la j fase - ley de Darcy

$$u_j = \frac{k_{rj}}{\mu_j} \cdot K \cdot \nabla \Phi_j \quad (50)$$

en donde K es el tensor de permeabilidad Darcy, μ_j es la viscosidad dinámica, k_{rj} es la permeabilidad relativa, y Φ_j es el potencial de flujo.

$$\Phi = \int_{p_0}^P \frac{dp}{\rho} + g(z - z_0) \quad (51)$$

dado por donde $\frac{dp}{\rho}$ es el potencial dependiente del fluido, g es la aceleración gravitacional, $g(z - z_0)$ es el potencial del fluido debido a la gravedad y z es la distancia ascendente positiva medida a partir de una profundidad de referencia z_0 .

En el modelo numérico se desarrolla a través del método de volúmenes finitos, que permite transformar un conjunto de ecuación diferenciales parciales en un sistema de ecuaciones algebraicas, dentro de un volumen de control (Moukalled et al., 2016).

Considerando una malla ortogonal uniforme, la ecuación incluyendo los términos de flujo por convención, flujo por difusión, fuentes y sumideros, y el término de transferencias, se pueden aproximar de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} V_c \left[(\varepsilon_j \rho_j x_{ij})^{t+\Delta t} - (\varepsilon_j \rho_j x_{ij})^t \right] + \sum \left[(G^{conv} \lambda_j \rho_j x_{ij} \Delta \Phi_j)_f \right]^{t+\Delta t} \Delta t \\ + \sum \left[(G^{diff} \varepsilon_j \rho_j \Delta x_{ij})_f \right]^{t+\Delta t} \Delta t + [\rho_j x_{ij} q_j]^{t+\Delta t} \Delta t = 0 \end{aligned} \quad (52)$$

donde G^{conv} se conoce como el factor de forma del flujo por convección, λ_j es la movilidad de la fase j , y G^{diff} es el factor de forma del flujo por difusión.

La ecuación, incluyendo cada una de las fases (asfaltenos, crudo y agua), y despreciando el término de difusivo, se reescribe:

$$\frac{V_c}{\Delta t} \Delta t (N_i^{t+\Delta t} - N_i^t) + \sum \left[(G^{conv} \lambda_j \rho_j x_{ij} \Delta \Phi_j)_f \right]^{t+\Delta t} \Delta t + [\rho_j x_{ij} q_j]^{t+\Delta t} \Delta t = 0 \quad (53)$$

Donde N_i es el número de moles del componente i por unidad de volumen. En términos de saturación:

$$N_i = \phi(S_g \rho_g x_{ig} + S_o \rho_o x_{io} + S_a \rho_a x_{ia}) \quad (54)$$

La ecuación de restricción de volumen para todos los componentes:

$$\frac{N_g^{t+\Delta t}}{\rho_g^{t+\Delta t}} + \frac{N_o^{t+\Delta t}}{\rho_o^{t+\Delta t}} + \frac{N_a^{t+\Delta t}}{\rho_a^{t+\Delta t}} - \phi^{t+\Delta t} = 0 \quad (55)$$

Las ecuaciones 53, 54, y 55 constituyen el sistema de ecuaciones no lineales a solucionar simultáneamente para cada uno de los nodos del modelo.

Los mecanismos de depositación de asfaltenos se desarrollan a través del modelo presentado en el capítulo 3.

La nomenclatura utilizada para los componentes es Aceite “o”, gas “g” y asfalteno “a”, y para la fase líquida “L”, gaseosa “G”, sólida “S” y roca “R”.

El sistema de ecuaciones algebraicas, luego de la discretización de derivadas parciales es el siguiente:

Componente Aceite:

$$\frac{V_c}{\Delta t} (\varepsilon_L \rho_L x_{oL}) + \sum_{f=1}^n (\lambda_L \rho_L x_{oL} \Delta \Phi_L)_f - \rho_L x_{oL} q_L = 0 \quad (56)$$

Componente gas:

$$\begin{aligned} \frac{V_c}{\Delta t} (\varepsilon_L \rho_L x_{gL} + \varepsilon_G \rho_G x_{gG}) + \nabla \cdot (\lambda_L \rho_L x_{gL} \Delta \Phi_L + \lambda_G \rho_G x_{gG} \Delta \Phi_G) - \rho_L x_{gL} q_L - \rho_G x_{gG} q_G \\ = 0 \end{aligned} \quad (57)$$

Componente Asfalteno

$$\begin{aligned} \frac{V_c}{\Delta t} (\varepsilon_L \rho_L x_{aL} + \varepsilon_S \rho_S x_{aS}) + \nabla \cdot (\lambda_L \rho_L x_{aL} \Delta \Phi_L + \lambda_S \rho_S x_{aS} \Delta \Phi_S) - \rho_L x_{aL} q_L - \rho_S x_{aS} q_S \\ = -\dot{m}_{a,S \rightarrow R} \end{aligned} \quad (58)$$

$$\frac{V_c}{\Delta t} (\varepsilon_R \rho_R x_{aR}) = \dot{m}_{a,S \rightarrow R} \quad (59)$$

De acuerdo con el modelo de depositación:

$$\dot{m}_{a,S \rightarrow R} = \alpha C_A S_L \rho_R \phi \quad (60)$$

Tradicionalmente el costo computacional para resolver las ecuaciones de equilibrio termodinámico es muy alto, por esta razón en este trabajo se decide aplicar un modelo de solución conocido como *IMPEC iterativo*, en el cual se resuelven las ecuaciones de flujo y las ecuaciones de equilibrio termodinámico de forma separada, dentro de un mismo ciclo iterativo de newton.

Ver anexo 7 el Método newton Raphson

Para la solución de este modelo se utilizó el simulador desarrollado en la universidad nacional de Colombia en lenguaje Fortran para flujo radial en un sector well model. A continuación, diagrama de flujo de la simulación (Mozo, 2017). Ver anexo 8.

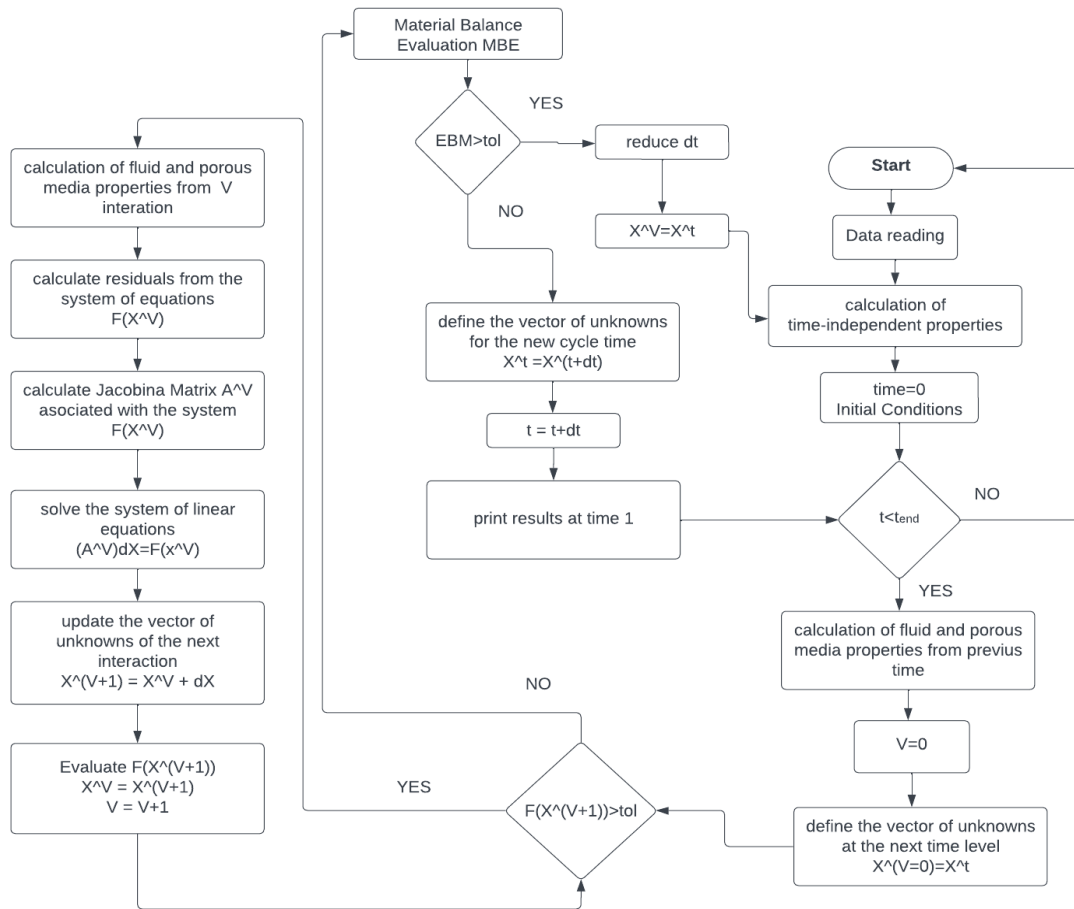


Figura 54. Diagrama de flujo simulación composicional

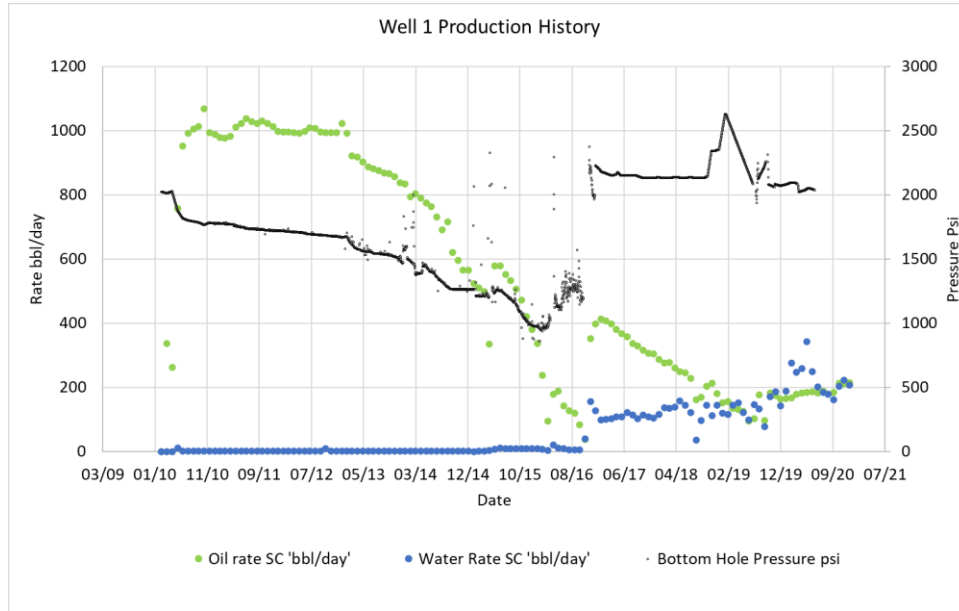
4.5 Caso de estudio

Se realizó una simulación numérica conceptual tipo black oil de un pozo productor colombiano con historia de producción afectada por daño de formación por precipitación de asfaltenos.

Pozo Estudio No. 1

Este pozo inicia su producción en marzo de 2010. Si bien su presión de fondo fluyente durante los 3 primeros años de producción se encontraba por debajo de la presión onset de precipitación de asfaltenos (2500 psi), siempre decreciendo desde 2000 a 1700 psi, la producción del pozo no se vio afectada y se mantuvo constante en aproximadamente 1000 bbl /día. Luego entre febrero y marzo de 2013 el pozo empezó a caer su producción hasta quedarse sin productividad hacia el año 2016. Se realizaron estimulaciones químicas e hidráulicas para recuperar el pozo, sin embargo, su producción no supero de 200 bbl/día en el año 2021.

Esta pérdida de productividad asociada a un daño de formación por precipitación de asfaltenos, correspondió a unos volúmenes de petróleo no producidos cercanos a 500000 barriles durante la historia de producción del pozo.



Durante los primeros 3 años de producción, con una presión en cara de pozo entre 2000 y 1700 psi, presión por debajo de la presión onset de asfaltenos, se plantea la hipótesis de que el tamaño de agregado de los asfaltenos fue menor que los diámetros de gargantas porales y no hubo obstrucción de flujo de fluidos e el medio poroso. Además, debido a la velocidad de flujo y la baja cantidad de asfaltenos precipitada, no se tuvo una cantidad de asfaltenos depositados que redujeran la porosidad y por ende la permeabilidad del sistema.

Por debajo de 1700 psi de presión de fondo fluyente, los mecanismos de daño de formación por precipitación de asfaltenos afectaron la productividad del pozo considerablemente.

Con la simulación del pozo estudio, se observa que, en marzo de 2023, la cara de la formación del pozo se encuentra en una presión por debajo de 2500 psi, donde ya las partículas de asfaltenos tienen un tamaño que afectan la productividad (Figura 55).

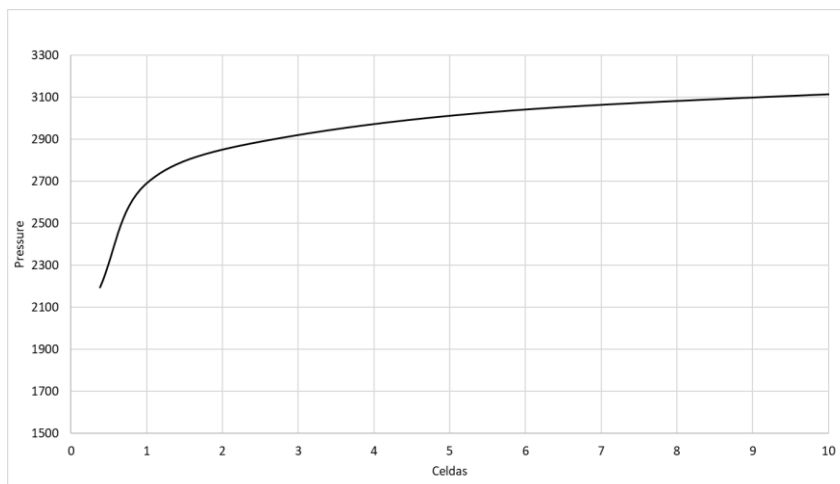


Figura 55. Presión de yacimiento pozo estudio

A esta condición, la cantidad de asfalteno se deposita en las paredes de las gargantas portales y reduce la porosidad, y posteriormente se afecta la movilidad de fluido en el medio poroso afectando la permeabilidad y ocasionando daño a la formación. La porosidad en la cara de la formación se reduce de 9% hasta 7%, lo que corresponde a reducción del 22% (Figura 56). Y la permeabilidad del sistema en la cara del pozo decrece un 54% desde 24 mD hasta valores de 11 mD (Figura 57). Este daño formación hace que la productividad del pozo se ve afectada por la precipitación y posterior depositación de asfaltenos en la formación.

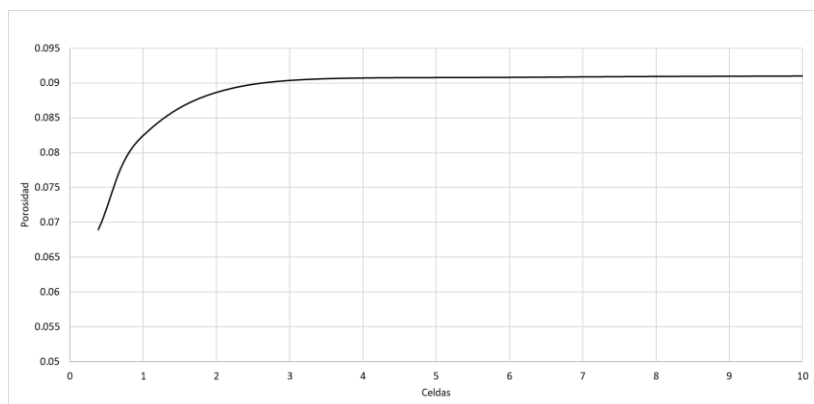


Figura 56. Porosidad de pozo estudio

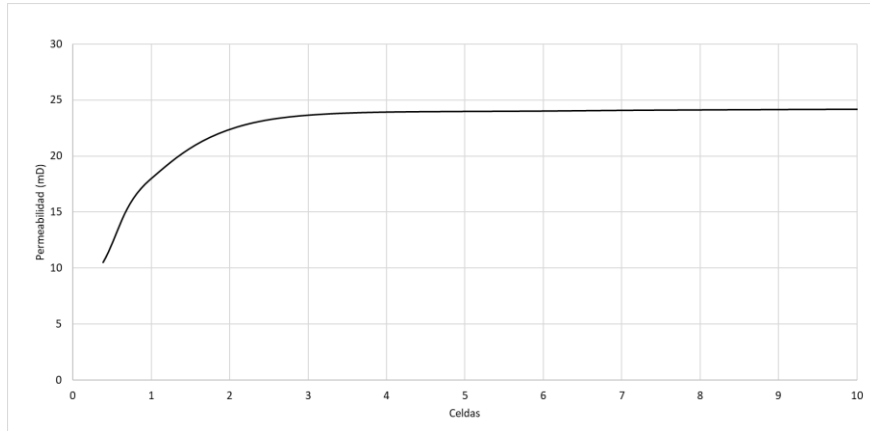


Figura 57. Permeabilidad de pozo estudio

En la Figura 58 se presenta el ajuste de producción del pozo estudio afectado por daño de formación por precipitación de asfaltenos en una simulación numérica de yacimientos usando el modelo de diagnóstico propuesto.

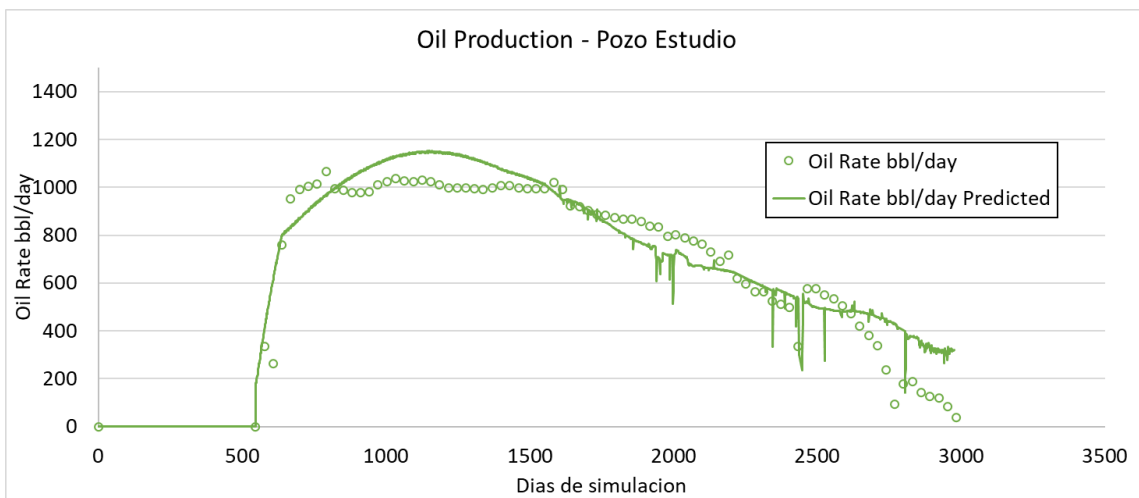


Figura 58. Predicción Producción pozo estudio mediante simulación numérica

5. Conclusiones y recomendaciones

5.1 Conclusiones

A continuación, se presentan las conclusiones de este trabajo doctoral:

Capitulo-1. Modelo termodinámico Avanzado de precipitación de Asfaltenos

En esta parte de la tesis se utilizó el modelamiento de datos mediante el método Monte Carlo y algoritmos de aprendizaje automático para predecir parámetros de entrada de ecuación de estado avanzada CPA EoS para la predicción de la presión onset de precipitación de Asfaltenos (AOP). A través de simulaciones de Monte Carlo (MC), se han identificado los rangos de parámetros de asociación que representan de manera precisa el AOP experimental para seis fluidos documentados en la literatura. Se generaron correlaciones para determinar los parámetros de asociación utilizando propiedades PVT del fluido, como contenido de asfaltenos, relación gas-petróleo y composición, entre otros. La metodología se validó con éxito utilizando un fluido vivo colombiano. Además, se han empleado herramientas computacionales que superan las limitaciones del método MC, aprovechando la computación en la nube y la programación paralela en consonancia con los avances recientes en el procesamiento computacional. Esto permitió el desarrollo de un modelo híbrido que combina modelamiento de datos y modelos termodinámicos avanzados, mejorando así las predicciones de fenómenos físicos complejos como la desestabilización y precipitación de asfaltenos. Los resultados obtenidos demuestran la utilidad de contar con modelos predictivos de AOP en situaciones donde no se dispone de muestras representativas del fondo de pozo para realizar pruebas experimentales.

Capítulo 2. Cinéticas de Agregación de Asfaltenos

Se presenta un protocolo experimental para estudiar las cinéticas de agregación de asfaltenos, a través un microscopio a alta presión (HPM) en una celda PVT a condiciones específicas de presión y temperatura. El análisis de la cinética de agregación de asfaltenos implica un extenso procesamiento y manipulación de fotogramas digitales para mejorar su calidad y extraer información relevante. Se capturaron 17,220 fotogramas en el tiempo durante las pruebas para un fluido colombiano realizadas con diferentes relaciones de volumen inyectado de n-pentano y condiciones de presión. El procesamiento de imágenes tuvo como objetivo utilizar algoritmos inteligentes para obtener datos significativos, como el número, tamaño y distribución de partículas asfálticas precipitadas. Se emplean diversas técnicas, incluyendo segmentación, filtrado gaussiano, mediano y bilateral, así como la identificación y eliminación de contornos no deseados generados durante la experimentación. La definición de contornos, la escala equivalente de píxeles a micrómetros y la identificación de áreas específicas contribuyen a una representación precisa de la cinética de agregación de asfaltenos.

Se concluye que el filtro gaussiano, con un tamaño de kernel entre 17 y 23, ofrece la mejor consistencia en la estimación de parámetros de imágenes en todos los experimentos. El procesamiento de imágenes revela la distribución de áreas de partículas de asfaltenos en cada uno de los cinco experimentos. En el primer experimento a 3000 psi, con un 20% v/v de inyección de n-pentano, los asfaltenos se mantienen estables, con áreas estimadas menores a $4 \mu\text{m}^2$. En el segundo experimento (40% v/v), se observa una cinética de agregación con partículas entre 5 y $120 \mu\text{m}^2$. Los experimentos 3 y 4 (50 y 60% v/v) muestran un crecimiento en el tamaño de los agregados de asfaltenos. En los experimentos 5 y 6, con reducción de presión a 2000 y 1000 psi, se observa un incremento en el tamaño promedio de las áreas de las partículas.

El número de partículas aumenta con el tiempo en todos los experimentos, siendo más significativo con la reducción de presión en los últimos dos. La cantidad másica de asfaltenos precipitados también aumenta a medida que se incrementa la relación de n-pentano y disminuye la presión. Esta metodología de procesamiento de imágenes proporciona información valiosa sobre la cinética de precipitación de asfaltenos, incluyendo la cantidad de partículas precipitadas, su distribución de tamaño y la cantidad másica de asfaltenos a diferentes condiciones.

Capítulo 3. Diagnóstico de daño de formación por precipitación de asfaltenos

La investigación en el campo de la deposición de asfaltenos en medios porosos se ha centrado en diversos modelos y enfoques experimentales. Desde la analogía con la deposición de partículas sólidas hasta modelos avanzados basados en simulación molecular, la comprensión de los mecanismos de daño de formación por asfaltenos es crucial para la industria del petróleo. Aunque los modelos actuales presentan desafíos en su complejidad y la necesidad de ajustes con datos experimentales, nuevas tecnologías, como micro modelos a alta presión, están emergiendo para abordar estas limitaciones. Este trabajo doctoral contribuye al campo al proponer una metodología integrada para el diagnóstico de daño de formación, simplificando modelos y considerando la cinética de agregación de asfaltenos.

El modelo de diagnóstico de depositación de asfaltenos desarrollado en este trabajo integra balances de masa, ecuaciones de flujo darciano en medios porosos, un modelo termodinámico avanzado de precipitación, cinéticas de agregación de asfaltenos y ecuaciones de reducción de porosidad y permeabilidad de la roca yacimiento. El modelo simplificado propuesto se enfoca en dos mecanismos: la depositación superficial de agregados de asfaltenos en el medio poroso y el taponamiento de gargantas de poro. Se introduce un parámetro fenomenológico para cada mecanismo, considerando la afinidad fluido-roca y la distribución de tamaños de agregados de asfaltenos. Esta propuesta simplificada busca reducir la complejidad de modelos anteriores y ajustar los parámetros de entrada de manera más eficiente.

El estudio de los mecanismos de depositación de asfaltenos en medios porosos demanda un enfoque multiescala. La representación del mecanismo de depositación superficial se realizó mediante simulaciones moleculares a escala mesoscópica. Estas simulaciones, basadas en la técnica SRD, modelan las colisiones y rotaciones estocásticas entre partículas, considerando la interacción asfalteno-asfalteno y asfalteno-roca. El modelado 2D de la depositación superficial revela que el parámetro α , relacionado con la cantidad de asfaltenos precipitados y el tamaño de los poros, depende del diámetro de las gargantas de poro. La variación de α en función del tamaño de poro indica la influencia directa de la geometría del medio poroso en la depositación superficial de asfaltenos.

El modelamiento a escala de poro proporciona una visión más realista de la estructura heterogénea de los poros, considerando distribuciones fractales y la conectividad entre poros. Utilizando el software Openpnm en Python, se diseña la estructura de la red de poros basada en datos experimentales de porosimetría por intrusión de mercurio. La simulación de la deposición de asfaltenos en este modelo 3D revela una reducción en el número de coordinación de los poros debido al taponamiento de gargantas por la precipitación de asfaltenos. El parámetro fenomenológico de taponamiento de poros se define como la relación entre el número de coordinación consecuencia de la pérdida de conectividad y el número de coordinación inicial del sistema.

Este enfoque de modelado multiescala, desde simulaciones a escala mesoscópica y modelamiento a escala de poro, proporciona una metodología integral para comprender y estimar los efectos de la depositación de asfaltenos en la permeabilidad y conectividad de los medios porosos.

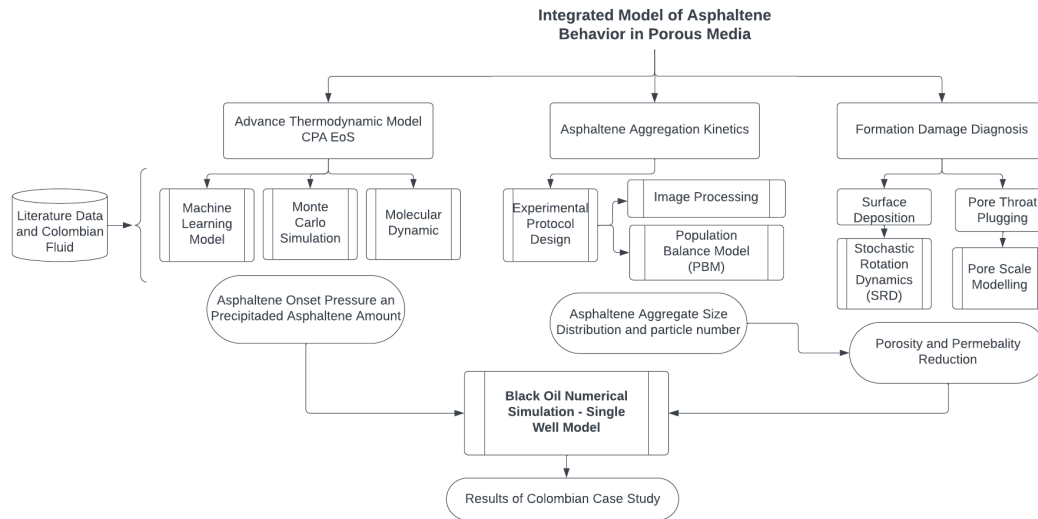
Capítulo 4. Caso de Estudio de precipitación de asfaltenos

La integración de técnicas de caracterización avanzada, como la petroleómica, ha permitido la construcción de modelos computacionales de dinámica molecular (DM) para entender a nivel molecular el comportamiento de los fluidos petrolíferos. Las estructuras propuestas para describir los asfaltenos mediante la aproximación multi-estructural,, resinas, aromáticos y saturados se correlacionan adecuadamente con los resultados experimentales, evidenciando la capacidad del modelo para capturar las complejidades composicionales de los crudos.

La aplicación de la ecuación de estado CPA, basada en los parámetros de interacción obtenidos por DM, muestra una precisión notable en la predicción de la presión onset de precipitación de asfaltenos (AOP) y la cantidad de asfalteno precipitado. Este enfoque ofrece una herramienta robusta para comprender y predecir el comportamiento de asfaltenos a condiciones de yacimiento.

Finalmente se desarrolla una simulación conceptual de tipo black oil, del flujo simultáneo de tres fases (líquido, gas y sólidos orgánicos) y tres componentes (gas, aceite y asfalteno), para integración de los diferentes módulos generados en este trabajo para predecir el daño de formación por precipitación de asfaltenos de un pozo productor como caso de estudio.

En seguida, un mapa conceptual con la metodología desarrollada en este trabajo:



5.2 Recomendaciones

A continuación, se presentan las recomendaciones de este trabajo doctoral:

Capitulo-1. Modelo termodinámico Avanzado de precipitación de Asfaltenos

La metodología usando simulaciones Monte Carlo mostraron que los parámetros de asociación de la ecuación de estado CPA se correlacionaban en datos que forman plan de solución único para cada uno de los 6 fluidos estudiados. Y a través de un modelo de Machine Learning fue posible estimar de forma adecuada la media de los parámetros de asociación a partir de datos macroscópicos de propiedades físicas del fluido y tener buena predicción de la AOP.

En futuros trabajos, se puede incluir más información experimental de fluidos con mediciones experimentales para robustecer los modelos de machine learning y generalizar más la metodología desarrollada. Además, con mas conjuntos de datos de fluidos, se puede generar con las simulaciones MC más planos de parámetros asociativos único por fluido y buscar una correlación entre ellos que permita obtener los mejores datos input para predicción de AOP a través de ecuación de estado CPA, cuando no se tengan datos experimentales representativos.

Capítulo 2. Cinéticas de precipitación de Asfaltenos

El procesamiento de imágenes es una metodología que permite los análisis detallados del conjunto de miles de fotogramas capturados por un microscopio de alta presiones en una medición de la cinética de precipitación de asfaltenos de un crudo vivo en una celda PVT.

En futuros trabajos se recomienda incluir otros conjuntos de datos de otros fluidos para procesamiento de imágenes, con el objetivo de generalizar una metodología de análisis que permita la automatización del análisis de resultados.

Se recomienda también el ajuste de modelos balance de población de partículas a las distribuciones de tamaños generadas con la adición de agentes precipitantes y cambios de presión y temperatura, que permitan predecir el incremento del tamaño de los agregados y la cantidad de los mismo. Esto pudiera reducir el número de experimentos necesarios, teniendo en cuenta el limitado volumen de muestras de fondo representativos para estos análisis.

Capítulo 3. Diagnóstico de daño de formación por precipitación de asfaltenos

En futuros estudios se podría generar tomografías a muestras de roca representativa para generar una estructura poral exacta, y de esta manera tener un mayor detalle en el modelamiento a escala de poro.

También a través de esta representación del medio porosos, se podría generar micro modelos y generar pruebas experimentales que simulen el fenómeno de precipitación a altas presiones.

Capítulo 4. Caso de Estudio de precipitación de asfaltenos

El modelo numérico conceptual tipo black oil desarrollado representa el flujo de fluidos y el mecanismo de daño de formación por precipitación de asfaltenos. Sin embargo, en un futuro estudio se recomienda realiza una simulación numérica full composicional con el acople de la ecuación de estad CPA para darle una mayor confiabilidad a los resultados predichos.

Anexo 1: Algoritmo CPA

Se contó con el algoritmo de la ecuación de estado propiedad de Ecopetrol S.A. Las características principales del Software son las siguientes:

- Código en Fortran 90
- Archivos de Entrada y Salida en formato texto
- Auto-asociación entre moléculas de asfaltenos
- Asociación cruzada entre los asfaltenos y el “componente pesado” (R, heavy component, etc)
- Número de sitios de asociación: Igual para asfaltenos y Componentes Pesado = 4
- Tipo de Asociación: A
- Precipitación de asfaltenos modelado como un equilibrio LL (Una fase (L), dos fases (LL), tres fases (LLV)).
- El software realiza análisis de estabilidad de una y dos fases, y cálculos flash de dos y tres fases
- INO calcula directamente la envolvente de precipitación

Los archivos de entrada y salida tienen las siguientes propiedades:

1. Input File:

- Número de Componentes
- Número de Condiciones (T, P)
- Número de Alimentaciones
- Número Máximo de Iteraciones
- Tolerancia
- Temperatura (K)

- Presión (bar)
- Composición de la Alimentación

2. Intermediate File

- T_c (K)
- P_c (bar)
- W
- M_w (g/mol)
- Nombre del Componente
- Volumen de Asociación Correspondiente a cada temperatura y presión
- Energía de Auto-asociación de moléculas de asfaltenos
- Energía de asociación cruzada entre las moléculas de asfaltenos y componentes pesados

3. Output File

- Número de Composición
- Temperatura y Presión
- Número de Fases de la Mezcla
- Fracción molar de todos los componentes en la alimentación y las fases
- Fracción molar de las fases
- Fracción Volumétrica de las fases
- Factor de compresibilidad de las fases
- Peso molecular de las fases
- Densidad másica de las fases
- Densidad molar de las fases
- Fracción en pesos de asfaltenos en las fases

A continuación, se presenta en esquema que contine un flujo de algoritmo de ecuación CPA.

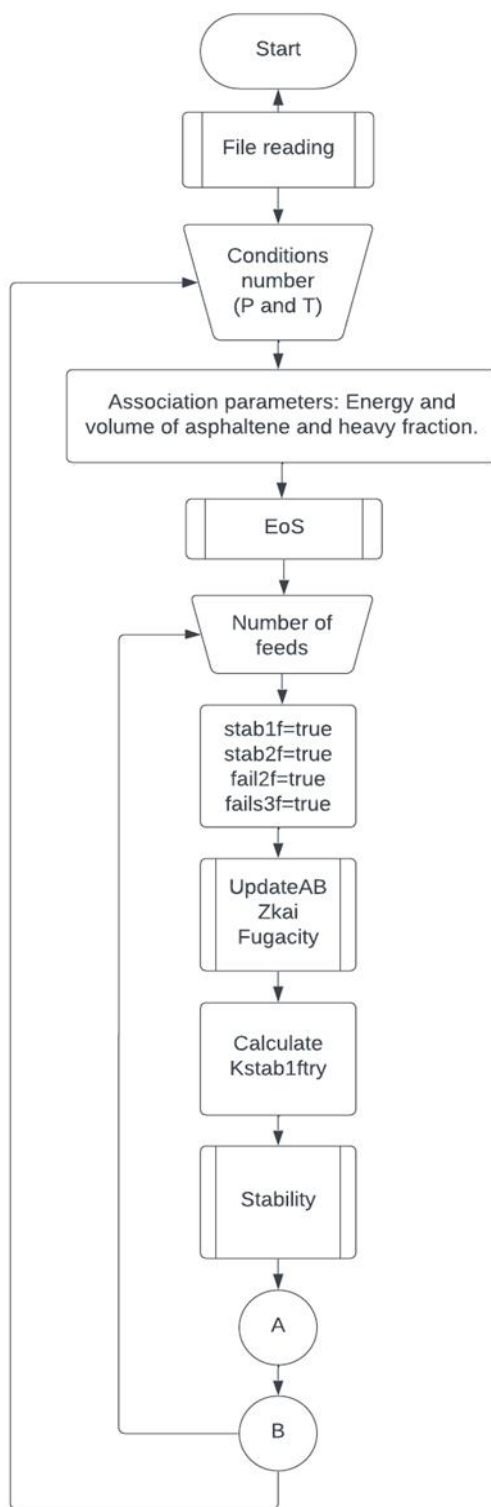


Figura 59. Esquema 1 de flujo de Ecuación CPA

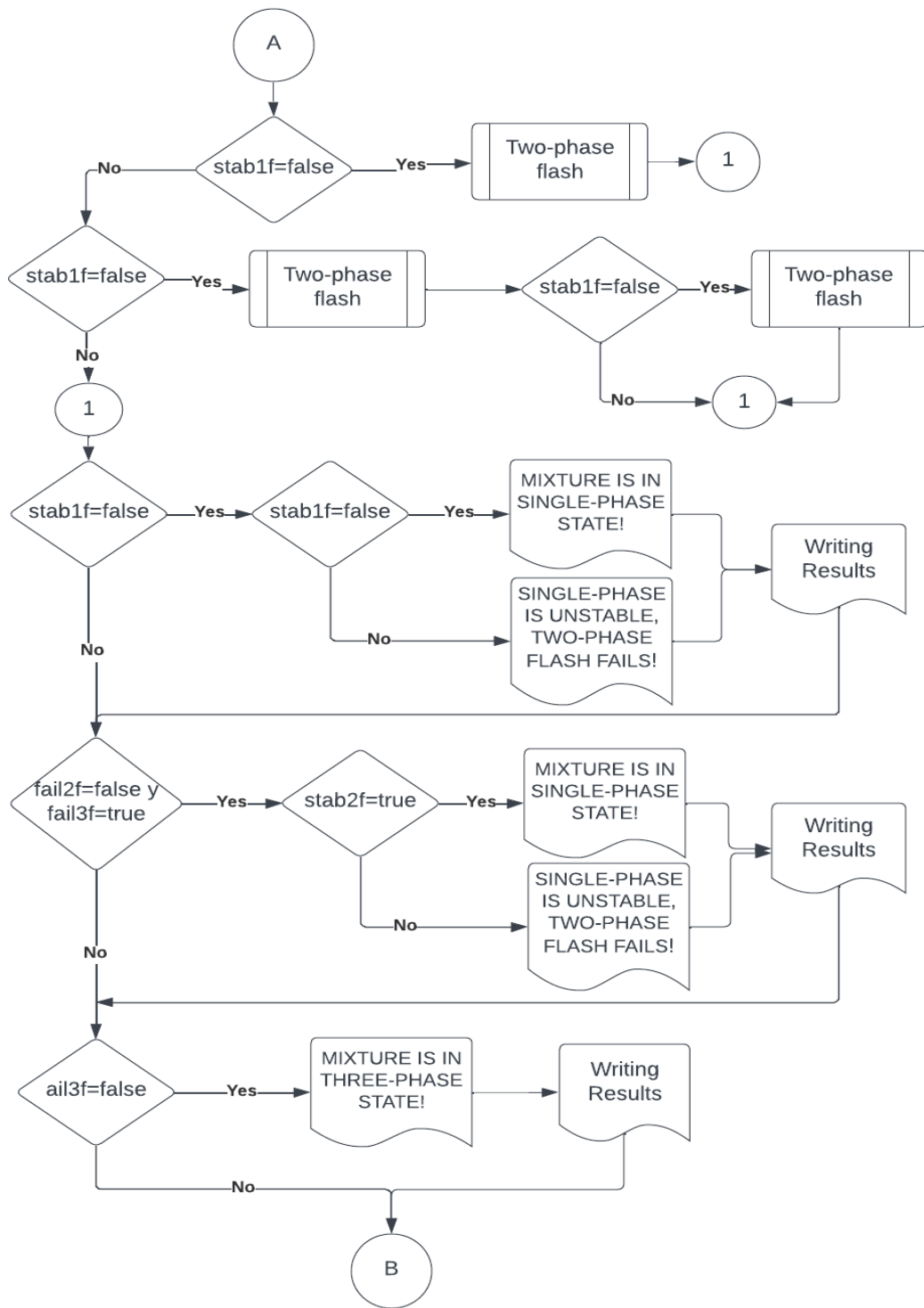


Figura 60. Esquema 2 de flujo de ecuación CPA

Anexo 2: Algoritmo Monte Carlo y Modelos Machine Learning

A continuación, resumen código de inicialización de corridas Montecarlo, dentro de la subrutina de estabilidad de fases del algoritmo CPA en lenguaje Fortran:

```

subroutine stability

allocate(AOP(Nt))
do itt=1,Nt
  AOP(itt) = 0
enddo
do it_aop=1,INT(Nt * Np * Nkapa * Neps * Na * Nb )
  RESULTS_AOP(it_aop) = 0
  RESULTS_P(it_aop) = 0
enddo

! -----
! -----Monte Carlo Integration Loops -----
! -----
! -----

CALL CPU_TIME( time_begin )

Kapa_val = MIN_KAPA
do itkapa=1,Nkapa
  Eps_val = MIN_EPS
  do iteps=1,Neps
    A_val = MIN_A
    do ita=1,Na
      B_val = MIN_B
      do itb=1,Nb

        ! do ifeed=1,Nfeed

        ! CPA Solution
        B_val = MIN_B + (itb-1)*deltaB
      end do
      A_val = A_val + deltaA
    enddo
    Eps_val = Eps_val + deltaEps
  enddo
enddo

```



```

    enddo
    Kapa_val      = Kapa_val + deltaKapa
Enddo

```

El procesamiento de los datos se realizó en lenguaje Python. A continuación resumen de código.

```

def process_data_complete():
    G = globals()
    source, destiny = "cpa_mc/data/raw/complete/"

    loop = tqdm(total=len(file_name), position=0, leave=True)
    fluid_filenames = sorted(list(set(file_fluid)))

    for i in fluid_filenames:
        G[f"{i}"] = pd.DataFrame(columns=['Temperature', 'Pressure',
        'Kapa', 'Eps', 'A', 'B', 'Fluid'])

        all_data = pd.DataFrame(columns=['Temperature', 'Pressure', 'Kapa',
        'Eps', 'A', 'B', 'Fluid'])

        exp_data =
pd.read_csv("/home/cdguerrero/projects/cpa_mc/data/experimental_data.csv",
sep=';', decimal=',')

        for file, name, fluid, temp in zip(file_list, file_name, file_fluid,
file_temp):
            G[f"{name}"] = pd.read_csv(source + f"{file}", header=12, sep=',')
            G[f"{name}"].drop(G[f"{name}"][G[f"{name}"]['AOP'] == 0].index,
inplace=True)
            G[f"{name}"].drop(['AOP'], axis=1, inplace=True)
            G[f"{name}"]['Fluid'] = str(fluid)
            # ... (rest of the processing)

            #...
            for i in G[f"{name}"].index:
                if (G[f"{name}"]['Pressure'][i] >= cond_press.values -
error_margen) & (G[f"{name}"]['Pressure'][i] <= cond_press.values +
error_margen):
                    G[f"{name}"]['Bubble_point'][i] = exp_data[cond_fluid &
cond_temp]['Bubble_point'].values
                    G[f"{name}"]['GOR'][i] = exp_data[cond_fluid &
cond_temp]['GOR'].values

```

```

        G[f"{name}"]['API'][i] = exp_data[cond_fluid &
cond_temp]['API'].values
        #...

if __name__=='__main__':
    process_data_complete()

```

Los modelos de Machine Learning fueron desarrollados en lenguaje Python. A continuación resumen de estos códigos:

Modelo de regresión lineal para predecir Eps

```

# Definir X y Y para el modelo de Eps
setup =['Kapa', 'Temperature', 'Bubble_point', 'CrossInteraction']
df_ = data.dropna(subset=setup,axis=0).drop_duplicates()
X = df_[setup]
y = df_['Eps']

# Separar en train y test
X_train, X_test, y_train, y_test = train_test_split(X, y, test_size=0.3,
random_state=42)

# Modelo de Eps
model_eps = sm.OLS(y_train, X_train).fit()
print(model_eps.summary())

# Modelo de Eps con scikit-learn
model_eps = LinearRegression(fit_intercept=False).fit(X, y)

# Resultados
Print...

```

Modelo de regresión lineal para predecir CrossInteraction

```

# agrupar por fluido y temperatura
df_eii =
data.groupby(['Fluid', 'Temperature', 'GOR', 'C02', 'C7+', 'Asphaltenes',,])['Cro
ssInteraction'].describe().iloc[:,1:].reset_index()

# definir X y Y
X = df_eii[df_eii.columns[1:-7]]

```

```
y = df_eii[['min', 'mean', 'max']]

# Separar en train y test
X_train, X_test, y_train, y_test = train_test_split(X, y, test_size=0.25,
random_state=42)

# Modelo de eii min, mean y max
model_m_eii = LinearRegression().fit(X, y)

# Resultados
Print...
```

Anexo 3: Algoritmo Procesamiento de Imágenes

El algoritmo se realizó en lenguaje Python.

Entrada:

- Ruta de la imagen
- Parámetros opcionales para el procesamiento

Preprocesamiento:

- Carga la imagen.
- Opción de elegir un canal específico.
- Opción de eliminar texto.

Desenfoco de Imagen

- Desenfoco Gaussiano
- Desenfoco Mediano
- Desenfoco Bilateral

Contornos

- Encuentra contornos en la imagen binaria.
- Filtra contornos basados en área máxima.
- Retorna información sobre áreas y perímetros.

Área y perímetro de los agregados de asfaltenos:

- Convierten áreas y perímetros de píxeles a micrómetros.
- Itera sobre un conjunto de imágenes.

- Aplica las funciones anteriores en un pipeline.
- Almacena resultados en un DataFrame y guarda archivos CSV.

Las funciones utilizadas en el procesamiento fueron las siguientes:

load_and_preprocessing_image carga una imagen desde una ruta dada y realiza diversas transformaciones, incluyendo la opción de elegir un canal específico y eliminar texto.

gaussian_blur, median_blur y Bilateral_blur aplican un desenfoque gaussiano a una imagen dada.

binarization_and_thresholding convierte una imagen en escala de grises en una imagen binaria mediante umbralización.

find_contours encuentra los contornos en una imagen binaria, filtra aquellos que exceden un área máxima y retorna información sobre áreas y perímetros.

area_px_to_um y perimeter_px_to_um convierten áreas y perímetros de píxeles a unidades de micrómetros, respectivamente.

full_pipeline ejecuta un pipeline completo de procesamiento de imágenes, aplicando las funciones anteriores a un conjunto de imágenes en un directorio dado. Los resultados se almacenan en un DataFrame y se guardan en archivos CSV.

```
#Definir Enumeración para Filtro
class FilterType(Enum):
    MEDIAN = 1
    GAUSSIAN = 2
    BILATERAL = 3

#Función para Cargar y Preprocesar Imagen
[19:42] Cristiam David Cundar Paredes
def load_and_preprocessing_image(image_path, choose_channel=None,
remove_text=False):
    print(f"Loading image: {image_path}", end=" ")
    img = cv2.imread(image_path)
    copy_img = img.copy()
    print("Image loaded, waiting transformation", end=" ")
```

```
if choose_channel is not None:
    img = img[:, :, choose_channel]
else:
    print("Transforming image", end=", ")
    img = cv2.cvtColor(img, cv2.COLOR_BGR2GRAY)

if remove_text:
    median_color = np.median(img[0:120, 0:500])
    print(f"median color: {median_color}", end=",")
    img[0:120, 0:500] = median_color

print("\r\b")
return img, copy_img

#Función para Aplicar Desenfoque Gaussiano
def gaussian_blur(img, ksize, sigmaX=1, sigmaY=1):
    gauss = cv2.GaussianBlur(img, ksize, sigmaX=sigmaX, sigmaY=sigmaY)
    return gauss

#Función para Binarización y Umbralización
def binarization_and_thresholding(gray_scale_image, min_th=127,
max_th=255):
    th, im_th = cv2.threshold(gray_scale_image, min_th, max_th,
cv2.THRESH_BINARY)
    return im_th

#Función para Encontrar Contornos
def find_contours(binary_image, original_image, maximum_accepted_area=240):
    contours, hierarchy = cv2.findContours(binary_image, 1,
cv2.CHAIN_APPROX_NONE)
    areas = []
    perimeters = []
    filtered_contours = []

    for i, cnt in enumerate(contours):
        M = cv2.moments(cnt)
        if M['m00'] != 0.0:
            x1 = int(M['m10'] / M['m00'])
            y1 = int(M['m01'] / M['m00'])
            hull = cv2.convexHull(cnt)
            area = cv2.contourArea(hull)
```

```

        if area < maximum_accepted_area and area > 2.0:
            filtered_contours.append(hull)
            areas.append(area)

        perimeter = cv2.arcLength(cnt, True)
        perimeter = round(perimeter, 4)
        perimeters.append(perimeter)

        print(f'Area of contour {i + 1}:', area, end="\r")
        print(f'Perimeter of contour {i + 1}:', perimeter, end="\r")

    annotated_image = cv2.drawContours(original_image, filtered_contours, -1,
(0, 255, 0), 2)
    return areas, perimeters, annotated_image

#Función para Convertir Áreas de Píxeles a  $\mu\text{m}^2$ 
def area_px_to_um(square_pixels, square_px_to_square_um=0.4444444444):
    return np.array(square_pixels) * square_px_to_square_um

#Función para Convertir Perímetros de Píxeles a  $\mu\text{m}$ 
def perimeter_px_to_um(pixels, px_to_square_um=0.6666666666):
    return np.array(pixels) * px_to_square_um

#Función Principal del Pipeline
def full_pipeline(dir_path, results_path, experiment_name, max_area=300,
skips=0, max_img_processing=None, filter=FilterType.MEDIAN, time_out=60):
    images = glob(os.path.join(dir_path, '*.BMP'))
    columns = ["id_img", "count", "area(px2)", "perimeter(px)",
"area(um2)", "perimeter(um)", "filter", "Experiment_name"]
    df_results = pd.DataFrame(data=[], columns=columns)
    error_filename = os.path.join(results_path,
f"errors_processing_{filter}.txt")
    total_img = len(images)
    print(f"Total images: {total_img}")

    target_images = os.path.join(results_path, f"annotated

```

Anexo 4: Algoritmo Balance de población de partículas

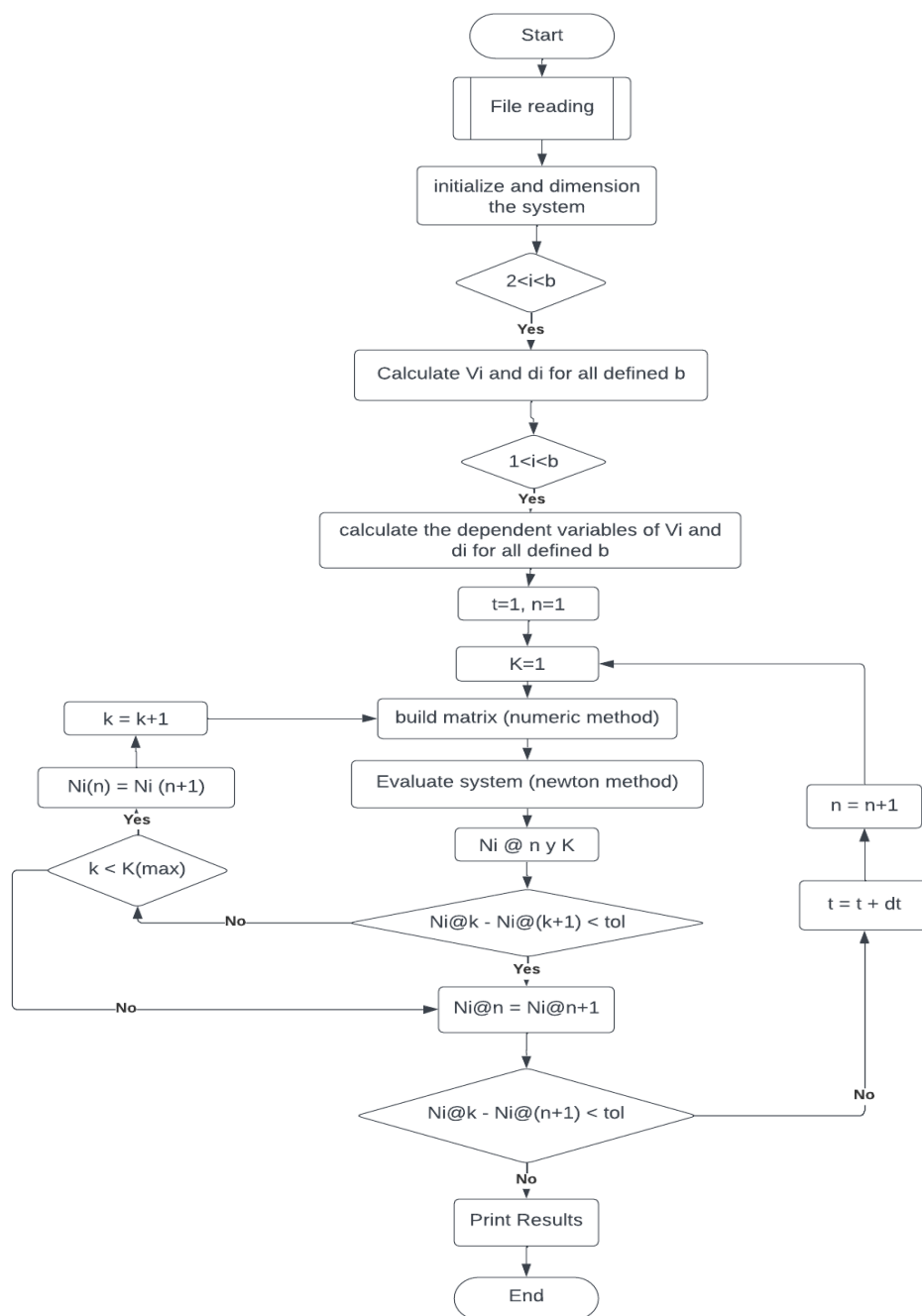


Figura 61. Esquema de flujo de trabajo de modelo de balance de población de partículas

Este algoritmo se resuelve mediante una ecuación diferencial ordinaria para modelar la dinámica de agregación y fragmentación de partículas en un sistema.

Carga de Datos Iniciales:

- Se definen variables globales y se cargan datos iniciales desde archivos
- Se establecen variables globales como número de partículas, diámetros promedio iniciales), volúmenes normalizados, número de ecuaciones e intervalo de tiempo.

Inicialización de Parámetros:

- Inicialización de matrices y parámetros como beta, Gamma, B, alpha, G, y demás parámetros

Cálculo de Parámetros de Fragmentación:

- Se calcula la porosidad de los agregados, la tasa de fragmentación por cizallamiento, y se establece la eficiencia de colisión (alpha).

Bucle para Fragmentación:

- Se utiliza un bucle para calcular la tasa de fragmentación (B) y la frecuencia de colisión (beta y Gamma) para cada ecuación.

Resolución de la Ecuación Diferencial Ordinaria (ODE):

- Se resuelve la ODE usando el método ode15s para obtener la evolución temporal del número de partículas (N) en función del tiempo

Visualización de Resultados:

- Se genera una serie de gráficos que muestran la evolución de las partículas en diferentes momentos del tiempo.

Anexo 5: Flujo de trabajo software LAMPS simulación escala mesoscópica

Se realizó las simulaciones utilizando el software LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) para modelar un sistema de partículas bidimensional.

Configuración Inicial:

- Se establece la dimensión 2D y condiciones de contorno periódicas.
- Se definen partículas grandes usando el modelo de esferas (atom_style sphere).
- Se carga la configuración inicial desde el archivo data.srd.
- Se aplica un potencial de Lennard-Jones entre partículas grandes.

Equilibrio y Preparación:

- Se replica el sistema para crear múltiples filas de partículas grandes.
- Velocidades iniciales son asignadas a las partículas grandes.
- Se define la interacción entre partículas grandes utilizando el potencial de Lennard-Jones con corte (lj/cut).

Adición de Partículas Pequeñas:

- Se añaden partículas pequeñas entre las partículas grandes.
- Las partículas pequeñas se crean en una región específica y se les asignan propiedades como masa, diámetro y velocidad inicial.

Simulación SRD (Stochastic Rotation Dynamics):

- Configuración del método SRD para simular la dinámica de partículas pequeñas.
- Se establece una barrera superior (wall) para evitar que las partículas pequeñas salgan del sistema.
- Se configuran interacciones entre partículas grandes y pequeñas.

Poiseuille Flow:

Se simula un flujo de Poiseuille aplicando fuerzas en direcciones opuestas a las partículas en la región superior e inferior del sistema.

Se establecen condiciones de reflexión en la pared inferior para las partículas pequeñas.

Diagnósticos y Salida:

- Cálculos termodinámicos como temperatura, energía potencial, y presión.
- Almacenamiento de datos durante la simulación en archivos de salida como dump, restart.
- Uso de la orden thermo_modify para personalizar la salida termodinámica

Ejecución:

- La simulación se ejecuta por 300,000 pasos de tiempo.

```
1 # 2d SRD test: big + small particles
2
3 units lj
4 atom_style sphere
5 atom_modify first big
6 dimension 2
7 boundary p f p
8
9 # create big particles with sigma 1.0
10 #lattice sq 0.4
11 #region box block 0 10 0 10 -0.5 0.5
12 #create_box 2 box
13 #create_atoms 1 region box
14 #set type 1 mass 1.0
15 #set type 1 diameter 1.0
16
17 read_data data.srd
18
19 # equilibrate big particles
20 pair_style lj/cut 2.5
21 pair_coeff 1 1 1.0 1.0
22 pair_coeff 2 2 0.0 1.0 0.0
```

```
23 pair_coeff 1 2 0.0 1.0 0.0
24
25 #replicate 7 1 1
26
27 group big type 1
28 #velocity big create 1.44 87287 loop geom
29
30
31 neighbor 0.3 bin
32 neigh_modify delay 0 every 1 check yes
33 #reset_atom_ids
34 write_data data.srd-r
35
36 #fix 1 big nve
37 #fix 2 all enforce2d
38
39
40 #run 1
41
42 #unfix 1
43 #unfix 2
44
45 # add small particles as hi density lattice
46
47 #lattice sq 0.4
48 #region plane block 0 10 0 10 -0.001 0.001
49 #lattice sq 85.0
50 #create_atoms 2 region plane
51 #set type 2 mass 0.01
52 #set type 2 diameter 0.81
53
54 group small type 2
55
56 #velocity all create 1.0 4928459 rot yes dist gaussian
57
58 # delete overlaps
59 # must set 1-2 cutoff to non-zero value
60
61 #pair_style lj/cut 2.5
62 #pair_coeff 1 1 1.0 1.0
63 #pair_coeff 2 2 0.0 1.0 0.0
64 #pair_coeff 1 2 0.0 1.0 0.5
65
66 # SRD run
67 #minimize 1.0e-4 1.0e-6 100 1000
68 reset_timestep 0
```

```
69
70 neighbor 0.3 bin
71 neigh_modify delay 0 every 1 check yes
72
73 comm_modify mode multi group big vel yes
74 neigh_modify include big
75
76 # no pairwise interactions with small particles
77
78 pair_style lj/cut 2.5
79 pair_coeff 1 1 1.0 1.0
80 pair_coeff 2 2 0.0 1.0 0.0
81 pair_coeff 1 2 0.0 1.0 0.0
82
83 # use fix SRD to push small particles out from inside big ones
84
85 timestep 0.001
86
87 fix 1 big nve
88 fix 2 small srd 10 big 1.0 0.15 49894 radius 0.70 search 0.2
collision noslip inside ignore overlap yes
89 fix wall1 small wall/reflect ylo EDGE yhi EDGE units box
90 #fix wall2 big wall/reflect yhi EDGE units box
91 #fix y2walls big wall/srd ylo EDGE yhi EDGE units box
92 fix y1wall big wall/lj1043 ylo EDGE 1.0 1.0 8.0 units box
93 fix y2wall big wall/lj1043 yhi EDGE 1.0 1.0 8.0 units box
94 fix 3 all enforce2d
95
96
97 # define groups
98 #region 1 block INF INF INF 5.0 INF INF
99 #group lower region 1
100 #region 2 block INF INF 8.0 INF INF INF
101 #group upper region 2
102 #group boundary union lower upper
103 #group flow subtract all boundary
104
105 #set group lower type 2
106 #set group upper type 3
107
108 # Poiseuille flow
109 #velocity boundary set 0.0 0.0 0.0
110 #fix 3 lower setforce 0.0 0.0 0.0
111 #fix 4 upper setforce 0.0 NULL 0.0
112 #fix 5 upper aveforce 0.0 -1.0 0.0
113 fix 6 all addforce 1e-2 0.0 0.0
114 fix 7 all enforce2d
```

```
115
116 # diagnostics
117 compute tbig big temp
118 variable pebig equal pe*atoms/count(big)
119 variable ebig equal etotal*atoms/count(big)
120 thermo_style custom step temp f_2[7] etotal v_pebig v_ebig press &
121 f_2[1] f_2[2] f_2[3] f_2[4] f_2[5] &
122 f_2[6] f_2[8] f_2[9] f_2[10]
123
124 thermo_modify temp tbig
125 thermo 500
126
127 dump 1 all atom 250 dump.srd.mixture
128 restart 500000 restart.srd-ar3
129
130 #dump 2 all image 250 image.*.jpg type type zoom 1.6
131 #dump_modify 2 pad 4 adiam 1 1 adiam 2 0.2
132
133 #dump 3 all movie 250 movie.mpg type type zoom 1.6
134 #dump_modify 3 pad 4 adiam 1 1 adiam 2 0.2
135
136 run 300000
137
138 write_data data.srd-final
```

Anexo 6: Código de simulación a escala de poro

Configuración Inicial:

- Importar bibliotecas necesarias (matplotlib, openpnm, etc.).
- Crear una red de poros y gargantas (pn) utilizando `op.network.Cubic`.
- Agregar un modelo de geometría a la red (geo) usando `op.geometry.StickAndBall`.
- Crear una fase en la red (agua) usando `op.phases.Water`.

Configuración de Modelos y Propiedades:

- Configurar propiedades de poros y gargantas en la red (pn).
- Ajustar la geometría de la red según ciertos umbrales de tamaño.

Simulación de Flujo:

- Configurar un modelo de flujo de Stokes (flow) utilizando la fase de agua.
- Establecer condiciones de contorno (inlet y outlet) y ejecutar la simulación de flujo.
- Cálculo de Conductancia Hidráulica:
- Calcular la conductancia hidráulica (K) basada en la tasa de flujo, área y longitud de la red.

Simulación de Drenaje:

- Configurar un modelo de drenaje (mip) utilizando la fase de Mercurio.
- Establecer condiciones de contorno en los poros de la superficie.
- Ejecutar la simulación de drenaje y obtener la curva de presión de entrada (pc_sim).

Comparación con Datos Experimentales:

- Visualizar la curva de presión de entrada simulada junto con los datos experimentales.
- Ajuste y Nueva Simulación:

- Realizar ajustes en la red y modelos.
- Ejecutar una nueva simulación de drenaje.
- Comparar los resultados con los datos experimentales.

Visualización Adicional:

- Realizar ajustes y simulaciones adicionales, mostrando los resultados mediante gráficos y histogramas.
- Conclusiones:
- Analizar y sacar conclusiones basadas en los resultados obtenidos de las simulaciones.

Código de visualización y configuración inicial:

Inicializar y visualizar datos, además de configurar una red tridimensional con poros cúbicos y modelos de esferas y cilindros. También se establece una semilla aleatoria y se utiliza la distribución Weibull para generar diámetros de poros.

```
import matplotlib.pyplot as plt
import openpnm as op
import numpy as np
import scipy.stats as spst

# Configuración de subgráficos para visualización
fig, ax = plt.subplots()

# Visualización de datos para tres conjuntos de datos diferentes
ax.semilogx(2 * df1['R'] * 1e6, df1['S_Hg'], 'b.', label='Sample_1')
ax.semilogx(2 * df2['R'] * 1e6, df2['S_Hg'], 'g.', label='Sample_2')
ax.semilogx(2 * df3['R'] * 1e6, df3['S_Hg'], 'r.', label='Sample_3')

# Configuración de etiquetas y leyenda
ax.set_xlabel('Pore Throat Diameter [um]')
ax.set_ylabel('S_Hg')
legend = ax.legend(loc='lower left', shadow=True)
```



```

# Configuración de la red inicial en 3D con poros cúbicos y modelos de
esferas y cilindros
pn = op.network.Cubic(shape=[30, 30, 30], spacing=30e-6)
pn.add_model_collection(op.models.collections.geometry.spheres_and_cylinders)
pn.regenerate_models()
print(pn)

# Configuración de semilla aleatoria y distribución Weibull para diámetros
de poros
np.random.seed(0)
pn['pore.seed'] = np.random.rand(pn.Np)
dst = spst.weibull_min(c=2, loc=1e-7, scale=23e-6)
pn['pore.diameter'] = dst.rvs(pn.Np)

# Configuración de modelos adicionales y regeneración de la red
f = op.models.geometry.pore_seed.random
pn.add_model(propname='pore.seed', model=f, num_range=[0.0, 0.98])
pn.add_model(propname='pore.diameter',
model=op.models.geometry.pore_size.generic_distribution, func=dst,
seeds='pore.seed')
pn.regenerate_models()

```

Código de Simulación y Resultados:

Configura modelos adicionales para propiedades de poros y gargantas, crea una fase de Mercurio y realiza una simulación de drenaje. Los resultados de la simulación se comparan con datos experimentales en un gráfico semilogarítmico.

```

# Configuración adicional de modelos y simulación de drenaje
pn.add_model(propname='throat.diameter_1',
model=op.models.misc.from_neighbor_pores, prop='pore.diameter', mode='min')
pn.add_model(propname='throat.seed',
model=op.models.misc.from_neighbor_pores, prop='pore.seed', mode='min')
pn.add_model(propname='throat.diameter_2',
model=op.models.geometry.throat_size.generic_distribution, func=dst)
pn.add_model(propname='throat.diameter', model=op.models.misc.scaled,
prop='throat.diameter_2', factor=0.6)

# Configuración de modelos adicionales para propiedades de poros y
gargantas
pn.add_model(propname='pore.volume',
model=op.models.geometry.pore_volume.sphere)

```

```

pn.add_model(propname='throat.length',
model=op.models.geometry.throat_length.spheres_and_cylinders)
pn.add_model(propname='throat.total_volume',
model=op.models.geometry.throat_volume.cylinder)
pn.add_model(propname='throat.lens_volume',
model=op.models.geometry.throat_volume.lens)
pn.add_model(propname='throat.volume', model=op.models.misc.difference,
props=['throat.total_volume', 'throat.lens_volume'])

# Creación de la fase de Mercurio y configuración de modelos asociados
hg = op.phase.Mercury(network=pn)
hg.add_model(propname='throat.entry_pressure',
model=op.models.physics.capillary_pressure.washburn)
hg.regenerate_models()

# Configuración y ejecución del algoritmo de drenaje
mip = op.algorithms.Drainage(network=pn, phase=hg)
mip.set_inlet_BC(pores=pn.pores('surface'))
mip.run()
pc_sim = mip.pc_curve()

# Visualización de resultados de simulación junto con datos experimentales
fig, ax = plt.subplots()
ax.semilogx(*pc_sim, 'b-', label='simulation')
ax.semilogx(df3['Pc [Pa]'], df3['S_Hg'], 'r.', label='experiment_3')
ax.legend()
ax.set_xlabel('Pc [Pa]')
ax.set_ylabel('S_Hg')

```

Código de Ajuste y Segunda Simulación:

Este código ajusta la red, realiza una segunda simulación de drenaje, ajusta las coordenadas y longitud de la red para una tercera simulación y finalmente configura modelos para una cuarta simulación con una distribución Weibull en los diámetros de los poros. Los resultados se visualizan en gráficos y se muestran histogramas para los diámetros de poros y gargantas.

```

# Ajuste de un factor en el diámetro de las gargantas y regeneración de
modelos
pn.models['throat.diameter@all']['factor'] = 0.55
pn.regenerate_models()

```

```
# Configuración y ejecución de una segunda simulación de drenaje
hg.regenerate_models()
mip = op.algorithms.Drainage(network=pn, phase=hg)
mip.set_inlet_BC(pores=pn.pores('surface'))
mip.run()
pc_sim = mip.pc_curve()

# Visualización de resultados de la segunda simulación junto con datos
experimentales
fig, ax = plt.subplots()
ax.semilogx(*pc_sim, 'b-', label='simulation')
ax.semilogx(df3['Pc [Pa]'], df3['S_Hg'], 'r.', label='experiment_3')
ax.legend()
ax.set_xlabel('Pc [Pa]')
ax.set_ylabel('S_Hg')

# Ajuste adicional en las coordenadas y longitud de la red y nueva
simulación
pn['pore.coords'] *= 50/30
pn.regenerate_models()
hg.regenerate_models()
mip = op.algorithms.Drainage(network=pn, phase=hg)
mip.set_inlet_BC(pores=pn.pores('surface'))
mip.run()
pc_sim = mip.pc_curve()

# Visualización de resultados de la tercera simulación junto con datos
experimentales
fig, ax = plt.subplots()
ax.semilogx(*pc_sim, 'b-', label='simulation')
ax.semilogx(df3['Pc [Pa]'], df3['S_Hg'], 'r.', label='experiment_3')
ax.legend()
ax.set_xlabel('Pc [Pa]')
ax.set_ylabel('S_Hg')

# Histograma de diámetros de poros y gargantas
fig, ax = plt.subplots()
ax.hist(pn['pore.diameter']*1e6, bins=50, edgecolor='k', density=True,
alpha=0.5, label='pores')
ax.hist(pn['throat.diameter']*1e6, bins=50, edgecolor='k', density=True,
alpha=0.5, label='throats')
ax.tick_params(axis='x', labelrotation=45)
ax.legend()
```

```
ax.set_xlabel('Pore Diameter [um]')

# Configuración de modelos para la distribución Weibull en diámetros de
# poros y nueva simulación
pn.models['pore.diameter@all']['func'] = dst
pn.regenerate_models()
hg.regenerate_models()
mip = op.algorithms.Drainage(network=pn, phase=hg)
mip.set_inlet_BC(pores=pn.pores('surface'))
mip.run()
pc_sim = mip.pc_curve()

# Visualización de resultados de la cuarta simulación junto con datos
# experimentales
fig, ax = plt.subplots()
ax.semilogx(*pc_sim, 'b-', label='simulation')
ax.semilogx(df3['Pc [Pa]'], df3['S_Hg'], 'r.', label='experiment_3')
ax.legend()
ax.set_xlabel('Pc [Pa]')
ax.set_ylabel('S_Hg')
```

Anexo 7: Método de Newton Raphson

El método de Newton-Raphson es una técnica iterativa para encontrar raíces de ecuaciones. Para la simulación de yacimientos de hidrocarburos, generalmente se busca resolver ecuaciones no lineales complejas que describen el comportamiento del fluido en el yacimiento. Supongamos que estamos resolviendo una ecuación $f(x) = 0$ donde x representa una variable relevante para la simulación.

Definición de la ecuación: Expresa la ecuación relevante para la simulación de yacimientos de hidrocarburos, por ejemplo, la ecuación de balance de materiales o la ecuación de flujo de fluido en el yacimiento.

Derivada de la función: Calcula la derivada de $f(x)$ con respecto a x , denotada como $f'(x)$.

Estimación inicial: Proporciona una estimación inicial x_0 para la solución.

Iteraciones del método de Newton-Raphson:

- Calcula la siguiente estimación x_{n+1} usando la fórmula iterativa:

$$x_{n+1} = x_n - \frac{f(x_n)}{f'(x_n)}$$

- Repite este paso hasta que la diferencia entre dos estimaciones consecutivas sea lo suficientemente pequeña o hasta que se alcance un número predeterminado de iteraciones.

Este proceso converge hacia la raíz de la ecuación $f(x) = 0$ bajo ciertas condiciones.

Para adaptar este método a la simulación de yacimientos, se ajusta la ecuación y las derivadas según el modelo específico que estás utilizando para representar el comportamiento del yacimiento y los fluidos.

A continuación, resumen de implantación del método de Newton Raphson para solución de ecuación de flujo en medio poroso:

- Ecuaciones de Flujo en yacimientos:

$$F(p, S) = 0$$

- linealización de Ecuaciones

$$J(p_n, S_n) \cdot \Delta X = -F(p_n, S_n)$$

Donde J es la matriz jacobiana y ΔX es el cambio de variables desconocidas.

- Iteraciones del método de Newton Raphson

$$X_{n+1} = X_n + \Delta X$$

- Sistema lineal de cada iteración

$$J(p_n, S_n) \cdot \Delta X = -F(p_n, S_n)$$

- Criterio de Convergencia

$$\|F(p_n, S_n)\| < Tolerancia$$

- actualización de Variables

$$X_{n+1} = X_n + \Delta X$$

- Resultados finales

Presiones u Saturaciones actualizadas del medio poroso.

Ventajas del método de Newton Raphson:

- Convergencia rápida: $\|F(p_n, S_n)\| \rightarrow 0$
- Adaptable a diversos problemas lineales
- Eficiencia Computacional mejorada

Anexo 8: Simulación Numérica Conceptual flujo en medio poroso

A continuación, resumen de código Fortran de Simulación numérica Tipo Black Oil conceptual para integración de los módulos de comportamiento de asfaltenos a condiciones de yacimiento.

```
!Subrutina para calcular el flujo y acumulación de fluidos en bloques del
yacimiento
Subroutine FCNR(QE, QW, QN, QS, QT, QB, Qk, AC) !oil
  Use Variables
  Implicit None
  Real*8, Dimension(NeqASP), intent(inout):: QE, QW, QN, QS, QT, QB, Qk, AC
  Call Properties_Block
  Call Properties_Faces
  QE(1) = Xap_E*Qo_E(id) + Xas_E*Qo_E(id)
  QE(2) = 0
  ...
  AC(1) = Ca*Aok(id) - Can(id)*Aon(id) + Xas*Aok(id) - Xasn(id)*Aon(id) +
dAp_d
      AC(2) = (Vb(id)/Dt)*Ea - (Vb(id)/Dt)*Ean(id) - dAp_d

      !Fuentes y Sumideros
  If ( iw /= 0) Then
      If ( TypeW(iw) == 'PRODUCER' ) Then
          Qk(1) = Xap*Qpo(id) + Xas*Qpo(id)
          Qk(2) = 0
      ...
  End If
End Subroutine

! Subrutina para manejar cálculos dependientes del tiempo en bloques del
yacimiento
Subroutine Time
  ! Cálculos de propiedades y cinéticas para bloques y cálculos de PVT.
  Use Variables
  Implicit None
  Integer :: dummy
  dummy = 0
  Do i = 1, Nb
      ! Detalles de cálculos para propiedades roca y PVT
      Call Pcgo_Int( id, Sgk(id), Pcgo, "LINEAR" )
      Call Pcow_Int( id, Swk(id), Pcow, "LINEAR" )
      !...
      !Calculo Phi y Kabs
      Call Phi_Int( id, Pok(id), Eak(id), Fik(id) )
      Call Kab_Int( id, Fik(id), Kxk(id), Kyk(id), Kzk(id) )
      !Calculo PVT's
      Call Bo_Int( id, Pok(id), bok(id), "LINEAR" )
      Call Uo_Int( id, Pok(id), Uok(id), "LINEAR" )
      Call Rs_Int( id, Pok(id), rsk(id), "LINEAR" )
      !...
      !Calculo kr's
```

```

        Call COM_Properties(id)
        Call Kro_Int( krowc, krgk(id), krogk(id), krwk(id), krowk(id),
krok(id) )
        ! ...
    End Do
    Call Operating_Constrains
    Call Hydrostatic_Gradient

End Subroutine

! Subrutina para realizar cálculos de balance de materiales en simulación de
yacimientos
Subroutine Material_Balance
! Cálculos de balance de materiales considerando fuentes y sumideros.
Use Variables
Implicit None
EBMO = 0
EBMG = 0
EBMW = 0
Do i = 1, NB
! Detalles de cálculos para balance de materiales
! ...
EBMO = EBMO + Qok(id) - (Vb(id)/Dt)*( Fik(id)*( bok(id)*Sok(id) +
rvk(id)*bgk(id)*Sgk(id) ) &
- Fin(id)*( bon(id)*Son(id) + rvn(id)*bgn(id)*Sgn(id) ) ) !
oil
EBMAP = EBMAP + Qapk(id) + Qask(id) - (Vb(id)/Dt)* ( (Cak(id) +
Xask(id))*Fik(id)*bok(id)*Sok(id) &
- (Can(id) + Xasn(id))*Fin(id)*bon(id)*Son(id) ) -
dAp_dk(id)! Asphaltene
!...
End Do
EBMO = ABS(EBMO)
EBMG = ABS(EBMG)
EBMW = ABS(EBMW)
If (EBMO > 1D-3 .or. EBMG > 1D-3 .or. EBMW > 1D-3) Then
! Mensaje de error si los errores son grandes
Write(*,*) ' ===== ERROR
===== '
! Detalles del error
Write(*,*) ' EBMO =', EBMO
Write(*,*) ' EBMG =', EBMG
Write(*,*) ' EBMW =', EBMW
Write(*,*) '
===== '
! Pause
End If

End Subroutine

! Subrutina para definir e inicializar variables del yacimiento en simulación
Asfalteno
Subroutine Define_Variables(InOutYk, Inid)
! Inicialización de variables de simulación ASP.
Use Variables
Implicit None

```



```

Real*8, Dimension(NeqASP), intent(inout):: InOutYk
Integer, intent(in):: Inid
InOutYk(1) = Cak(Inid)
InOutYk(2) = Eak(Inid)

End Subroutine

! Subrutina para inicializar y simular el comportamiento del yacimiento a lo
largo del tiempo
Subroutine Init_Simulation
! Inicialización y bucle de simulación con actualización de soluciones.
Use Variables
Implicit None
Integer:: Percent, Val
Do CD = 1, NTime
  If ( CD /= NTime ) TEnd = VTime(CD+1)
  If ( CD == NTime ) TEnd = TImp(NImp)
  Dt = DTStart
  Call Well_Constrains

      Do      It = It + 1
  Call Int_Well_Constrains
  Call Numerical_Solution
      Time = Time + Dt
      !...
      Call Time_Step
  Call Print_Results
  Call Update_Solution
      If (Time >= TEnd) Exit
      DtF = TImp(Cimp) - Time
      If ( DtF < Dt ) Dt = DtF
      End Do
  pause

End Do

End Subroutine

! Subrutina para manejar el flujo y acumulación de fluidos en bloques del
yacimiento con el método FCNR
Subroutine FCNR(QE, QW, QN, QS, QT, QB, Qk, AC) !Asphaltene
! Cálculos detallados de flujo y acumulación utilizando el método FCNR.
Use Variables
Implicit None
Call BOM_Properties_Block
Call BOM_Geometric_Factors
Call BOM_Properties_Faces
Call BOM_Flow_Faces
!Flujo en direccion i + 1/2
QE(1) = Qo_E(id) + rv_E*Qg_E(id)
QE(2) = Qg_E(id) + rs_E*Qo_E(id)
QE(3) = Qw_E(id)
! ...
Call BOM_Well_Model( iw, id, Kx, Ky, Gwl )

!Pozo existente
!Explicar cada situaci◊n
If ( TypeW(iw) == 'PRODUCER' ) Then

```

```
                !Explicar asignaciones
                Qk(1) = - Gwl*( Mo*bo*( Po - Pwf - Hwk(id) ) + rv*Mg*bg*( Pg -
Pwf - Hwk(id) ) )
                Qk(2) = - Gwl*( Mg*bg*( Pg - Pwf - Hwk(id) ) + rs*Mo*bo*( Po -
Pwf - Hwk(id) ) )
                Qk(3) = - Gwl*Mw*bw*( Pw - Pwf - Hwk(id) )
                ! ...
End Subroutine
```

Bibliografía

- Alhammadi, A. A., Vargas, F. M., & Chapman, W. G. (2015). Comparison of cubic-plus-association and perturbed-chain statistical associating fluid theory methods for modeling asphaltene phase behavior and pressure-volume-temperature properties. *Energy and Fuels*, 29(5), 2864–2875. <https://doi.org/10.1021/ef502129p>
- Ali, M. A., & Islam, M. R. (1998). The Effect of Asphaltene Precipitation on Carbonate-Rock Permeability: An Experimental and Numerical Approach. *SPE*.
- Al-Noor, N. H., & Assi, N. K. (2020). Rayleigh-Rayleigh Distribution: Properties and Applications. *Journal of Physics: Conference Series*, 1591(1). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1591/1/012038>
- Arya, A. (2016). Modeling of Asphaltene Systems with Association Models. In *Citation*. Technical University of Denmark.
- Arya, A., von Solms, N., & Kontogeorgis, G. M. (2015). Determination of asphaltene onset conditions using the cubic plus association equation of state. *Fluid Phase Equilibria*, 400, 8–19. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2015.04.032>
- Benesty, J., Chen, J., Huang, Y., & Cohen, israel. (2009). Pearson Correlation Coefficient. In *Noise Reduction in Speech Processing* .
- Bikmukhametov, T., & Jäschke, J. (2020). Combining machine learning and process engineering physics towards enhanced accuracy and explainability of data-driven models. *Computers and Chemical Engineering*, 138. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2020.106834>
- Boek, E., Fadili, A., Michael, F., & Williams, J. (2011). Prediction of Asphaltene Deposition in Porous Media by Systematic Upscaling from a Colloidal Pore Scale Model to a Deep Bed Filtration Model. *SPE*.
- Boek, E. S., Ladva, H. K., Crawshaw, J. P., & Padding, J. T. (2008). Deposition of colloidal asphaltene in capillary flow: Experiments and mesoscopic simulation. *Energy and Fuels*, 22(2), 805–813. <https://doi.org/10.1021/ef700670f>

- Buenrostro-Gonzalez, E., Lira-Galeana, C., Gil-Villegas, A., & Wu, J. (2004). Asphaltene precipitation in crude oils: Theory and experiments. *AIChE Journal*, *50*(10), 2552–2570. <https://doi.org/10.1002/aic.10243>
- Castellanos Díaz, O., Sánchez-Lemus, M. C., Schoeggl, F. F., Satyro, M. A., Taylor, S. D., & Yarranton, H. W. (2014). Deep-vacuum fractionation of heavy oil and bitumen, part I: Apparatus and standardized procedure. *Energy and Fuels*, *28*(5), 2857–2865. <https://doi.org/10.1021/ef500489y>
- Civan, F. (2006). *Reservoir Formation Damage*.
- Civan, F. (2007). FORMATION DAMAGE BY ORGANIC DEPOSITION. In *Reservoir Formation Damage*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-7506-7738-7.50015-4>
- Civan, F. (2016). Modified Formulations of Particle Deposition and Removal Kinetics in Saturated Porous Media. In *Transport in Porous Media* (Vol. 111, Issue 2, pp. 381–410). Springer Netherlands. <https://doi.org/10.1007/s11242-015-0600-z>
- Daigle, H. (2016). Application of critical path analysis for permeability prediction in natural porous media. *Advances in Water Resources*, *96*, 43–54. <https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2016.06.016>
- Davudov, D., & Moghanloo, R. G. (2019). A new model for permeability impairment due to asphaltene deposition. *Fuel*, *235*, 239–248. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.07.079>
- Eskandari, N. (2020). *Asphaltene deposition simulation in porous media during CO₂ injection using Lattice Boltzmann Method*. University of Newfoundland.
- Firoozabadi, A. (1999). *Thermodynamics of Hydrocarbon Reservoir* - Firoozabadi. In *McGraw-Hill*.
- Forte, E., & Taylor, S. E. (2015). Thermodynamic modelling of asphaltene precipitation and related phenomena. In *Advances in Colloid and Interface Science* (Vol. 217, pp. 1–12). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.12.002>
- Ghanbarian, B., Hunt, A. G., Ewing, R. P., & Skinner, T. E. (2014). Universal scaling of the formation factor in porous media derived by combining percolation and effective medium theories. *Geophysical Research Letters*, *41*(11), 3884–3890. <https://doi.org/10.1002/2014GL060180>
- Gonzalez, D. L., Hirasaki, G. J., Creek, J., & Chapman, W. G. (2007). Modeling of asphaltene precipitation due to changes in composition using the perturbed chain statistical associating fluid theory equation of state. *Energy and Fuels*, *21*(3), 1231–1242. <https://doi.org/10.1021/ef060453a>

- Gostick, J., Aghighi, M., Hinebaugh, J., Tranter, T., Hoeh, M. A., Forschungszentrum, |, Day, J. H., Spellacy, B., Sharqawy, M. H., Burns, A., Lehnert, W., Jülich, F., Aachen, R., & Putz, A. (2016). *Section title Software engineering track OpenPNM: A Pore Network Modeling Package*. www.scipy.org
- Gottschalk, M. (2007). Equations of state for complex fluids. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, *65*, 49–97. <https://doi.org/10.2138/rmg.2007.65.3>
- Gruesbeck, C., & Collins, R. E. (1982). Entrainment and Deposition of Fine Particles in Porous Media. *SPE*.
- Haji-Akbari, N. (2014). *Destabilization and Aggregation Kinetics of Asphaltenes*. University of Michigan.
- Huang, S. H., & Radosz, M. (1990). Equation of State for Small, Large, Polydisperse, and Associating Molecules. In *2284 I n d. Eng. Cheni. Res* (Vol. 29).
- Idris, M., & Okoro, L. N. (2013). A review on the effects of asphaltenes on petroleum processing. *Chem. Bull*, *6*, 393–396. <https://doi.org/10.17628/ECB.2013.2.393>
- Jafari Behbahani, T., Ghotbi, C., Taghikhani, V., & Shahrabadi, A. (2013). Asphaltene deposition under dynamic conditions in porous media: Theoretical and experimental investigation. *Energy and Fuels*, *27*(2), 622–639. <https://doi.org/10.1021/ef3017255>
- Jamaluddin, A. K. M. (2002). An Investigation of Asphaltene Instability Under Nitrogen Injection. *SPE Journal*.
- Jamaluddin, A., Mcfadden, J., Creek, J., Dacruz, D., Manakalathil, J., Kabir, C., Joshi, N., & Ross, B. (2002a). *Laboratory Techniques to Measure Thermodynamic Asphaltene Instability*.
- Jamaluddin, A., Mcfadden, J., Creek, J., Dacruz, D., Manakalathil, J., Kabir, C., Joshi, N., & Ross, B. (2002b). Laboratory Techniques to Measure Thermodynamic Asphaltene Instability. *SPE*.
- Jeldres, R. I., Fawell, P. D., & Florio, B. J. (2018). Population balance modelling to describe the particle aggregation process: A review. In *Powder Technology* (Vol. 326, pp. 190–207). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.12.033>
- Jiang, H., & Adidharma, H. (2014). Monte Carlo simulation and equation of state for flexible charged hard-sphere chain fluids: Polyampholyte and polyelectrolyte solutions. *Journal of Chemical Physics*, *141*(17). <https://doi.org/10.1063/1.4900985>
- Kesler M. (1976). Improve Prediction of Enthalpy of Fractions. *Hydrocarbon Processing*.

- Khelifaoui, F., & Babahani, O. (2019). How to Use the Monte Carlo Simulation Technique? Application: A Study of the Gas Phase during Thin Film Deposition. In *Theory, Application, and Implementation of Monte Carlo Method in Science and Technology*.
- Kikuchi, N., Pooley, C. M., Ryder, J. F., & Yeomans, J. M. (2003). Transport coefficients of a mesoscopic fluid dynamics model. *Journal of Chemical Physics*, 119(12), 6388–6395. <https://doi.org/10.1063/1.1603721>
- Kocabas, I. (2003). Characterization of Asphaltene Precipitation Effect on Reducing Carbonate Rock Permeability. *SPE*.
- Kontogeorgis, G. M., Voutsas, E. C., Yakoumis, I. V., & Tassios, D. P. (1996). *An Equation of State for Associating Fluids*.
- Kord, S., Miri, R., Ayatollahi, S., & Escrochi, M. (2012). Asphaltene deposition in carbonate rocks: Experimental investigation and numerical simulation. *Energy and Fuels*, 26(10), 6186–6199. <https://doi.org/10.1021/ef300692e>
- Kord, S., Mohammadzadeh, O., Miri, R., & Soulgani, B. S. (2014). Further investigation into the mechanisms of asphaltene deposition and permeability impairment in porous media using a modified analytical model. *Fuel*, 117(PART A), 259–268. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.09.038>
- Lai, C.-D., Murthy, D. N. ;, & Xie, Min. (2006). *Weibull Distributions and Their Applications* (Springer Handbooks).
- Leontaritis, K. J. (1998). Asphaltene Near-wellbore Formation Damage Modeling. *SPE*.
- Leontaritis, K. J., & Mansoori, G. A. (1988). ASPHALTENE DEPOSITION: A SURVEY OF FIELD EXPERIENCES AND RESEARCH APPROACHES. In *Journal of Petroleum Science and Engineering* (Vol. 1).
- Li, Z., & Firoozabadi, A. (2010). Cubic-plus-association equation of state for asphaltene precipitation in live oils. *Energy and Fuels*, 24(5), 2956–2963. <https://doi.org/10.1021/ef9014263>
- Lin, Y. J., He, P., Tavakkoli, M., Mathew, N. T., Fatt, Y. Y., Chai, J. C., Goharzadeh, A., Vargas, F. M., & Biswal, S. L. (2016). Examining Asphaltene Solubility on Deposition in Model Porous Media. *Langmuir*, 32(34), 8729–8734. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b02376>
- Mahdavi Far, M., Roozshenas, A. A., & Miri, R. (2023). Microfluidic experiments and numerical modeling of pore-scale Asphaltene deposition: Insights and predictive capabilities. *Energy*, 283. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2023.129210>
- Maqbool, T. (2011). *Understanding the kinetic of asphaltene precipitation from crude oils*.

- Mendoza de La Cruz, J. L., Argüelles-Vivas, F. J., Matías-Pérez, V., Durán-Valencia, C. D. L. A., & López-Ramírez, S. (2009). Asphaltene-induced precipitation and deposition during pressure depletion on a porous Medium: An experimental investigation and modeling approach. *Energy and Fuels*, 23(11), 5611–5625. <https://doi.org/10.1021/ef9006142>
- Minssieux, L. (1997). Core damage from asphaltene deposition. *SPE*.
- Mohammadi, S., Rashidi, F., Ghazanfari, M. H., & Mousavi-Dehghani, S. A. (2016). Kinetics of asphaltene aggregation phenomena in live oils. *Journal of Molecular Liquids*, 222, 359–369. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.07.062>
- Mohammadi, S., Rashidi, F., Mousavi-Dehghani, S. A., & Ghazanfari, M. H. (2016). On the effect of temperature on precipitation and aggregation of asphaltenes in light live oils. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 94(9), 1820–1829. <https://doi.org/10.1002/cjce.22555>
- Moncayo-Riascos, I., Rojas-Ruiz, F. A., Orrego-Ruiz, J. A., Cundar, C., Torres, R. G., & Cañas-Marín, W. (2022). Reconstruction of a Synthetic Crude Oil Using Petroleomics and Molecular Dynamics Simulations: A Multistructural Approach to Understanding Asphaltene Aggregation Behavior. *Energy and Fuels*, 36(2), 837–850. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c03497>
- Moukalled, F., Mangani, L., & Darwish, M. (2016). *Fluid Mechanics and Its Applications The Finite Volume Method in Computational Fluid Dynamics*. <http://www.springer.com/series/5980>
- Mousavi, S. M. R., Jafari, S., Schaffie, M., & Norouzi-Apourvari, S. (2020). Experimental study and modeling permeability damage in porous media due to asphaltene deposition. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 193. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.107396>
- Mozo, I. D. (2017). *Desarrollo de un modelo matemático de la estimulación de pozos productores de crudo pesado con nanofluidos reductores de viscosidad Iván Darío*. Universidad Nacional de Colombia.
- Mullins, O. C., Sheu Eric Y., Hammami, A., & Marshall, A. G. (2007). *Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics*.
- Nascimento, F. P., Costa, G. M. N., & Vieira de Melo, S. A. B. (2019). A comparative study of CPA and PC-SAFT equations of state to calculate the asphaltene onset pressure and phase envelope. *Fluid Phase Equilibria*, 494, 74–92. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2019.04.027>
- Nasrabadi, H., Moortgat, J., & Firoozabadi, A. (2016a). New Three-Phase Multicomponent Compositional Model for Asphaltene Precipitation during CO₂

- Injection Using CPA-EOS. *Energy and Fuels*, 30(4), 3306–3319.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02944>
- Nasrabadi, H., Moortgat, J., & Firoozabadi, A. (2016b). New Three-Phase Multicomponent Compositional Model for Asphaltene Precipitation during CO₂ Injection Using CPA-EOS. *Energy and Fuels*, 30(4), 3306–3319.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02944>
- Nghiem, L. X., Kohse, B. F., Ali, F., & Doan, Q. (2000). Asphaltene Precipitation: Phase Behaviour Modelling and Compositional Simulation. *SPE*.
- Nield, D. A., & Bejan, A. (2017). Convection in porous media. In *Convection in Porous Media*. Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-49562-0>
- Padding, J. T., & Louis, A. A. (2006). Hydrodynamic interactions and Brownian forces in colloidal suspensions: Coarse-graining over time and length scales. *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, 74(3).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevE.74.031402>
- Pautz, J. F., & Crocker, M. E. (1989). Relating Water Quality and Formation Permeability to Loss of Injectivity. *SPE*.
- Rahmani, N. H. G., Dabros, T., & Masliyah, J. H. (2004). Evolution of asphaltene floc size distribution in organic solvents under shear. *Chemical Engineering Science*, 59(3), 685–697. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2003.10.017>
- Raouf, A., & Majid Hassanizadeh, S. (2010). A new method for generating pore-network models of porous media. *Transport in Porous Media*, 81(3), 391–407.
<https://doi.org/10.1007/s11242-009-9412-3>
- Seifried, C. M. (2016). *Asphaltene Precipitation and Deposition from Crude Oil with CO₂ and Hydrocarbons: Experimental Investigation and Numerical Simulation*. Imperial College London.
- Shirani, B., Nikazar, M., & Mousavi-Dehghani, S. A. (2012). Prediction of asphaltene phase behavior in live oil with CPA equation of state. *Fuel*, 97, 89–96.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.02.016>
- Sim, S., Research Council, A., Takabayashi, K., Okatsu, K., Oil, J., Natl Corp, M., & Fisher, D. (2005). Asphaltene-Induced Formation Damage: Effect of Asphaltene Particle Size and Core Permeability. *SPE*, 9–12.
- Su, P., Xia, Z., Wang, P., Ding, W., Hu, Y., Zhang, W., & Peng, Y. (2019). Fractal and multifractal analysis of pore size distribution in low permeability reservoirs based on mercury intrusion porosimetry. *Energies*, 12(7). <https://doi.org/10.3390/en12071337>

- Tabzar, A., Fathinasab, M., Salehi, A., Bahrami, B., Mohammadi, A. H., & Mohammadi Multi, A. H. (2018). Multiphase flow modeling of asphaltene precipitation and deposition. *Oil & Gas Science and Technology*.
<https://doi.org/10.2516/ogst/2018039i>
- Ting, P. D., Hirasaki, G. J., & Chapman, W. G. (2003). Modeling of asphaltene phase behavior with the SAFT equation of state. *Petroleum Science and Technology*, 21(3–4), 647–661. <https://doi.org/10.1081/lft-120018544>
- Tsakiroglou, C. D., & Payatakes, A. C. (1990). A New Simulator of Mercury Porosimetry for the Characterization of Porous Materials. *Journal of Colloid and Interface Science*.
- Tsirikolias, K. (2016). Low level image processing and analysis using radius filters. *Digital Signal Processing: A Review Journal*, 50, 72–83.
<https://doi.org/10.1016/j.dsp.2015.12.001>
- Uetani, T. (2014). Wettability Alteration by Asphaltene Deposition: A Field Example. *SPE*.
- Valderrama, J. O. (2003). The state of the cubic equations of state. In *Industrial and Engineering Chemistry Research* (Vol. 42, Issue 8, pp. 1603–1618). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/ie020447b>
- Wang, J., & Ferguson, A. L. (2016). Mesoscale Simulation of Asphaltene Aggregation. *Journal of Physical Chemistry B*, 120(32), 8016–8035.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b05925>
- Wang, J., Gayatri, M., & Ferguson, A. L. (2018). Coarse-Grained Molecular Simulation and Nonlinear Manifold Learning of Archipelago Asphaltene Aggregation and Folding. *Journal of Physical Chemistry B*, 122(25), 6627–6647.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b01634>
- Wang, J. X., Brower, K. R., & Buckley, J. S. (2000). Observation of Asphaltene Destabilization at Elevated Temperature and Pressure. *SPE*.
- Wang, J. X., & Buckley, J. S. (2001). An Experimental Approach to Prediction of Asphaltene Flocculation. *SPE*.
- Wang, S., & Civan, F. (2005). Modeling formation damage by asphaltene deposition during primary oil recovery. *Journal of Energy Resources Technology, Transactions of the ASME*, 127(4), 310–317. <https://doi.org/10.1115/1.1924465>
- Yonebayashi, H., Masuzawa, T., Dabbouk, C., & Urasaki, D. (2009). Reservoir Characterization and Simulation Conference. *SPE/EAGE*.
- Yonebayashi, H., Miyagawa, Y., Ikarashi, M., Watanabe, T., Maeda, H., & Yazawa, N. (2018). Determination of asphaltene-onset pressure using multiple techniques in

-
- parallel. *SPE Production and Operations*, 33(3), 486–497.
<https://doi.org/10.2118/181278-PA>
- Zendehboudi, S., Shafiei, A., Bahadori, A., James, L. A., Elkamel, A., & Lohi, A. (2014). Asphaltene precipitation and deposition in oil reservoirs - Technical aspects, experimental and hybrid neural network predictive tools. *Chemical Engineering Research and Design*, 92(5), 857–875. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2013.08.001>
- Zhang, X. and P. N. and M. T. (2012). Modeling asphaltene phase behavior: comparison of methods for flow assurance studies. *Energy & Fuels*.
- Zhang, Y., Lin, Q., Raeini, A. Q., Onaka, Y., Iwama, H., Takabayashi, K., Blunt, M. J., & Bijeljic, B. (2022). Pore-scale imaging of asphaltene deposition with permeability reduction and wettability alteration. *Fuel*, 316.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123202>
- Zidane, A., & Firoozabadi, A. (2022). Higher-order compositional simulation of asphaltene damage and removal in the wellbore by the CPA-EOS. *Fuel*, 307.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121776>