



**Convenio Marco 5211385
Acuerdo de cooperación (AC) 04
INFORME DE FINAL**

**ENTREGA FINAL:
DESARROLLO DEL MÓDULO DE DIAGNÓSTICO DE DAÑO POR PRECIPITACIÓN DE ASFALTENOS**

Elaborado por:
Marco A. Ruiz, Profesor UNALMED
Cristian Herrera Pérez, Estudiante de maestría

**GRUPO DE INVESTIGACIÓN YACIMIENTOS DE HIDROCARBUROS
Instituto de Energía - Facultad de Minas**

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA
MEDELLÍN
MARZO DE 2018**

CONTENIDO

1.	OBJETIVOS.....	5
1.1.	Objetivo General.....	5
1.2.	Objetivos específicos.....	5
2.	PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	5
3.	METODOLOGIA.....	5
4.	ESTADO DEL ARTE: MODELOS DE PRECIPITACIÓN ASFALTENOS.....	6
5.	MARCO CONCEPTUAL Y TEÓRICO.....	8
5.1.	Asfaltenos: Definición, Formación y Caracterización	9
5.2.	Agregados Asfalténicos.....	12
5.2.1.	Interacciones Resinas-Asfaltenos:.....	12
5.2.2.	Solubilidad de los Asfaltenos.....	13
5.2.3.	Estabilidad de los Asfaltenos.....	14
5.2.4.	Parámetro de Solubilidad.....	15
5.2.5.	Criterios de Estabilidad	17
5.2.6.	Reversibilidad.....	18
5.3.	Modelos Matemáticos de Precipitación.....	20
5.3.1.	Modelos de Solubilidad.....	21
5.3.1.	Modelo de Sólidos.....	22
5.3.2.	Modelo Termodinámico Coloidal.....	26
5.3.3.	Modelo Termodinámico de Micelización.....	27
5.3.4.	Ecuaciones de Estado (EOS) Cubicas.....	28
5.3.5.	Ecuaciones de estado CPA.....	30
5.3.6.	Ecuaciones de Estado SAFT.....	32
5.4.	Modelo Termodinámico Comportamiento De Fases.....	39
5.4.1.	Caracterización de la Fracción Pesada	40
5.4.2.	Ecuación de Estado Cubica en el Equilibrio Liquido-Vapor.....	40
5.4.4.	Cálculo de la Presión de Burbuja.....	42
5.4.5.	Calculo del Punto Crítico	44
5.4.6.	Equilibrio de Fases.....	45
5.4.7.	Prueba de estabilidad.....	47

5.4.8.	Resultados Previos: Algoritmo Equilibrio Liquido-Vapor	48
5.4.9.	Presión <i>Onset</i> de desestabilización de asfaltenos	50
5.4.10.	Diagnóstico del Daño por Asfaltenos Según los Análisis de Estabilidad.	56
6.	ESTABILIDAD DE LOS ASFALTENOS.	59
7.	MODULO DE PRECIPITACIÓN DE ASFALTENOS.....	63
7.1.	Ajuste del modelo de diagnóstico:	63
7.2.	Caracterizar y cuantificar el daño de formación:.....	64
7.3.	Pronostico del daño de formación:.....	65
7.4.	Datos experimentales y de campo necesarios para realizar el diagnostico	65
7.4.1.	Datos necesarios para el análisis de estabilidad y precipitación.	66
7.4.2.	Datos necesarios para el diagnóstico del daño de formación y radio de daño	67
7.5.	Herramientas De Prediagnóstico.	67
7.5.1.	Criterios de Estabilidad	68
7.5.2.	Análisis de Estabilidad.	70
7.5.3.	Ejercicio de campo. Ejemplo Toqui - Toqui	75
7.6.	Estudio De Precipitación De Asfaltenos.....	80
7.6.1.	Ejercicio de campo. Ejemplo Arauca-2.....	82
7.7.	Metodología de Escalamiento y Desarrollo del Modelo.....	85
7.7.1.	Preparación de Datos e Información.	85
7.7.2.	Diagnóstico del daño por Depositación de Asfaltenos	86
8.	MONTAJE EXPERIMENTAL.	92
8.1.	Protocolo experimental. Permeabilidad vs. Volumen poroso inyectado de crudo.....	92
8.2.	Protocolo Experimental. Depositación de Asfaltenos vs Caída de Presión	93
8.3.	Protocolo experimental. Cantidad adsorbida de asfaltenos.	95
9.	BIBLIOGRAFIA.....	96
	ANEXO 2. RESULTADOS ALGORITMO EQUILIBRIO DE FASES. PARTE I	111
1)	Casabe	111
2)	Castilla	113
3)	Ortega	115
4)	Balcón.....	117
5)	CUPIAGUA SUR.....	119

6)	Sucumbíos.....	121
7)	Tello.....	123
8)	Tenay.....	124
9)	Apiay	126
10)	Gibraltar	128

1. OBJETIVOS

1.1. Objetivo General

Desarrollo de un módulo computacional que permita simular el comportamiento termodinámico esperado del contenido asfalténico en un crudo para estimar la envolvente esperada de precipitación, la curva *Onset* de desestabilización y una función de distribución espacial del daño por asfaltenos y su correspondiente impacto en la caída de presión.

1.2. Objetivos específicos.

- Simular a partir de datos de campo el comportamiento termodinámico del fluido, vinculando nuevos desarrollos teóricos propuestos en literatura, para modelar el contenido de asfaltenos con los cambios de presión y temperatura.
- Validar el modelo con datos de campo – yacimiento – fluido, obtenidos en simulaciones y/o análisis del laboratorio.
- Implementar una herramienta computacional para analizar el impacto sobre la producción del daño por asfaltenos en campos productores específicos.
- Desarrollar una interface amigable que propicie una aplicación simple del simulador a campos específicos.

2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.

La precipitación de asfaltenos se establece como un problema que afecta la productividad de pozos productores, en especial, aquellos que contienen concentraciones altas de CO₂, N₂ y CH₄. La predicción de la presión *onset* de precipitación constituye una herramienta fundamental para estudiar la precipitación y des-estabilización de los asfaltenos, debido a que permite estimar la magnitud del daño de formación asociado a dicho fenómeno en función de los cambios en presión, la temperatura y la composición.

3. METODOLOGIA.

La metodología para cumplir el objetivo de este proyecto se sintetiza a continuación:

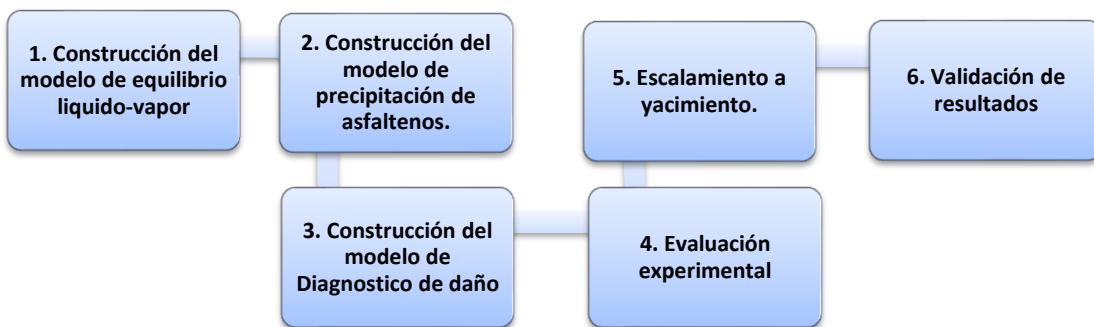


Figura 1. Metodología diagnóstico del daño por precipitación de asfaltenos. Fuente propia

4. ESTADO DEL ARTE: MODELOS DE PRECIPITACIÓN ASFALTENOS.

La presencia de asfaltenos en el crudo no es sinónimo de daño de producción. En un estado inicial, los asfaltenos se encuentran estables en el sistema roca–fluído y no forman tapones en la estructura porosa. Los cambios en presión, temperatura, composición y flujo pueden inducir a cambios en el comportamiento de los asfaltenos y a la formación de depósitos asfalténicos (1,2). Cuantificar la cantidad de asfaltenos precipitados y depositados en función de las variables de producción es el reto de muchos investigadores, puesto que implica un paso importante al momento de diagnosticar o aplicar un tratamiento de remoción del daño por asfaltenos.

La norma estándar IP 173 cita: “*El contenido de asfaltenos del petróleo es el porcentaje por peso libre de parafinas insoluble en n-heptano pero soluble en benceno caliente*”. Los asfaltenos son complejos moleculares de alto peso molecular que ocupan grandes volúmenes y poseen altas viscosidades (3). Los asfaltenos también se definen como la asociación de agregados aromáticos polinucleares. Los agregados pueden ser partículas, coloides o macromoléculas (1,4,5) y su apilamiento está entre 4-7 agregados.

El peso molecular del asfalteno es una variable compleja de describir, debido a la presencia de estructuras orgánicas y no orgánicas identificadas en su interior. Las técnicas más comunes para registrar el peso molecular incluyen: espectroscopia iónica de masas ~700 g/mol, presión de vapor osmometrica (VPO) ~4,000 g/mol- y cromatografía molecular ~10,000 g/mol- (6–9). Las técnicas recientes de investigación molecular muestran que el peso molecular de los asfaltenos tiene una relación directa con el número de anillos aromáticos presente en su estructura – entre 4 y 10 anillos (10).

Debido a la naturaleza de los asfaltenos es imposible una comprensión global de la naturaleza de los asfaltenos y sus interacciones con otros componentes del crudo, lo que motivó al desarrollo de una variedad de enfoques para modelar su comportamiento en la formación de agregados y su posterior precipitación.

Los modelos de precipitación se dividen en dos campos, a saber: modelos de solubilidad y modelos de agregación. Los primeros estudian la interacción de los asfaltenos y los otros componentes del crudo por medio de un análisis de estabilidad a partir de los parámetros de solubilidad. Los parámetros de solubilidad indican si las fuerzas intermoleculares son del tipo direccional (puentes de hidrógeno, electrostáticas) o no-direccional (Van der Waals y otras polares) y su efecto en la solubilidad.

Los modelos termodinámicos de precipitación son herramientas de predicción del comportamiento de los asfaltenos. Modelos de solubilidad, ecuaciones de estado -cubicas y no cubicas-, técnicas coloidales y aproximaciones termodinámicas a modelos micelares representan los métodos de predicción más comunes. En literatura se destacan las ecuaciones de estado cubica, las cuales permiten modelar el equilibrio líquido-vapor (ELV) y líquido-asfalteno (ELA) en función del parámetro de solubilidad, el volumen molar, la presión y la temperatura. (2,3,6,11–16).

En 1984, Hirschberg et. al. (2), propone un modelo termodinámico que combina la teoría de solución de polímeros de Flory-Huggins (17–20) y el parámetro de solubilidad de Hildrebrand. El modelo predice el comportamiento de los asfaltenos con cambios de presión y temperatura en crudos de Iran y Mar del Norte. Los cálculos de equilibrio termodinámico se realizan por medio del coeficiente de actividad, al asumir reversible el equilibrio líquido-asfalteno. Otros autores consideran que el equilibrio se debe calcular por medio de la fugacidad y debe considerar a los asfaltenos como sustancias puras solidas (13). La metodología se basa en dividir la fracción más pesada del crudo en dos fases –precipitante y no precipitante-, y modelar su comportamiento con expresiones matemáticas obtenidas del modelo de precipitación coloidal. El modelo coloidal describe a los asfaltenos como sustancias solidas suspendidas en forma de coloides (11,21).

Chung (12) en 1990 describe un modelo termodinámico para el equilibrio líquido-sólido en depósitos orgánicos validado con datos experimentales de asfaltenos y parafinas precipitadas. El método permite el cálculo directo de la solubilidad de los asfaltenos pero no incluye los efectos de la presión, que son particularmente importantes para la estabilidad de los asfaltenos. El concepto de estabilidad, se deriva de caracterizar a los asfaltenos como estructuras polidispersas polarizables y la solubilidad de los asfaltenos.

Boer en 1995 (22), identifica tres parámetros que determinan la precipitación de asfaltenos, a saber: La presencia de gas saturado en el crudo, la densidad del crudo y la saturación de asfalteno. La inestabilidad permite que la molécula de asfalteno alcance estados energéticos elevados e interactúe con moléculas similares facilitando la formación de agregados (23). Para presiones por debajo del punto de burbuja, la despresurización del crudo causa un rápido incremento de la solubilidad debido a los cambios de la composición en el líquido. La tasa de precipitación de asfaltenos en crudos livianos es alta en comparación a la precipitación en crudos pesados en donde es baja o nula.

Las ecuaciones de estado (EOS) no cubica como la CPA, BACK, SAFT y PC-SAFT, permiten modelar el comportamiento de los asfaltenos inestables a partir de las interacciones moleculares entre asfalteno-asfalteno y asfalteno-hidrocarburos (24–31). En 2012, Zhang y Pedrosa (32); muestran las capacidades y ventajas en usar las ecuaciones de estado CPA y PC-SAFT en modelos de estabilidad de asfaltenos para crudos vivos. Las simulación se realizan a diferentes condiciones de presión y temperatura con parámetros de interacción obtenidos con la energía de asociación de las moléculas (25,33). La desventaja principal es el uso de parámetros experimentales de asociación para la molécula de asfalteno –Número de segmentos, Diámetro y Energía de asociación - el cual es diferente para cada tipo de asfalteno (34–38).

Identificar el daño por asfaltenos es una tarea difícil, puesto que se debe realizar estimativos de la fracción de asfaltenos que se depositan. Algunos autores prefieren omitir este cálculo y concentrar sus estudios en la determinación de la presión onset de precipitación. La deposición juega un papel importante en la determinación del daño en los alrededores del pozo; mecanismos de deposición de asfaltenos como: el fenómeno de deposición superficial, arrastre de partículas

precipitadas o agregados, taponamiento de poros, adsorción en la roca y efectos de flujo en la formación, inducen el daño de formación por reducción de la porosidad, cambios en la permeabilidad, aumento de la viscosidad y alteración de la humectabilidad del sistema (39–43).

En este trabajo, el modelo se desarrolla en tres partes, la primera estima el potencial químico por medio de ecuaciones cubicas de los diferentes compuestos en la mezcla de hidrocarburo. Esta técnica considera que el ELV no se afecta por la presencia de asfaltenos. La segunda parte corresponde a la solución liquida, en donde se desarrolla el ELA a partir de teorías de solubilidad y aproximaciones sencillas a la presión Onset, esto permite identificar la estabilidad de los asfaltenos por la presencia de compuestos aromáticos y resinas en función de la presión y la temperatura. La tercera parte calcula la fracción de asfaltenos que se depositan en la roca por medio de estudios experimentales y la ecuación de difusividad para un sistema lineal.

5. MARCO CONCEPTUAL Y TEÓRICO

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

El número de compuestos presentes en el petróleo es desconocido por ello se les clasifica en 4 grupos bien definidos, a saber: Saturados -incluyen las parafinas-, Aromáticos, Resinas y asfaltenos; a este conjunto se le llama SARA, en donde los compuestos se clasifican según el grado de solubilidad y polaridad. En el análisis SARA, la fracción de saturados contiene el material no polar y los aromáticos las estructuras polares. Los asfaltenos y resinas son compuestos de alto peso molecular con componentes polares, se diferencian entre si debido a que los asfaltenos son insolubles en n-pentano o n-heptano (48). En la Figura 2, se muestra el esquema típico de separación por el método SARA.

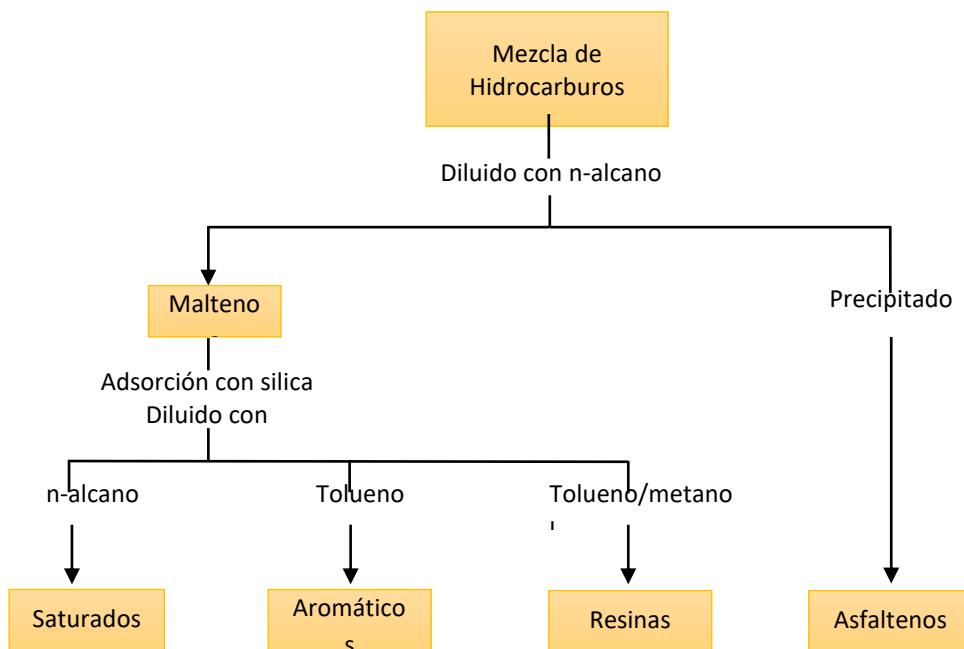


Figura 2. Esquema típico de separación de hidrocarburos en fracciones SARA.

5.1. Asfaltenos: Definición, Formación y Caracterización

“El contenido de asfaltenos del petróleo es el porcentaje por peso libre de parafinas insoluble en n-heptano pero soluble en benceno caliente” - Standard IP 143-. Debido a muchos factores los asfaltenos son complejos moleculares de alto peso molecular que ocupan grandes volúmenes y poseen altas viscosidades (3). Esta definición genera muchos debates al momento de definir las propiedades químicas y físicas de los asfaltenos pero permite indagar, proponer y evaluar metodologías y tecnologías de caracterización mucho más precisos. La Tabla 1 realiza una comparación histórica de algunas características de los asfaltenos.

La molécula de asfalteno se describe como un sistema de núcleo aromático que contiene heteroátomos de oxígeno (~ 1.5 wt%), nitrógeno (~ 1.1 wt%) y azufre (~ 7 wt%) sobre estructuras policíclicas, Figura 3. La composición elemental de los asfaltenos muestra una relación carbonos aromáticos aproxima al 50 % (49). En la literatura se registran dos tipos de estructuras: la estructura en forma de archipiélago y la estructura en forma de isla. La segunda arquitectura es común en petróleo crudo y se usa para explicar la formación de agregados asfalténicos en el petróleo. Las técnicas de resonancia magnética nuclear, espectroscopia Raman, imágenes moleculares, TRFD ayudan a identificar este tipo de estructuras (50,51).

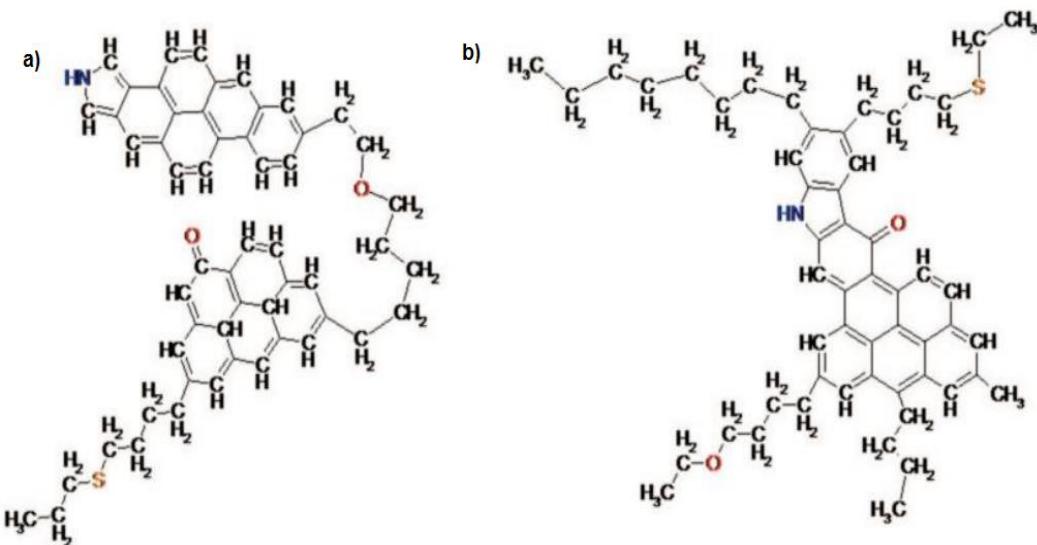


Figura 3. Estructura molecular de los asfaltenos. a) Forma de archipiélago. b) Forma de isla. (Kuznicki et al., 2008)

El peso molecular de los asfaltenos es uno de los temas más controversiales debido a las diferencias que existe entre una molécula de asfalteno a otra, se precisan rangos hasta de 10^9 g/mol. El peso molecular se obtiene por medio de técnicas experimentales como presión osmótica, ebulloscopia, crioscopía, viscometría, coeficiente de absorción, osmometría entre otros. Sin embargo la tendencia de los asfaltenos a adsorber y agregarse con otras estructuras no permiten realizar curvas de calibración y ajuste generales.(3,8,9,52–54).

Tabla 1. Propiedades de los asfaltenos que han sido resueltas en los últimos años. (4)

	Rango reportado hasta 1998	Rango reportado hasta 2014	Rango de distribución 2014
Peso Molecular	10^3 a 10^9	750 g/mol	400 – 1000
Numero de PAHs en una molécula de asfaltenos	1 a 20	1 dominante	Pequeñas fracciones de masa con 0,2,3,... anillos
Numero de anillos fusionados por PAH en el asfalteno	2 a 20	7	4 - 10
Numero de agregación de nano agregados	10 -100	< 10	4 - 10
Concentración crítica de nano clúster en el asfalteno	50 mg/L a 5 g/L	100 mg/L	50 – 150 mg/L
Concentración de formación de clúster asfalténicos	----	Aprox. 3 g/L	2 – 5 g/L

Tamaño de los a clúster	----	6 nm para pequeños clúster	Depende de la temperatura y la concentración
Rol de las resinas en nano agregados de asfaltenos	No necesariamente.	Aprox. 15% de los nano agregados son resinas, las resinas no son surfactantes	Depende de la definición.

El origen de los asfaltenos está particularmente ligado a la formación del bitumen de petróleo. El material orgánico se somete a diferentes procesos geológicos –Diagénesis, Catagénesis, Metagénesis- durante millones de años en el que estructuras orgánicas, como el kerógeno, se rompen en fracciones más livianas. Tissot y Welte (55), describe que los hidrocarburos que fueron sometidos a altas condiciones de presión y temperatura muestran estructuras de menor peso molecular –hidrocarburos gaseosos y líquidos livianos-, y los hidrocarburos que se sometieron a diagénesis temprana, presentan cadenas largas y pesadas con alto índice de aromaticidad –asfaltenos-.

En la Figura 4 se detalla el proceso que sufre el hidrocarburo se describen los diferentes tipos de crudo que pueden contener asfaltenos, en general aquellos que contienen menos del 10% de parafinas y menos del 20% de contenido nafténicos, con un rango de aromáticos intermedios del 10% al 40 %.

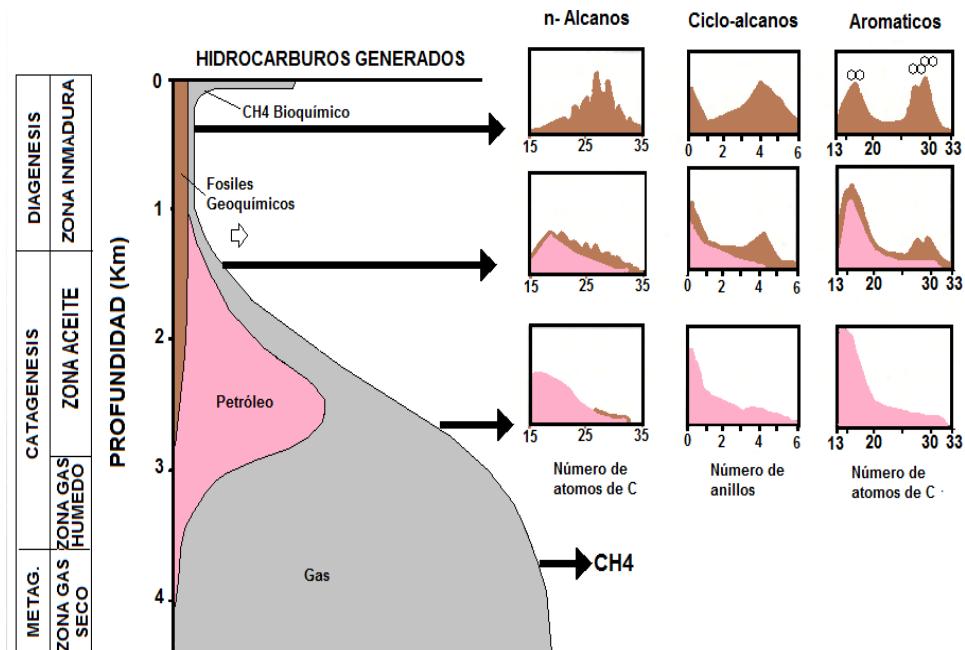


Figura 4. Esquema general formación de hidrocarburos (55).

5.2. Agregados Asfalténicos

Los agregados asfalténicos resultan de la asociación de varios monómeros de asfalteno. El número de monómeros varía entre 2 y 10 y el rango de concentración de formación es de 3 g/L (4). Las fuerzas de interacción como: las fuerzas Van der Waals, de dispersión, de inducción, electroestáticas, puentes de hidrógenos y stacking aromático, facilitan la formación de agregados. Los agregados son estructuras de alto peso molecular que tienden a separarse de la fase líquida y precipitarse por efecto de las fuerzas brownianas y de gravedad.

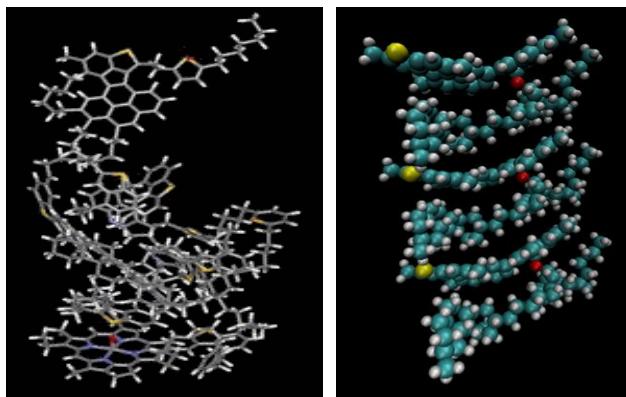


Figura 5. Aglomerado de asfaltenos. Izquierda, apilación amorfa; Derecha apilación en paralelo tomado de www.oilshalesands.utah.edu, The university of Utah.

La presencia de heteroátomos no facilita apilar los compuestos aromáticos, por lo general se forman estructuras amorfas diferentes a las estructuras largas descritas por el stacking aromático como se ilustra en la Figura 5, diferentes autores consideran que los puentes de hidrógeno originados por interacciones entre grupos funcionales de OH, NH, y COOH en cada molécula de asfalteno facilitan la aglomeración de estructuras polares en las que se incluyen las resinas.

5.2.1. Interacciones Resinas-Asfaltenos:

En la Figura 6, Las partículas formadas por la asociación de moléculas de asfaltenos se encuentran en equilibrio con asfaltenos desasociados, las resinas actúan como un dispersante natural y pueden asociarse con partículas de asfaltenos pero no con otras resinas y las resinas asociadas con los asfaltenos forman un equilibrio dinámico con las resinas no asociadas. De la misma forma, los aromáticos actúan como solventes en la matriz asfaltenica mientras que los saturados actúan como no solventes y estimulan su agregación y precipitación. En este sistema los asfaltenos se encuentran suspendidos en un delicado balance que puede ser perturbado por un incremento de saturados o una reducción de las resinas y/o aromáticos.

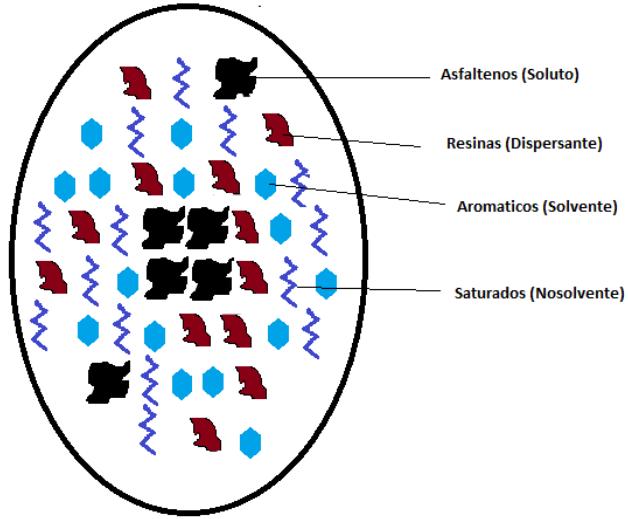
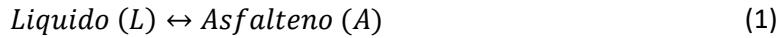


Figura 6. Modelo físico del petróleo (78).

5.2.2. Solubilidad de los Asfaltenos.

El fenómeno de solubilidad de los asfaltenos se generaliza en tres categorías de equilibrio (6):

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



2. Agregación o asociación de moléculas de asfalteno.



3. Interacción/solubilización con las resinas



La agregación puede conducir a un aumento en la solubilidad, siempre y cuando el tamaño de las partículas sea menor al tamaño crítico de sedimentación (6). La solubilización por resinas es asumida como medio para mantener los asfaltenos en solución. El grado de peptización decrece si las resinas tienen preferencia de disolución en el aceite o se adiciona un solvente.

En la Figura 7, los líquidos que precipitan asfaltenos (no-solventes) tienen un parámetro de solubilidad igual o por debajo del metilciclohexanona. De tal forma que, si una muestra de crudo que contiene asfaltenos se mantiene por encima del parámetro de solubilidad de floculación (δ_f), los asfaltenos de este crudo estarán en solución. El parámetro de solubilidad de floculación debe determinarse con mezclas de solventes y no-solventes en una técnica de extrapolación o dilución infinita en el crudo.

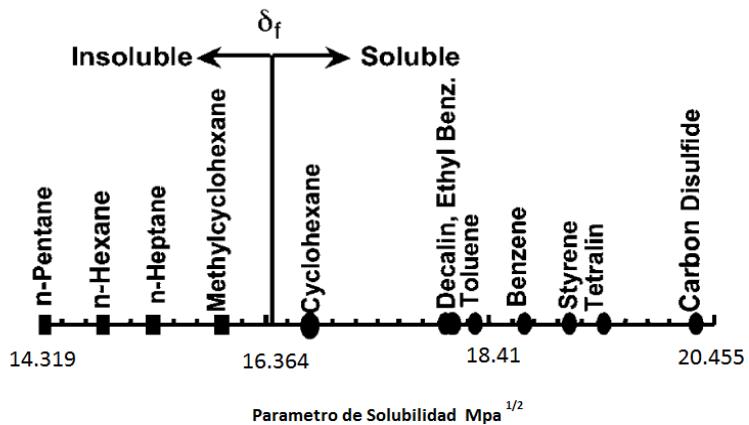


Figura 7. Parámetro de solubilidad en solventes y no solventes en una muestra de crudo (56)

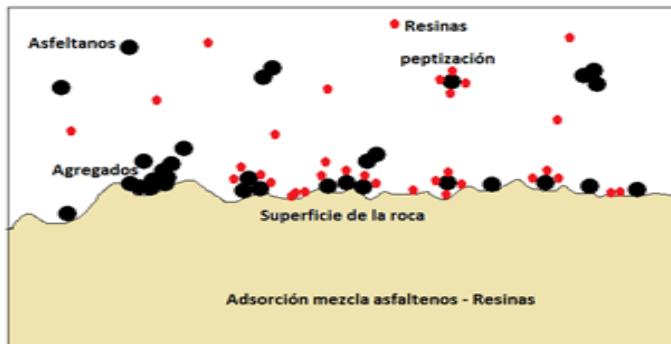


Figura 8. Precipitados de asfaltenos en una mezcla Asfaltenos – Resinas sobre la formación

Los asfaltenos son conocidos por influenciar muchos procesos aplicados a las operaciones de producción de petróleo. Por ejemplo, en los procesos de producción primaria, los asfaltenos promueven la formación de compuestos sólidos lo que podría generar taponamiento de poros en la matriz de yacimiento. La cantidad precipitada máxima de asfaltenos varía según las condiciones del fluido y el medio. En teoría, al realizar curvas de precipitación para asfaltenos puros se obtiene un mayor valor de asfaltenos precipitados en comparación a la cantidad precipitada de una mezcla resina-asfalteno. Esto debido a que los asfaltenos inestables forman agregados y al momento de depositarse ocupan menos sitios activos en la superficie de la roca (Figura 8). La cantidad máxima de asfaltenos precipitados depende de la concentración de asfaltenos asociables y la concentración de resinas y aromáticos en el medio.

5.2.3. Estabilidad de los Asfaltenos

El término de “estabilidad” se usa para describir la capacidad del crudo para precipitar asfaltenos, o en otras palabras, la disolución de los asfaltenos en el crudo. Una muestra de aceite se considera inestable si se observan asfaltenos precipitados. La precipitación es el fenómeno de formación de compuestos semisólidos a partir de la fase líquida, cambios en presión, temperatura y composición.

Los criterios de estabilidad son herramientas prácticas para detectar problemas de precipitación de asfaltenos en el yacimiento y soportan teorías importantes como la agregación, la estabilización de resinas y la saturación de hidrocarburos livianos, a continuación se registran los criterios más importantes de estabilidad:

5.2.4. Parámetro de Solubilidad.

El concepto del parámetro de solubilidad (2,57) se describe como el cambio en la energía cohesiva de la siguiente forma:

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

Donde U es la energía interna de vaporización y v es el volumen molar.

En artículos más recientes (9,58–60), el parámetro de solubilidad se calcula como

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

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

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

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

Determinar el parámetro de solubilidad de los asfaltenos es realmente una incertidumbre, debido a las diferencias en definición y procedimientos experimentales para obtenerlo. A continuación se muestran algunos registros de literatura los cuales registran valores de solubilidad de los asfaltenos:

- Hirschberg y colaboradores (1984) reporta parámetros de solubilidad de los asfaltenos de 19.5 [$MPa^{0.5}$] con correcciones en función de la temperatura. Hirschberg (2) introduce el concepto de solubilidad de los asfaltenos como una aproximación termodinámica del modelo de Flory-Huggins al clasificar a los asfaltenos como moléculas poliméricas. El fenómeno de solubilidad está asociado a tres fenómenos de equilibrio (6): La agregación limita los agregados a un tamaño de nanoagregados de asfaltenos –Tabla 2-, la interacción de las resinas o peptización asume que las moléculas se encuentran en solución y el grado de solubilidad de los asfaltenos el cual decrece si las resinas son disueltas preferencialmente por el aceite.
- Lian (1994) usa la definición de miscibilidad de los asfaltenos en varios solventes y obtiene rangos entre 17.6 a 21.3 [$MPa^{0.5}$].

- Yarranton y Masliyah (1996) determina el parámetro de solubilidad en un rango de 19 a 21 [$MPa^{0.5}$] por correlaciones en función del contenido de asfaltenos, tolueno y heptano.
- Anderson (1999) investiga la relación entre volumen de asfaltenos precipitados y el volumen de una muestra de crudo y en base a sus resultados obtiene parámetros de solubilidad entre 19 y 22 [$MPa^{0.5}$] a condiciones ambientales.
- Wang y Buckley (2001) usa el volumen molar de los asfaltenos y el parámetro de solubilidad como parámetros de ajuste en su modelo de solubilidad. El parámetro de solubilidad ajustado tiene un rango de 20 a 20.5 [$MPa^{0.5}$].
- Verdier (2006) usa la energía interna y la densidad de las moléculas de asfaltenos para determinar parámetros de solubilidad entre 20 y 23 [$MPa^{0.5}$].
- Panter y Veytsman (2015) corrigen las correlaciones de van Krevelen (1981) para obtener el parámetro de solubilidad del asfalteno en función de las caracterizaciones atomísticas del crudo. El parámetro de solubilidad obtenido muestra un rango entre 20 y 24 [$Mpa^{0.5}$] y diferencia los asfaltenos obtenidos del crudo y asfaltenos obtenidos de asfaltos.

Otra forma de obtener el parámetro de solubilidad de los asfaltenos es por medio de correlaciones empíricas:

- Buckley en 1998 ([61,62](#)) improvisa un modelo de solubilidad de los asfaltenos como una función del índice de refracción - F_{RI} - en donde evalúa el parámetros de solubilidad para diferentes tipos de asfaltenos (Ecuación 10).

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

δ es el parámetro de solubilidad en $Mpa^{1/2}$.

El método de Fan y coautores ([63](#)), relaciona el índice de refracción como una función del SARA del aceite por medio de la siguiente función:

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

- Wang & Civan ([40](#)) describe que; el parámetro de solubilidad de los asfaltenos varía según las concentraciones de solvente y el tiempo de reacción y se puede obtener en función de la temperatura por medio de la siguiente expresión:

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

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

- La correlación de Van Krevelsen (56) estudia la posibilidad de obtener el parámetro de solubilidad promedio por medio de las contribuciones de sus átomos y la relación de aromaticidad. El parámetro de solubilidad para una molécula de asfalteno promedia está dada por:

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

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

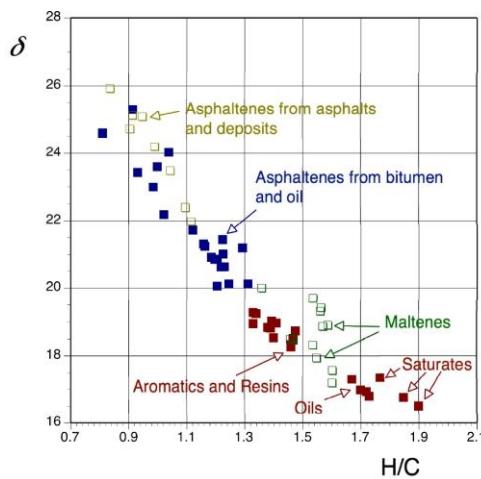


Figura 9. Parámetro de solubilidad, δ [$Mpa^{0.5}$], para asfaltenos y fracciones bituminosas calculados usando la Ecuación 10 (79)

5.2.5. Criterios de Estabilidad

Boer, en 1995, explica que los asfaltenos requieren cierto grado de sobresaturación antes de que el precipitado aparezca, de lo contrario muchas de las operaciones de producción serían imposibles de realizar puesto que las instalaciones de superficie se obstruirían en poco tiempo. La precipitación depende de una serie de factores, como el tiempo, la temperatura, la turbulencia y el medio en el que se precipitan. Los cambios relativos de la solubilidad debido a la caída de presión permiten incrementar la cantidad de precipitados asfalténicos (22). Los cambios en temperatura afectan muy poco la solubilidad de los asfaltenos.

El criterio de estabilidad se convierte en una herramienta de predicción (64), en la que es posible evaluar el índice de daño en el yacimiento según las condiciones de presión. La grafica de Boer's, Figura 10, muestra la severidad de los problemas de acuerdo a la diferencia entre la presión de

yacimiento y la presión de saturación. El diagrama es pesimista y asume que todo el yacimiento está saturado de asfaltenos.

Los índices de estabilidad coloidal descrito por Yen en 2001 (7), pronostica la estabilidad por medio de las relaciones Resinas/asfalteno. Se calcula en base a las fracciones SARA del petróleo, usando la siguiente relación:

$$CII = \frac{\% \text{saturados} + \% \text{ Asfaltenos}}{\% \text{ Resinas} + \% \text{ Aromaticos}} \quad (11)$$

Cuando el índice de estabilidad coloidal CII, es menor que 0.7 los asfaltenos se encuentran estables en el petróleo, si la relación es mayor a 0.9 los asfaltenos se encuentran inestables. Esta relación solo muestra cierto grado de confiabilidad y no debe usarse como herramienta predictivas. Otras técnicas muestran diferentes relaciones resina-asfalteno, como Stability Cross Plot SCP (65) o las gráficas de Stankiewicz (66).

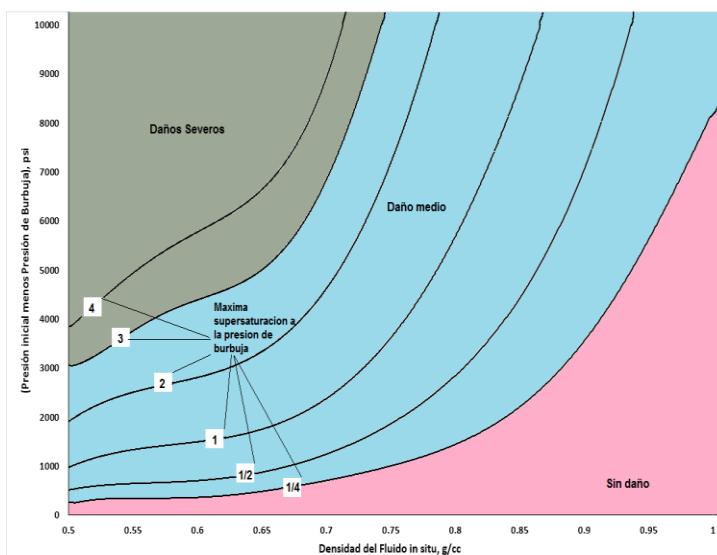


Figura 10. Máxima supersaturación de asfaltenos a la presión de burbuja (22)

5.2.6. Reversibilidad.

La precipitación de asfaltenos se considera un proceso reversible con los cambios de presión (21,67), sin embargo el efecto con la temperatura no es totalmente claro. A bajas temperaturas la cinética de agregación de los asfaltenos es lenta. Algunos autores prefieren tomar el proceso de agregación como un efecto parcialmente reversible (68), especialmente en condiciones por debajo del onset de precipitación.

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

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

5.2.7. Efecto de la Presión Sobre la Precipitación.

El efecto de la presión es más pronunciada en cercanías al punto de burbuja. Los asfaltenos se estabilizan a altas presiones hasta el punto de presión onset en donde la concentración de asfaltenos se hace cero. Al disminuir la presión durante el proceso de producción de petróleo, el volumen relativo de la fracción de componentes ligeros aumenta y la solubilidad del asfalteno en el crudo disminuye y empieza el proceso de floculación. En la Figura 11 se muestra el comportamiento de la presión sobre una muestra de petróleo, se distingue un aumento del contenido de asfaltenos a medida que la presión desciende hasta el punto de burbuja. Cuando la presión es inferior a la presión de burbuja, los asfaltenos se solubilizan de nuevo debido a la evaporación de los compuestos livianos.

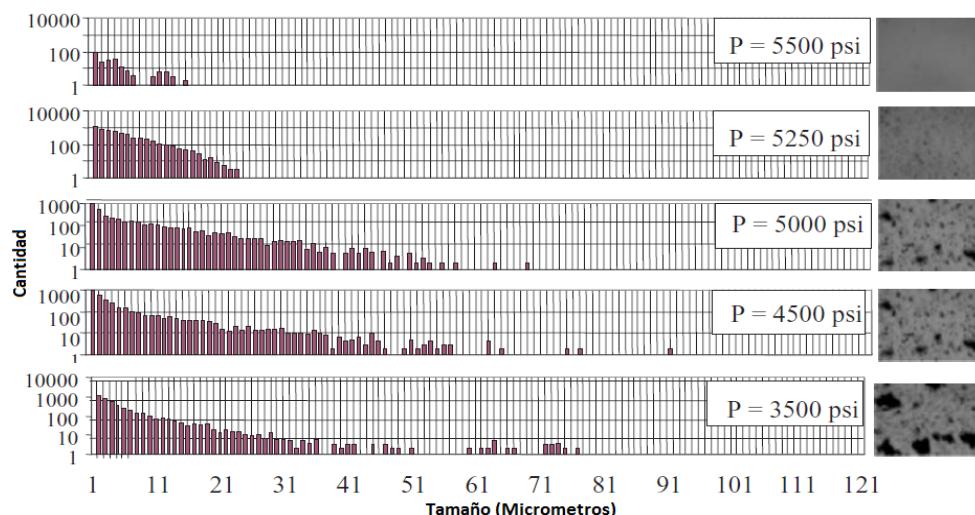


Figura 11. Muestra de PSA y HPM de asfaltenos para un experimento de despresurización ([Tomado de Hammami & Ratulowski](#))

5.2.8. Efecto de la Temperatura Sobre la Precipitación.

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

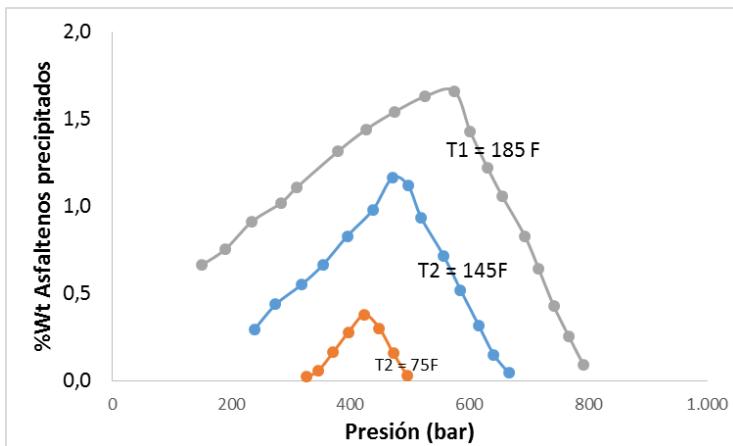


Figura 12. Efecto de la presión y la Temperatura sobre la precipitación de asfaltenos (Wang, 1999)

5.2.9. Efecto de la Composición Sobre la Precipitación.

Si el crudo es vulnerable a la precipitación de asfaltenos, los problemas debido a la alta saturación de crudo se presentan con mayor frecuencia, en especial para crudos livianos (22). En general los asfaltenos se vuelven más estables en crudos pesados que en crudos livianos, la viscosidad y el contenido de las arcillas ayudan a estabilizar el contenido de asfaltenos por lo que no se espera precipitación de asfaltenos.

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

5.3. Modelos Matemáticos de Precipitación.

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

Los modelos matemáticos constituyen una herramienta que relaciona los parámetros físico-químicos del sistema asfaltenos-solvente (medio de dispersión o solubilización) con los mecanismos intermoleculares que dan origen a la aglomeración y precipitación (69). Los modelos predictivos se dividen en cuatro grupos:

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

5.3.1. Modelos de Solubilidad.

El modelo de solubilidad es un modelo analítico usado para determinar la precipitación de asfaltenos en un medio precipitante. El análisis se realiza en dos partes, la primera usa un enfoque tradicional en el equilibrio líquido - vapor asumiendo que no ocurre precipitación de asfaltenos, y la segunda estima la precipitación de asfaltenos a partir del equilibrio líquido - líquido. (2,28,70–72)

Los asfaltenos en solución se consideran como un sistema de dos componentes: una fase pura de asfaltenos y otra fase rica en aceite incluyendo las resinas. La fase de separación es calculada usando el modelo de Flory-Huggins el cual considera a los asfaltenos como moléculas poliméricas monodispersas. Hirschberg y colaboradores obtienen la siguiente expresión para encontrar la fracción soluble de asfaltenos:

$$\phi_A = \exp\left(\frac{V_A}{V_L}\left[1 - \frac{V_L}{V_A} - \frac{V_L}{RT}(\delta_A - \delta_L)^2\right]\right) \quad (12)$$

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

La aproximación de Hirschberg sugiere que la agregación de asfaltenos es totalmente reversible (Ver Anexo 1), sin embargo modelos actuales modifican esta aproximación y proponen a considerar a las moléculas como estructuras polidispersas y reemplazar el modelo de Flory-Huggins por el modelo de Scott- Magat. (19,20,32)

Chung y colaboradores (12) realizaron modificaciones a esta teoría asumiendo que los cambios debido a la presión se consideraban insignificantes. El modelo de predicción se realiza bajo el principio de equilibrio líquido-sólido en función de la temperatura, composición y coeficientes de actividad de los asfaltenos solubles en una solución orgánica. El modelo de Chung pretende corregir el modelo de Hischberg a partir de aproximaciones experimentales el cual se sintetiza en la siguiente expresión:

$$X_{AL} = X_{AS} \exp\left[-\frac{\Delta H_A}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{AM}}\right) - \frac{V_A}{RT}(\overline{\delta_L} - \delta_A)^2 - \ln\frac{V_A}{\overline{V_L}} - 1 + \frac{V_A}{\overline{V_L}}\right] \quad (13)$$

Donde X_{AL} es la fracción mol de los asfaltenos disueltos en el aceite. ΔH_A , T_{AM} , R, δ_A , V_A son respectivamente Calor latente de vaporización, Temperatura de vaporización, Constante de los gases ideales, parámetro de solubilidad y volumen molar de los asfaltenos sólidos, y $\overline{\delta_L}$, $\overline{V_L}$ valores promedio del parámetro de solubilidad y volumen molar de la fase líquida.

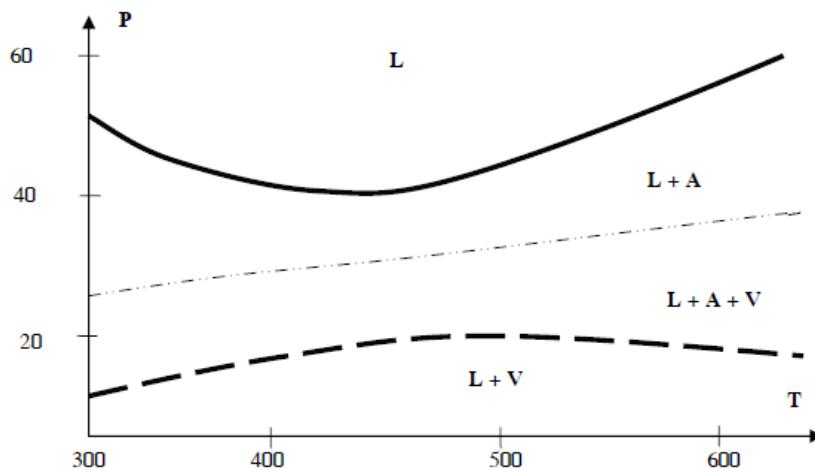


Figura 13. Envolvente de precipitación sobre diagrama de fases P-T.

La envolvente de precipitación se construye en base a la obtención de la presión onset del sistema. La presión onset corresponde a la presión donde los asfaltenos comienzan a desestabilizarse y posteriormente a precipitarse. Puede determinarse cuando la cantidad de asfaltenos solubles es cero. Esta envolvente se construye para determinar zonas de inestabilidad de asfaltenos en función de la presión y la temperatura, se pueden reconocer áreas en la que se encuentran en equilibrio el líquido y los asfaltenos por encima de presión de burbuja, equilibrio líquido-vapor y asfaltenos y por debajo de la presión de burbuja (Figura 13).

5.3.1. Modelo de Sólidos.

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

$$f_i^S = f_i^L \quad (14)$$

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

$$f_i^S = \gamma_i^S x_i^S f_i^{0S} \exp \left[\int_0^P \frac{v_i^S dP}{RT} \right] \quad (15)$$

El equilibrio termodinámico se afecta por tres parámetros importante, el efecto de interacción molecular entre componentes, el efecto sobre la temperatura y el efecto sobre la presión. En el sistema líquido-sólido el cambio de volumen molar es muy pequeño por lo que los cambios de volumen según la presión se desprecian.

La relación entre la fugacidad estándar del sólido f_i^{0S} y la fugacidad de la estándar de la fase líquida f_i^{0L} se calcula en función de la energía libre de Gibbs:

$$\ln\left(\frac{f_i^{0L}}{f_i^{0S}}\right) = \frac{\Delta h_i^f}{RT} \left[1 - \frac{T}{T_i^f}\right] + \frac{\Delta C_p}{R} \left[1 - \frac{T_i^f}{T} + \ln\frac{T_i^f}{T}\right] \quad (16)$$

Donde Δh_i^f y T_i^f corresponden al calor latente de fusión y la temperatura de fusión del soluto i. ΔC_p es la diferencia entre la capacidad calorífica de las dos fases, R es la constante de los gases ideales. Usualmente el segundo término de la Ecuación 16 es muy pequeño y puede ser despreciado.

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

$$x_A^L = \exp\left[-\frac{\Delta h_i^f}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_i^f}\right) - \frac{v_A^L}{RT} (\delta_m - \delta_A)^2 - \ln\frac{v_A^L}{v_m} - 1 + \frac{v_A^L}{v_m}\right] \quad (17)$$

x_A^L es la fracción de asfaltenos en solución. Si se asume solución ideal la Ecuación 6 se transforma en:

$$x_A^L = \exp\left[-\frac{\Delta h_i^f}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_i^f}\right)\right] \quad (18)$$

Si la cantidad de asfaltenos en solución es máxima entonces la Ecuación 17 se reduce a la Ecuación 12 del modelo de Hirschberg el cual sobreestima la fracción de asfaltenos solubles.

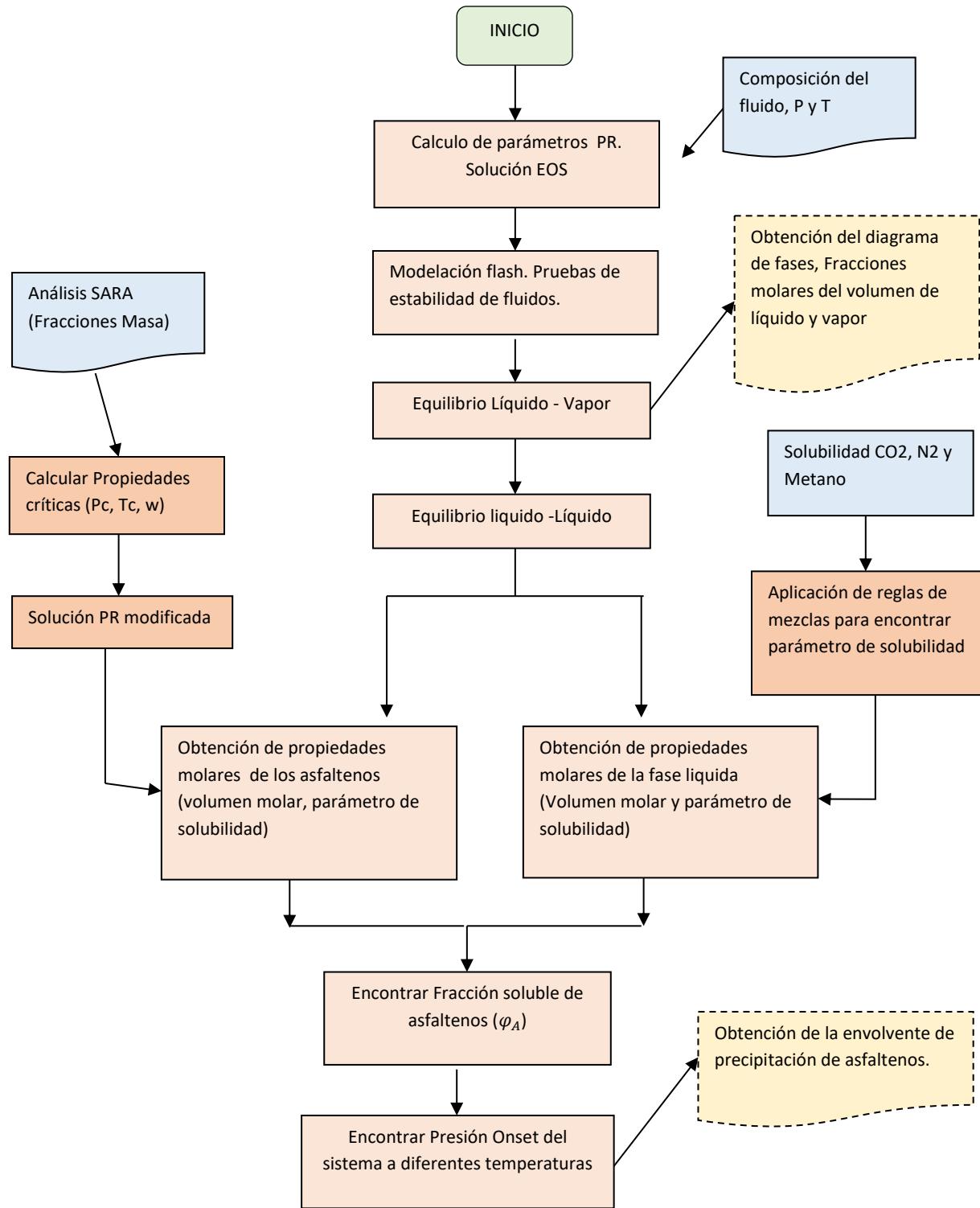


Figura 14. Diagrama de flujo para la construcción de la envolvente de precipitación de asfaltenos
Construcción de la curva de precipitado de asfaltenos a partir del modelo de solubilidad.

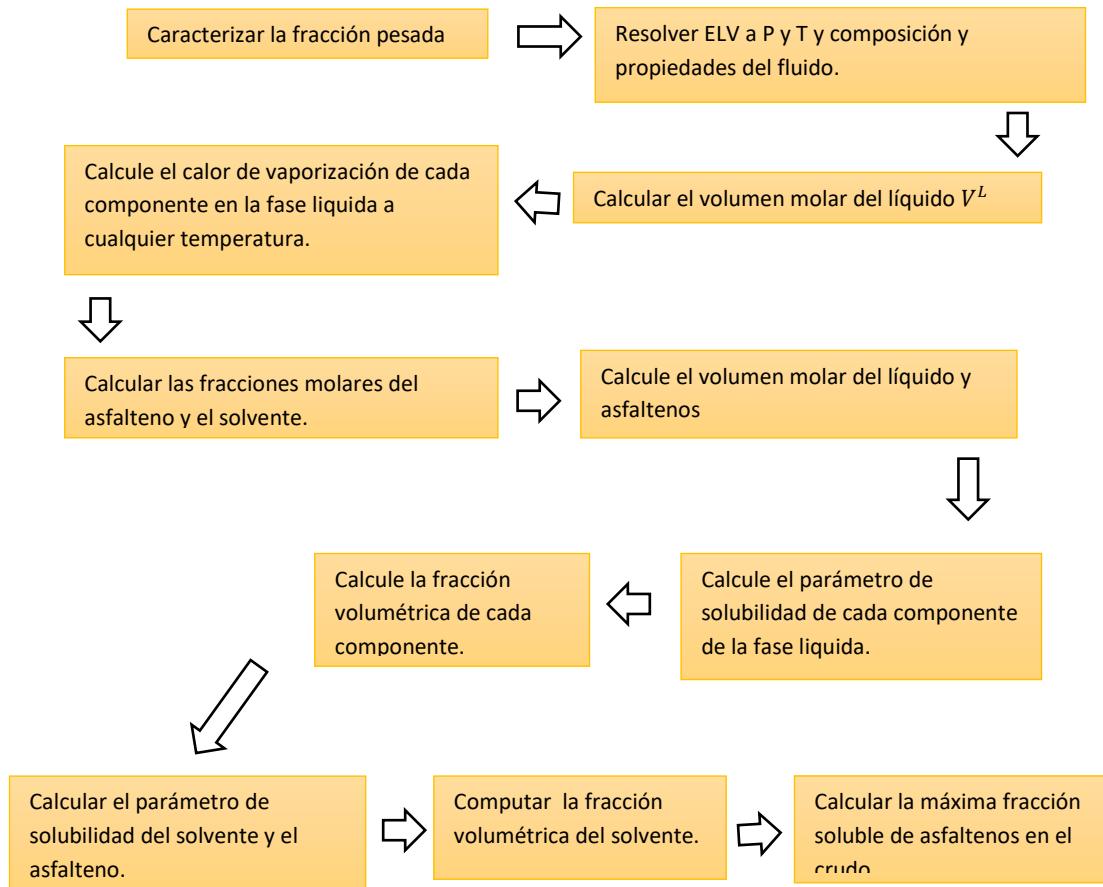


Figura 15. Diagrama de flujo para la construcción de la envolvente de precipitación de asfaltenos a partir del modelo de solución sólida.

Tabla 2. Modelo matemático para predecir la envolvente de precipitación de asfaltenos a partir del modelo de sólidos.

Calor Latente de vaporización	$(\Delta H_i)_T = (\Delta H_i)_{T_B} \left(\frac{T_{ci} - T}{T_{ci} - T_{Bi}} \right)^{0.38} \left[\frac{\text{cal}}{\text{gm} - \text{mol}} \right]$ $(\Delta H_i)_{T_B} = 1.014 [T_{Bi} (8.75 + 4.571 \log T_{Bi})]$ $T_{ci} = T \text{ critica [K]; } T_{Bi} = T \text{ ebullición [K]}$
Fracción de solvente	$X_s = \sum_{i=1}^{NC-NA} X_i$
Fracción de solvente	$X_{asf} = \sum_{i=NC-NA+1}^{NC} X_i$ <p>NC: número de componentes. NA: número de componentes con peso mayor o igual a 500</p>
Volumen de la fase líquida	$V_i^L = X_i V_L$
Volumen de la fase asfaltenos	$V_{asf}^L = X_{asf} V_L$

Volumen de la fase solvente	$V_{sol}^L = V_L - V_{asf}^L$
Parámetro de solubilidad	$\delta_i = \frac{((\Delta H_i)_T - RT)^{1/2}}{V_i^L}$
Fracción volumétrica líquida	$\phi_i^L = \frac{X_i V_i^L}{\sum_i^{NC} X_i V_i^L}$
Parámetro de solubilidad del solvente	$\delta_{sol} = \sum_{l=1}^{NC-NA} \phi_i^L \delta_i$
Parámetro de solubilidad del asfalteno	$\delta_{asf} = \sum_{i=NC-NA+1}^{NC} \phi_i^L \delta_i$
Fracción volumétrica del solvente	$\phi_{sol}^L = \frac{X_{sol} V_{sol}^L}{V^L}$
Máxima Fracción de asfaltenos solubles	$(\phi_A)_{Max} = \exp \left[\left(\frac{V_{asf}^L}{V_{sol}^L} - 1 \right) \phi_{sol}^L - \frac{(\delta_{asf} - \delta_{sol})^2}{RT} V_{asf}^L (\phi_{sol}^L)^2 \right]$

5.3.2. Modelo Termodinámico Coloidal.

Este modelo asume que las moléculas de asfaltenos se encuentran en suspensión en una fase líquida estabilizadas por resinas absorbidas en su superficie. Cambios de presión, temperatura o de concentración causan desestabilización de las resinas haciendo que las moléculas de los asfaltenos -consideradas como partículas sólidas- se agreguen y formen estructuras largas que se precipitan dependiendo de su tamaño (11,49,73).

El equilibrio líquido-vapor se realiza calculando los potenciales químicos de los asfaltenos y del fluido solvente a partir del modelo de Flory-Huggins. En este tipo de aproximación el proceso de agregación se considera irreversible.

A partir de consideraciones moleculares y estructuras coloidales recientes se postula el modelo de Yen-Mullins (74) el cual realiza una aproximación física en base al modelo Flory-Huggins-Zou. El modelo provee fundamentos para entender la dispersión de los asfaltenos en el petróleo en función de la concentración, la densidad y las fuerzas moleculares.

La Figura 16 muestra a los asfaltenos dispersos y/o suspendidos en petróleo y/o solvente de tres formas (1) moléculas, (2) nano agregados y (3) clúster de nano agregados.



Figura 16. Modelo Yen-Mullins. Las moléculas tienen una masa molar promedio de ~ 750 g/mol. Los Nanoagregados tiene ~6 moléculas y los clúster tiene en promedio 8 Nanoagregados (75).

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

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

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

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

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

$$\frac{\Delta\mu_r}{RT} = \ln(\phi_r) + 1 - \frac{V_r}{V_L} + \frac{V_r}{RT} (\delta_L - \delta_r)^2 \quad (19)$$

Donde $\Delta\mu_r$ representa el potencial químico de las resinas en la fase petróleo, ϕ_r la fracción de volumen de resina en el líquido, V_r y V_L Volumen molar de la resina y el líquido, δ_L y δ_r parámetros de Solubilidad de la resina y el líquido.

Los autores plantean que en el Onset de Floculación

$$\Delta\mu_r = \Delta\mu_r^\sigma \quad (20)$$

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

Cuando $\Delta\mu_r < \Delta\mu_r^\sigma$ las resinas no estabilizan los asfaltenos y estos flocularán.

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

5.3.3. Modelo Termodinámico de Micelización.

Las micelas son agregados moleculares con superficies activas se caracterizan por poseer dos grupos representativos de moléculas, las polares o hidrofílicas y las no polares o hidrofóbicas. Para el caso de los asfaltenos, las micelas se describen con grupos aromáticos polinucleares con alta fuerza molecular y componentes alifáticos de baja solubilidad en el núcleo y alrededor cadenas moleculares de baja aromaticidad. Pan & Firoozabadi (14) describen a las micelas como una estructura compuesta de un núcleo de asfaltenos rodeado de un anillo de resinas y solventes, Figura 17.

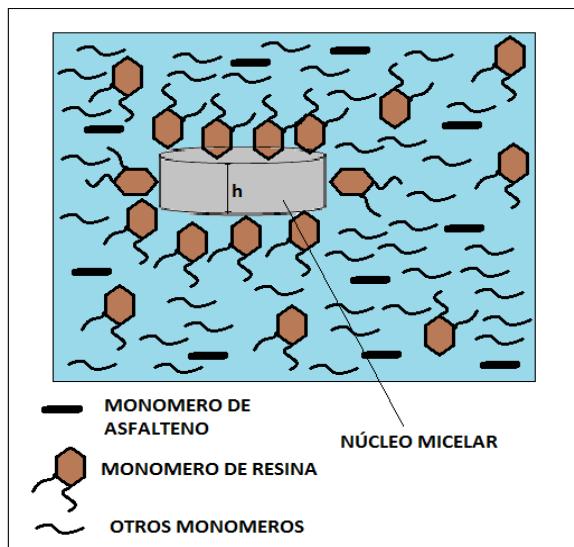


Figura 17. Micelas, monómero de asfaltenos y resinas en el petróleo (76).

Un cambio de composición o una aplicación externa de potencial puede perturbar el balance de fuerzas en las micelas causando un proceso irreversible de floculización de asfaltenos. El efecto de irreversibilidad puede explicarse debido a la reducción en la tensión superficial del fluido cuando es agregado un solvente lo que dificulta la absorción de las resinas (Storm, 1996). Estos resultados contradicen a los de Leontaritis & Mansoori el cual asume procesos reversibles.

Se ha observado que este proceso es poco probable y no se aplica en agregados asfalténicos debido a que los asfaltenos se asocian de maneras diferentes (68,77), sin embargo se propone modelar el equilibrio líquido - líquido como una combinación de seudo compuestos puros de resinas y asfaltenos y considerar los efectos de las interacciones asfalteno-asfalteno y resina-asfalteno.

5.3.4. Ecuaciones de Estado (EOS) Cubicas.

Una de las ventajas de las ecuaciones de estado cubicas es la versatilidad y el amplio número de avances que se registran hasta la época. La ecuaciones de estado no se limitan al modelamiento de equilibrio líquido-vapor, si no que modelan con precisión sistemas en equilibrio líquido-líquido y líquido-sólido. En la industria del petróleo las ecuaciones típicas de aplicación corresponde a las ecuaciones de estado Peng-Robinson (PR) y Soave-Redlich-Kwong (SRK). Para el modelamiento de asfaltenos muchos autores han propuesto teorías de solución, en especial a los modelos de solución sólida en donde la fracción pesada del crudo se divide en dos fases, la fase libre de asfaltenos y la fase pura de asfaltenos. En el modelo de solubilidad, el parámetro de solubilidad descrito en la Ecuación 12 se calcula en función del volumen del líquido, la temperatura y las propiedades críticas de la mezcla. En la Sección 5.5 se detalla el uso de la ecuación de estado cubicas en el equilibrio de fases.

El procedimiento para estimar la envolvente de precipitación de asfaltenos se describe en dos pasos:

- Estimar la densidad del líquido, la presión de saturación y los factores de compresibilidad del líquido de la mezcla a diferentes condiciones de presión. Los factores de compresibilidad se estiman a partir de las ecuaciones de repulsión y atracción de la ecuación de estado (Valdferrama, J; 2003).
- Obtener la fracción soluble de asfaltenos a partir del modelo de Flory –Huggins (FH) modificado (Anexo 1). El modelo FH estima el potencial químico de los asfaltenos disuelto en los asfaltenos (xx,xx), Ecuación 21:

$$\frac{\hat{\mu}_i^L - \hat{\mu}_i^{\circ L}}{RT} = \ln(\Phi_i) + 1 - \frac{V_i^L}{V_m^L} + \frac{V_i^L}{RT}(\delta_i - \delta_m)^2 \quad (21)$$

Donde $\Phi_i = \frac{x_i V_i^L}{V_m^L}$, y $\delta_m = \sum_{i=1}^{nc} \Phi_i \delta_i$, $\hat{\mu}_i^L$ es el potencial químico del componente i en la fase líquida y $\hat{\mu}_i^{\circ L}$ es el potencial químico en el estado de referencia. V_i^L Es el volumen molar del líquido del compuesto puro i a P y T de una solución, R es la constante de los gases ideales, V_m^L es el volumen molar de la mezcla y δ_i es el parámetro de solubilidad del componente i a T de la solución.

La Ecuación (21) se convierte de forma conveniente en el coeficiente de actividad γ_i^L de la forma:

$$\gamma_i^L = \exp \left[\ln \left(\frac{V_i^L}{V_m^L} \right) + 1 - \frac{V_i^L}{V_m^L} + \frac{V_i^L}{RT}(\delta_i - \delta_m)^2 \right] \quad (22)$$

A partir del concepto de fugacidad f_i^L

$$f_i^L = x_i \gamma_i f_i \quad (23)$$

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

$$\phi_A^L = \exp \left[\frac{V_A^L}{V_m^L} - 1 - \frac{V_A^L}{RT}(\delta_A - \delta_m)^2 \right] \quad (24)$$

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

$$M_{AD} = M_{AT} - \rho_A \phi_A^L V_T^L \quad (25)$$

$$M_{AT} = 0.01 * (\text{Asfaltenos iniciales, wt\%}) \rho_{mix}^L V_T^L \quad (26)$$

La cantidad precipitada de asfaltenos:

$$W_{AP} = 100 * \left(\frac{M_{AD}}{\rho_{mix}^L V_T^L} \right) \quad (27)$$

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

Los resultados de las ecuaciones cubicas registran algunas imprecisiones debido a que consideran estructuras moleculares del tipo esferas rígidas y fuerzas intermoleculares de amplio rango, sin embargo algunos modelos optan por calibrar y ajustar parámetros en base a resultados experimentales. Esto debido al potencial de las ecuaciones de estado cubicas para realizar cálculos de forma rápida y eficiente. Algunos autores cuestionan la aplicabilidad de las ecuaciones cubicas en los complejos de alto peso molecular y moléculas polares y basan su aproximación en la teoría de asociación de moléculas, la cual asume la presencia de puentes de hidrógeno y la forma asimétrica de las moléculas.

5.3.5. Ecuaciones de estado CPA.

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

$$Z = Z^{físico} + Z^{asociación} \quad (28)$$

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a(T)}{v(v - b)} + \frac{RT}{v} \left(\frac{\partial \tilde{a}^{aso}}{\partial \rho} \right) \rho \quad (29)$$

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

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a(T)}{v(v - b)} + \frac{RT}{2v} \left(1 + \frac{1}{v} \frac{\partial \ln g}{\partial (1/v)} \right) \sum_i X_i \sum_{A_i} (1 - X_{Ai}) \quad (30)$$

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

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

$$X_{Ai} = \frac{1}{1 + \rho \sum_j X_j \sum_{B_j} X_{Bj} \Delta^{A_i B_j}} \quad (31)$$

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

La fuerza de asociación $\Delta^{A_i B_j}$ esta dada por:

$$\Delta^{A_i B_j} = \varrho(\rho) \left[\exp\left(\frac{\varepsilon^{A_i B_j}}{RT}\right) - 1 \right] b_{ij} \beta^{A_i B_j} \quad (32)$$

$\varepsilon^{A_i B_j}$ Es la energía de asociación y $\beta^{A_i B_j}$ es el volumen de asociación. Cuando ocurre auto-asociación la Ecuación (24)

$$\Delta^{A_i B_i} = \varrho(\rho) \left[\exp\left(\frac{\varepsilon^{A_i B_i}}{RT}\right) - 1 \right] b_{ii} \beta^{A_i B_i} \quad (33)$$

La función de distribución radial $\varrho(\rho)$ se calcula en función de la densidad reducida del líquido (η):

$$\varrho(\rho) = \frac{1}{1 - 1.9\eta} \quad (34)$$

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

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

En mezclas, se deben aplicar reglas de mezclas para determinar los parámetros físicos de asociación:

$$a = \sum_i \sum_j X_i X_j a_{ij}, \text{ Donde } a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (35)$$

k_{ij} Son los coeficientes de interacción binaria y

$$b = \sum_i X_i b_i \quad (36)$$

Los parámetros de asociación de la EOS CPA combinan reglas de asociación cruzadas, lo que permite la asociación entre cada una de las moléculas.

$$\varepsilon^{A_i B_i} = \frac{\varepsilon^{A_i B_i} + \varepsilon^{A_j B_j}}{2}, \quad \beta^{A_i B_i} = \frac{\beta^{A_i B_i} + \beta^{A_j B_j}}{2} \quad (37)$$

Otras reglas de mezclas usan una combinación como la siguiente:

$$\varepsilon^{A_i B_i} = \sqrt{\varepsilon^{A_i B_i} \varepsilon^{A_j B_j}}, \quad \beta^{A_i B_i} = \sqrt{\beta^{A_i B_i} \beta^{A_j B_j}} \quad (38)$$

En modelos de asfaltenos, es difícil predecir la cantidad de sitios activos. Modelos simplistas consideran dos sitios de asociación (xx), lo que permite la formación de dímeros. Los asfaltenos tienen una alta tendencia de asociarse con otras moléculas y formar estructuras más largas. En

adición, los asfaltenos interactúan con las resinas y alcanzan una estabilización parcial en el crudo (xx).

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

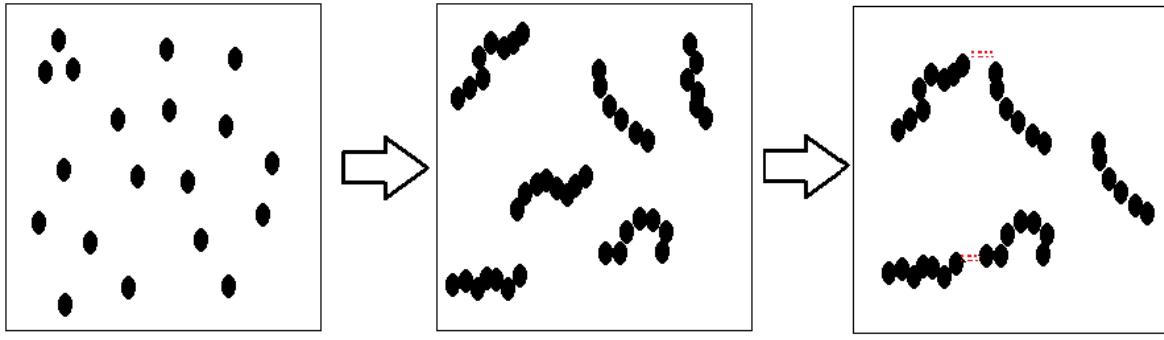
En modelos de solución sólida, se consideran tres componentes adicionales: Los asfaltenos, los aromáticos/resinas y los saturados. La densidad de estos pseudo componentes varía según el tipo de crudo y su relación con el peso molecular, para aromáticos/resinas toma valores próximos a 1.01 g/cc y para asfaltenos 0.185 g/cc, sin embargo se debe considerar que estos valores son relativos y varían según la técnica experimental usada para detectar el peso molecular.

Wu et. Al. (xx) simplifica el modelo de asociación en mezclas que contienen asfaltenos y resinas. El número de asociación de moléculas de asfalto (N_A) puede tomar valores de dos, tres o seis y el parámetro de asociación de volumen κ_{AA} y κ_{AR} son asumidas idénticas e iguales a 0.005 ó 0.024. La energía de auto-asociación de los asfaltenos varía entre 1340 y 3725 K (xx, xx, xx).

El valor de la energía de asociación entre las moléculas de asfaltenos es dependiente de la polaridad de los asfaltenos (xx), y su magnitud (ε_{AA}/k_B) muestra rangos entre 1500 y 12000 K (xx). Idealmente el parámetro de asociación ε_{AA} se toma como constante y se omiten los efectos de presión y temperatura en el yacimiento.

5.3.6. Ecuaciones de Estado SAFT.

Esta alternativa de cálculo usa la teoría de perturbación derivada de la mecánica estadística. La teoría dinámica de asociación (SAFT) descrita por Chapman aplica la teoría de perturbación extendida a cadenas de moléculas (24). Las moléculas son modeladas como cadenas de esferas rígidas agrupadas y las propiedades del fluido son obtenidas por expansión de las propiedades de referencia (30). En el estado inicial, las moléculas de una mezcla se encuentran desconectadas o desparecidas de grupos o segmentos (Figura 18).



$$A = A^{\text{Seg.}} + A^{\text{Cadena}} + A^{\text{Asoc.}}$$

Figura 18. SAFT asume las moléculas como cadenas formadas por clúster de esferas. La energía libre de la mezcla corresponde a la suma de la energía libre de cada segmento y la energía libre debido a la formación de cadenas y la asociación (Panuganti, 2013).

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

$$A^{res} = A - A_{ideal} \quad (39)$$

$$A^{res} = A^{\text{seg.}} + A^{\text{cadena}} + A^{\text{asoc}}$$

$$A^{res} = m(A_0^{hs} + A_0^{disp}) + A^{\text{cadena}} + A^{\text{asoc}} \quad (40)$$

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

$$m = \sum_i X_i m_i \quad (41)$$

De acuerdo a la teoría de perturbación, las interacciones entre moléculas se distribuye en dos partes: la parte repulsiva y la parte atractiva (78). Las contribuciones repulsivas se presentan en interacciones del tipo A^{hs} y las interacciones atractivas en el tipo A^{disp} .

Debido a la habilidad de predecir el comportamiento de fases en mezclas simples, puentes de hidrógeno, compuestos polares y mezclas de polímeros (79), se presentan diferentes modificaciones y extensiones de la ecuación SAFT. Uno de los desarrollos más representativos considera la interacción de compuestos polares y no polares en el modelo PC-SAFT propuesto por Gross y Sadowski en el año 2001 (28). La ecuación de estado PC-SAFT expresa el factor de compresibilidad de una mezcla como una desviación del factor de compresibilidad del gas ideal según las contribuciones atractivas y repulsivas de las moléculas.

$$Z = 1 + Z^{hc} + Z^{disp} \quad (42)$$

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

La contribución de la energía libre por esferas rígidas en la ecuación de estado la muestra Masoori y colaboradores (80):

$$\frac{A_0^{hs}}{RT} = \frac{6}{\pi\rho} \left[\frac{\zeta_2^2 + 3\zeta_1\zeta_2\zeta_3^2}{\zeta_3(1 - \zeta_3)^2} - \zeta_0 \left(1 - \frac{\zeta_3^3}{\zeta_2^3} \right) \ln(1 - \zeta_3) \right] \quad (43)$$

Donde

$$\zeta_k = \frac{\pi\rho}{6} \sum_i X_i m_i d_i^k \quad (44)$$

Y

$$d_i(T) = \sigma_i \left[1 - 0.12 \exp \left(\frac{-3u_i^0}{kT} \right) \right] \quad (45)$$

En las ecuaciones 43, 44 y 45, d_{ii}^k es el diámetro en función de la temperatura de las especies i en unidades de Angstroms y σ_i es el diámetro independiente de la temperatura de los segmentos.

La contribución por las cadenas se obtiene según la expresión:

$$\frac{A^{cadena}}{RT} = \sum_i X_i (1 - m_i) \ln g_{hg}(d_{ii}) \quad (46)$$

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

$$g_{hg}(d_{ii}) = \left[\frac{1}{1 - \zeta_3} + \frac{3d_{ii}\zeta_2}{2(1 - \zeta_3)^2} + \frac{d_{ii}^2\zeta_2^2}{2(1 - \zeta_3)^3} \right] \quad (47)$$

$$d_{ii} = \frac{d_i d_j}{d_i + d_j}$$

En términos del factor de compresibilidad

$$Z^{hc} = mZ^{hs} + \sum_i X_i (1 - m_i) \rho \frac{\partial \ln g_{hg}(d_{ii})}{\partial \rho} \quad (48)$$

Expresiones de Boublík y Mansoori (81) son usadas para mezclas de esferas rígidas en la Ecuación 40.

$$Z^{hc} = \frac{\zeta_3}{1 - \zeta_3} + \frac{3\zeta_1\zeta_2}{\zeta_0(1 - \zeta_3)^2} + \frac{3\zeta_2^3 - \zeta_3\zeta_2^3}{\zeta_0(1 - \zeta_3)^3} \quad (49)$$

El término de asociación se expresa como:

$$\frac{A^{Asoc}}{RT} = \sum_i X_i \left[\sum_{A_i} \left(\ln X^{A_i} - \frac{X^{A_i}}{2} \right) + \frac{1}{2} m_i \right] \quad (50)$$

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

$$X^{A_i} = \left[1 + \sum_j \sum_{B_j} \rho_j X^{B_j} \Delta^{A_i B_j} \right]^{-1} \quad (51)$$

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

$$\Delta^{A_i B_i} = d_{ij}^3 g_{ij}(d_{ii})^{seg} k^{A_i B_i} \left[\exp \left(\frac{\varepsilon^{A_i B_i}}{kT} \right) - 1 \right] \quad (52)$$

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

$$g_{ij}(d_{ij})^{seg} \cong g_{ij}(d_{ij})^{hs} \quad (53)$$

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

$$u^0 = \varepsilon \rightarrow u = u^0 \left(1 + \frac{e}{kT} \right) \text{ y } \frac{e}{k} = 10 \text{ con pocas excepciones} \quad (54)$$

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

$$g_{ij}(d_{ij})^{seg} \cong g_{ij}(d_{ij})^{hs} = \frac{2 - \eta}{2(1 - \eta)^3} \quad (55)$$

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

$$A^{seg} = A_0^{seg} \sum_i X_i m_i \quad (56)$$

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

$$A_0^{seg} = A_0^{hs} + A_0^{disp} \quad (57)$$

Donde

$$\frac{A_0^{hs}}{RT} = \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1-\eta)^2} \quad (58)$$

Y

$$A_0^{disp} = \frac{\varepsilon R}{k} \left(A_{01}^{disp} + \frac{A_{02}^{disp}}{T_R} \right) \quad (59)$$

Donde:

$$\begin{aligned} A_{01}^{disp} &= \rho_R [-0.85959 - 4.5424\rho_R - 2.1268\rho_R^2 + 10.285\rho_R^3] \\ A_{02}^{disp} &= \rho_R [-1.9075 - 9.9724\rho_R - 22.216\rho_R^2 + 15.904\rho_R^3] \end{aligned} \quad (60)$$

La cantidades reducidas están dadas por $T_R = kT/\epsilon$ y $\rho_R = [6/(2^{0.5}\pi)]\eta$.

En la ecuación de estado PC-SAFT, el término de dispersión se calcula en función de la distribución radial entre los segmentos. O'Lenick y colaboradores expresa la energía libre de Helmholtz de dispersión como:

$$\frac{A^{disp}}{kTN} = \frac{A_1}{kTN} + \frac{A_2}{kTN} \quad (61)$$

Donde

$$\frac{A_1}{kTN} = -2\pi\rho m^2 \left(\frac{\varepsilon}{kT}\right) \sigma^3 \int_1^\infty \tilde{u}(x) g^{hc} \left(m; \frac{x\sigma}{d}\right) x^2 dx \quad x = \frac{r}{\sigma} \quad y \tilde{u}(x) = \frac{u(x)}{\varepsilon} \quad (62)$$

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

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

Y

$$\frac{A_2}{kTN} = -\pi\rho m \left(1 - Z^{hc} + \rho \frac{\partial Z^{hc}}{\partial P}\right)^{-1} m^2 \left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^2 \sigma^3 \frac{\partial}{\partial \rho} \left[\rho \int_1^\infty \tilde{u}(x) g^{hc} \left(m; \frac{x\sigma}{d}\right) x^2 dx \right] \quad (63)$$

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

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

Las ecuaciones 62 y 63 se desarrollaron usando el potencial de Lennard-Jones y la función de distribución radial de O'Lenick. Los términos a_{ji} y b_{ji} corresponden a constantes universales descritas en la Tabla 3.

Tabla 3. Constantes universales para las ecuaciones 54 y 55 en la EOS PC-SAFT (24).

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

Simulación de asfaltenos con PC-SAFT:

El comportamiento de fases de los asfaltenos requiere la definición de cuatro seudocomponentes que representa una muestra de crudo: nitrógeno (N_2), dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4) y seudocomponentes saturados (hidrocarburos C_2 hasta la fracción pesada). Los parámetros m , σ y ε para N_2 , CO_2 y CH_4 se encuentran disponibles en literatura. Para los hidrocarburos livianos (n-alcanos) se identifican correlaciones en base al peso molecular:

$$m = 0.0253MW + 0.9263 \quad (64)$$

$$\sigma = (0.1037MW + 2.7985) \times 10^{-10}/m + 0.9263 \quad (65)$$

$$\frac{\varepsilon}{k} = 32.8 \ln(MW) + 80.398 \quad (66)$$

Gonzales, D. y colaboradores (XX), proponen modelar el contenido de los asfalteno a partir de la fracción SARA. La fase líquida que contiene asfaltenos se divide en tres seudocomponentes: saturados, aromáticos/resinas y asfaltenos. La caracterización se realiza en la fracción pesada (por ejemplo, C30+) y el cálculo de los parámetros PC-SAFT se obtienen por correlaciones que involucran peso molecular, aromaticidad, aromáticos polinucleares (PNA) y componentes derivados del

benceno. Las ecuaciones 67 - 69 muestran como calcular m , σ y ε para PNA y 70-72 para derivados bencénicos (XX):

$$m = 0.0139MW + 1.2988 \quad (67)$$

$$\sigma = (0.0597MW + 4.2015) \times 10^{-10} / m \quad (68)$$

$$\frac{\varepsilon}{k} = 119.4 \ln(MW) + 230.21 \quad (69)$$

$$m = 0.0208MW + 0.9136 \quad (70)$$

$$\sigma = (0.0901MW + 3.1847) \times 10^{-10} / m \quad (71)$$

$$\frac{\varepsilon}{k} = 40.059 \ln(MW) + 101.18 \quad (72)$$

Algunos valores m , σ y ε para asfaltenos tomados de literatura se muestran en la Tabla 4 y para el pseudocomponente aromáticos + resinas en la Tabla 5.

Tabla 4. Parámetros m , σ y ε PC-SAFT de diferentes muestras de asfalteno.

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

Tabla 5. Parámetros m , σ y ε PC-SAFT de diferentes muestras de Aromáticos + Resina.

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

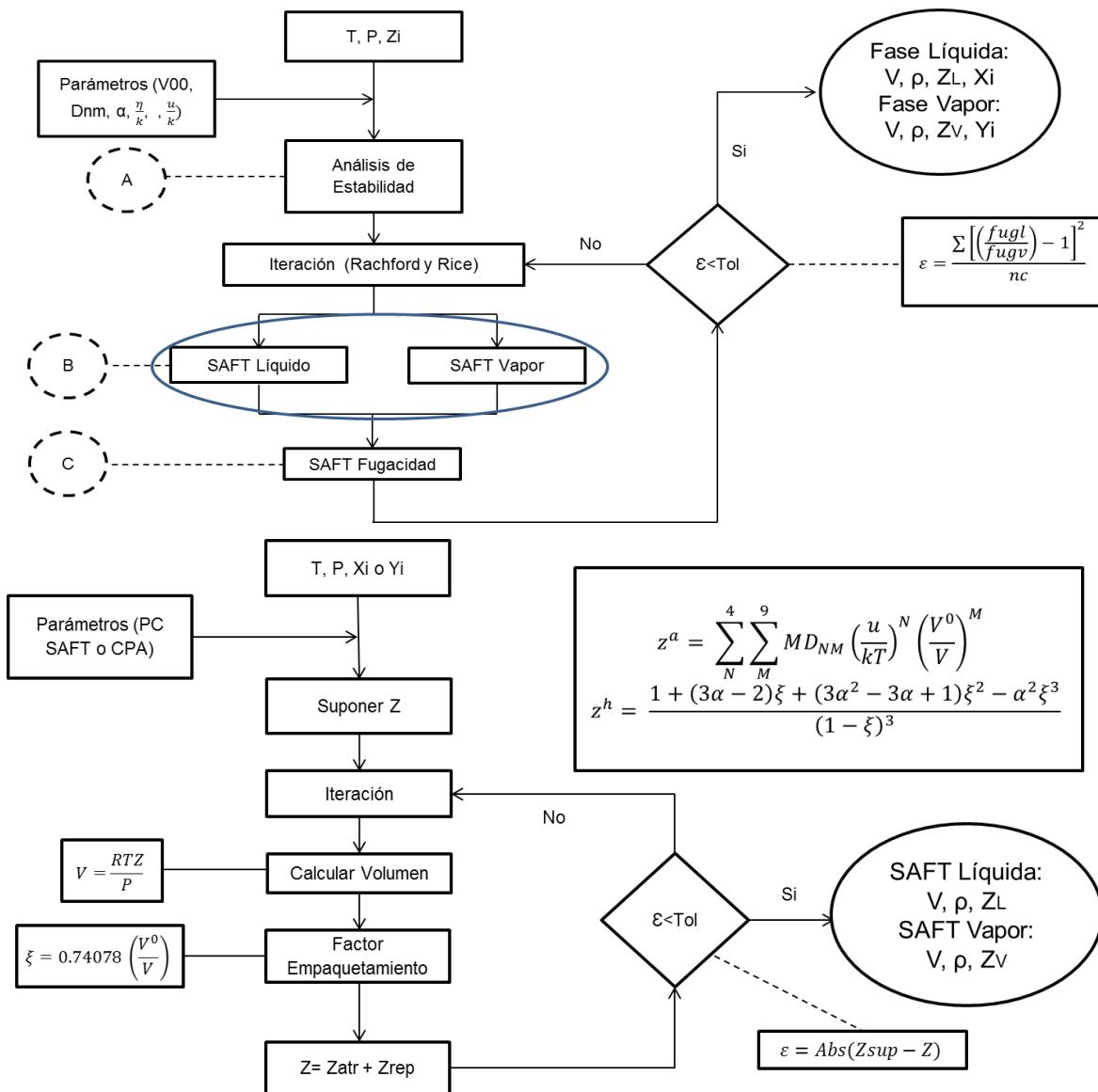


Figura 19. Diagrama de flujo para encontrar envolvente P-T usando ecuaciones de estado SAFT.

5.4. Modelo Termodinámico Comportamiento De Fases.

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

5.4.1. Caracterización de la Fracción Pesada.

Para simular el comportamiento de un fluido de yacimiento se necesita una caracterización de la composición del crudo, número de componentes, propiedades críticas y factor acéntricos. La composición de una mezcla de hidrocarburos se identifica normalmente por los componentes y la fracción molar de cada uno de ellos. Los componentes son hidrocarburos puros hasta el C₆, generalmente, CO₂, N₂, H₂S y el resto de los hidrocarburos se presenta como C₇₊ a esta fracción se le conoce como fracción pesada o fracción plus.

La fracción plus es la más pesada y corresponde a la agrupación de varios compuestos que llevan el nombre del último hidrocarburo después de la fracción SCN – Single Carbon Number- seguido de un (+). Las principales propiedades de la fracción plus como peso molecular, gravedad específica y/o temperatura de ebullición se obtienen en laboratorio a partir de una prueba TBP. Las propiedades críticas y el factor acéntrico se obtienen a partir de correlaciones (82). Al igual que en la fracción SCN existen numerosas correlaciones para encontrar las propiedades críticas de la fracción pesada entre ellas se encuentran la caracterización de Cavett (1967), Rowe (1978), standing (1977), Riazi-Daubert (1987), Katz-Firoozabadi-Whitson (1985), William-Teja (1987) (83,84).

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

- Considerar la fracción pesada como un componente más (pseudocomponente) y mediante correlaciones calcular sus propiedades críticas (P_c, T_c y w). De la fracción pesada la información que normalmente se posee es su fracción molar y su peso molecular.
- Fraccionar el componente pesado en pseudocomponentes, cada uno identificado por un determinado número de átomos de carbono (C₇, C₈,..... C_{n+}) conocidos como pseudocomponentes de número de carbono simple (SCN), a los cuales se les determina mediante correlaciones o procedimientos sus propiedades físicas.
- Después del fraccionamiento se procede a realizar un reagrupamiento de los pseudocomponentes obteniendo grupos de hidrocarburos que incluyen un determinado rango de carbonos; estos pseudocomponentes se conocen como de número de carbono múltiple (MCN) y el número de SCN que incluye un pseudocomponente de MCN depende de las características de los primeros. Una vez se define los pseudocomponentes de MCN por medio del criterio de porcentaje de pesos moleculares, el cual reagrupa los pseudocomponentes de manera que cada grupo tenga un porcentaje de peso similar; sus propiedades físicas se obtienen a partir de las propiedades físicas de los pseudocomponentes de SCN para lo cual se aplica las leyes de mezclas.

5.4.2. Ecuación de Estado Cubica en el Equilibrio Liquido-Vapor.

Las ecuaciones de estado juegan un papel importante en el estudio de fluidos, y en el equilibrio de fases de mezclas de hidrocarburos. Originalmente, las ecuaciones de estado se usaban para pronosticar propiedades de compuestos puros, sin embargo el avance de la termodinámica

estadística permitió la inclusión de mezclas de componentes polares y no polares (78) en rangos más amplios de presión y temperatura.

Las ecuaciones de estado pueden ser usadas para calcular propiedades en equilibrio líquido-vapor, líquido-líquido y en condiciones supercríticas según los puntos de estabilidad de la mezcla multicomponente. La ecuación de estado a desarrollar es la propuesta por Peng y Robinson en 1976, puesto que ha demostrado buenas aproximaciones a las mezcla de hidrocarburos en los diferentes estados de equilibrio.

5.4.3. Ecuación de Estado Peng-Robinson

Las moléculas en el fluido están sujetas a dos tipos de fuerzas, una fuerza atractiva y otra fuerza repulsiva. Imagine dos moléculas como esferas rígidas. Cuando las moléculas están separadas por una larga distancia las fuerzas atractivas son muy pequeñas o nulas. Si la distancia entre las moléculas decrece, las fuerzas atractivas pueden aumentar. Estas relaciones se mantienen hasta distancias pequeñas, cuando las moléculas o esferas rígidas están en contacto las fuerzas de repulsión son dominantes. En la Figura 20, el parámetro b es la distancia aproximada de la distancia en las esferas rígidas y el parámetro a es la medida de las fuerzas atractivas de las moléculas. La medida de la presión puede pensarse como la suma del término de repulsión y el término de atracción.

$$P_{repulsión} = \frac{RT}{V - b} \quad (73)$$

$$P_{atracción} = -\frac{a\alpha}{V(V + b) + b(V - b)} \quad (74)$$

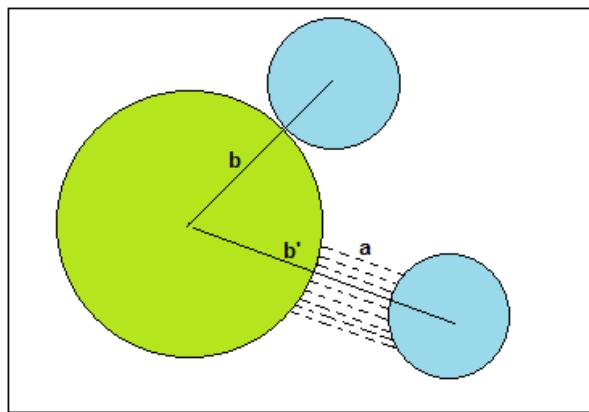


Figura 20. Fuerzas de atracción y repulsión entre pares de moléculas.

Sumando las interacciones entre las fuerzas -Ecuaciones 74 y 75-, se obtiene la ecuación de estado Peng – Robinson la cual se describe en la siguiente ecuación:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a\alpha}{V(V + b) + b(V - b)} \quad (75)$$

En donde R es la constante de gases reales, T la Temperatura del sistema, V el volumen, a y b los parámetros de interacción entre moléculas, definidos por las siguientes reglas de mezclas:

$$a_i = 0,45724 \frac{R^2 T_{ci}^2}{P_{ci}} \quad ; \quad b_i = 0,0778 \frac{RT_{ci}}{P_{ci}} \quad (76)$$

$$\alpha = \left[1 + m \left(1 - \sqrt{T/T_{ci}} \right) \right]^2 \quad (77)$$

El valor de m tiene en cuenta el efecto de los componentes pesados dentro de la ecuación, por lo que se debe ajustar según los valores del factor acéntrico:

$$m = \begin{cases} 0,3796 + 1,5422\omega - 0,2699\omega^2 & ; \quad \omega < 0,49 \\ 0,379642 + 1,48503\omega - 0,1644\omega^2 + 0,016667\omega^3 & ; \quad \omega \geq 0,49 \end{cases} \quad (78)$$

La Ecuación 8 se reescribe introduciendo el factor de compresibilidad "Z = PV/RT":

$$Z^3 + (B - 1)Z^2 + (A - 3B^2 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (79)$$

Donde A y B se definen de la siguiente forma:

$$A = \frac{(a\alpha)_m P}{(RT)^2} \quad ; \quad B = \frac{b_m P}{RT} \quad (80)$$

Las constantes A y B se calculan según las reglas de mezclas y los coeficientes de interacción k_{ij} :

$$(a\alpha)_m = \sum_i \sum_j [x_i x_j \sqrt{a_i a_j \alpha_i \alpha_j} (1 - k_{ij})] \quad (81)$$

$$b_m = \sum_i [x_i b_i] \quad (82)$$

5.4.4. Cálculo de la Presión de Burbuja.

La presión de burbuja juega un papel importante en la determinación de los puntos de estabilidad en la precipitación de asfaltenos. De Boer y Leerlooyer, describen a la presión de burbuja como el punto de estabilidad en el que se presenta mayor cantidad de precipitados. En el equilibrio de fases el punto de saturación se estima usando los coeficientes de fugacidad y las constantes de equilibrio siguiendo los siguientes pasos:

- a- Proporcionar una presión supuesta de saturación para empezar los cálculos. Se recurre a la zona donde existe cambio de estabilidad a la temperatura de cálculo

- b- Estimar los valores de K_i usando la aproximación de Wilson.

$$\ln K_i = \ln \frac{P_{ci}}{P} + 5.373(1 + \omega_i) \left(1 - \frac{T_{ci}}{T} \right) \quad (83)$$

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

$$y_i^{i+1} = z_i K_i^j, \quad i = 1, 2, 3, \dots, N. \quad (84)$$

- d- Calcular las fugacidades en cada fase:

$$\begin{aligned} \ln \frac{f^L}{x_i P} &= \ln \varphi_i^L = \frac{b_i(Z^L - 1)}{b_m} - \ln(Z^L - B) \\ &\quad - \left[\frac{A}{2\sqrt{2}B} \right] \left[\frac{2\Psi_i}{(aa)_m} - \frac{b_i}{b_m} \right] \ln \left[\frac{Z^L + (1 + \sqrt{2})B}{Z^L - (1 - \sqrt{2})B} \right] \end{aligned} \quad (85)$$

Donde

$$\Psi_i = \sum_j [y_j \sqrt{a_i a_j \alpha_i \alpha_j} (1 - k_{ij})] \quad (86)$$

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

- f- Calcular los nuevos K_i usando el diagrama de flujo (ver Figura 21) y la Ecuación 87.

$$\ln K_i = \ln \varphi_i^L - \ln \varphi_i^V \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (87)$$

- g- Evaluar las ecuaciones 83 y 84 en la Ecuación 87 y calcular F en la Ecuación 88

$$F = \sum_{i=1}^N z_i K_i - 1 \quad (88)$$

- h- Calcular la presión de burbuja en la $(j+1)^{\text{th}}$ iteración con la ecuación 89.

$$P^{j+1} = P^j - \frac{F^j}{\left(\frac{dF}{dP} \right)^j} \quad (89)$$

Donde

$$\frac{dF}{dP} = \sum_{i=1}^N z_i K_i \left(\frac{\partial \ln \varphi_i^L}{\partial P} - \frac{\partial \ln \varphi_i^V}{\partial P} \right) \quad (90)$$

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

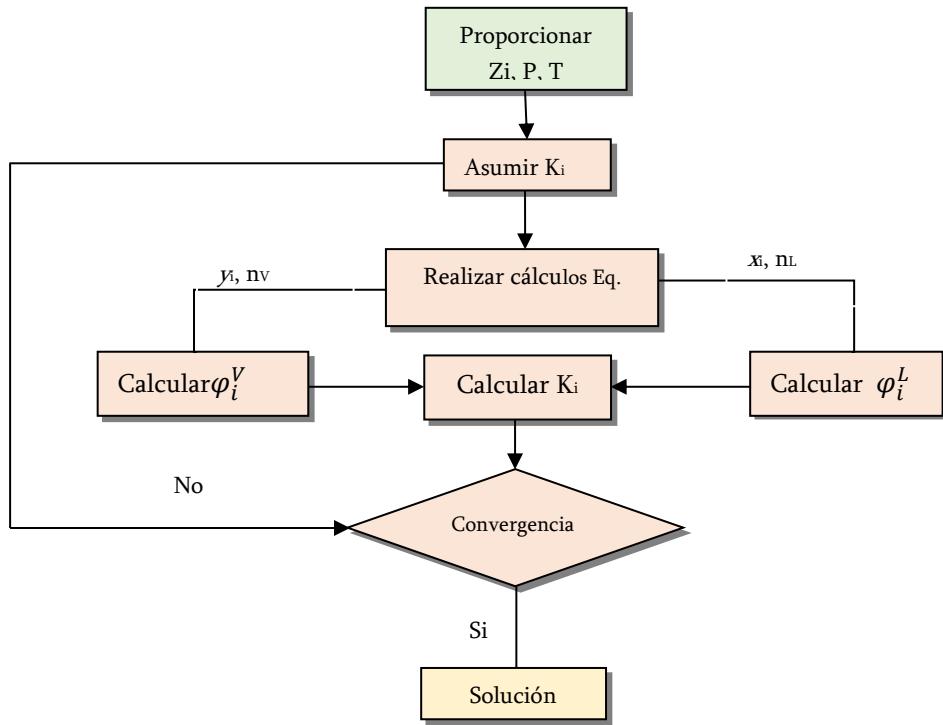


Figura 21. Diagrama de flujo para el cálculo de las constantes de equilibrio

5.4.5. Calculo del Punto Crítico

El punto crítico es crucial en el cálculo de estabilidad de mezclas multicomponente con diferentes fases. La temperatura del punto crítico se puede usar como herramienta para identificar las zonas de líquido y gas en una mezcla. En la Figura 22, por encima de la curva de puntos de burbuja y de rocío se identifican zonas de una sola fase de modo que

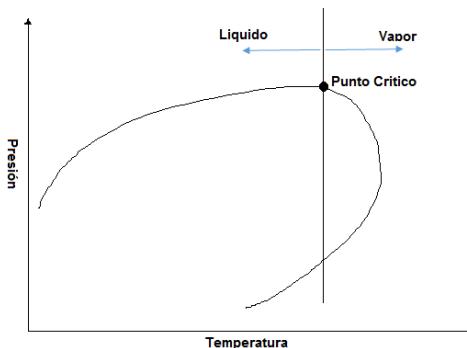


Figura 22. Punto crítico de una mezcla de hidrocarburos.

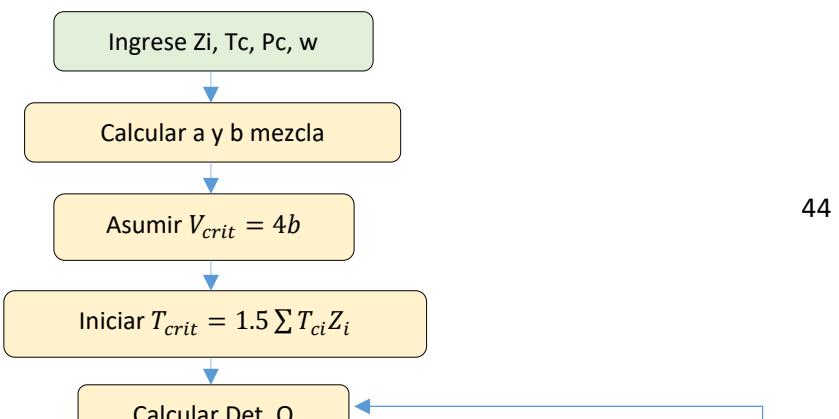


Figura 23. Diagrama de flujo para el cálculo del punto Crítico

5.4.6. Equilibrio de Fases

El equilibrio de fases se usa para entender el comportamiento de fases fluidas y se relaciona con el equilibrio termodinámico el cual se define como el estado en el que dos o más sustancias no homogéneas sometidas a las mismas condiciones de presión, temperatura y composición no son capaces de experimentar cambios de estado. En condiciones de equilibrio no se observan cambios macroscópicos de transferencia de masa ni de energía de una fase a otra.

En un sistema de m componentes el equilibrio entre las fases líquido y vapor se cumple cuando se cumplen las siguientes relaciones:

$$T^V = T^L \quad (93)$$

$$P^V = P^L \quad (94)$$

$$\mu_1^V = \mu_1^L \quad (95)$$

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

:::

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

El proceso para encontrar las fracciones líquidas y vapor en equilibrio se le conoce como cálculos flash. Diferentes autores combinan técnicas iterativas para llegar a los puntos de equilibrio, la técnica más común se conoce como solución SSI, Figura 25, la cual involucra la solución de fases por el método de Rachford-Rice –Ecuación 100- y solución de la ecuación cubica por el método de Newton-Raphson.

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

$$n = n_V + n_L \quad (96)$$

$$nz_i = n_V y_i + n_L x_i \quad (97)$$

Se define la fracción de vapor como:

$$V = \frac{n_V}{n_V + n_L} \quad (98)$$

Si $\sum y_i = \sum x_i = \sum z_i = 1$, se puede sustraer las composiciones de la fase líquida y vapor como $\sum(y_i - x_i) = 0$. Se introduce la función de equilibrio como $K_i = y_i/x_i$

$$z_i = Vy_i + (1 - V)x_i \quad (99)$$

$$\sum_{i=1}^N (y_i - x_i) = \sum_{i=1}^N \frac{z_i(k_i - 1)}{1 + V(k_i - 1)} = 0 \quad (100)$$

La Ecuación 36 corresponde la ecuación de Rachford-Rice. Al realizar un balance de masa, se obtiene las composiciones de las fases líquido y vapor:

$$x_i = \frac{z_i}{V(K_i - 1) + 1}; \quad y_i = \frac{z_i K_i}{V(K_i - 1) + 1} = K_i x_i \quad (101)$$

En mezclas de hidrocarburos, los métodos de cálculos flash varían según el tipo de fluido y las condiciones del yacimiento. Wang y Barker, proponen trabajar como método no iterativos en base a parámetros reducidos obtenidos experimentalmente. Michelsen propone evaluar los cálculos

flash usando tres parámetros reducidos en tres ecuaciones no lineales sin tener en cuenta el número de componentes de la mezcla. Métodos más recientes involucran el uso de un mayor número de parámetros reducidos e igual número de ecuaciones no lineales (81).

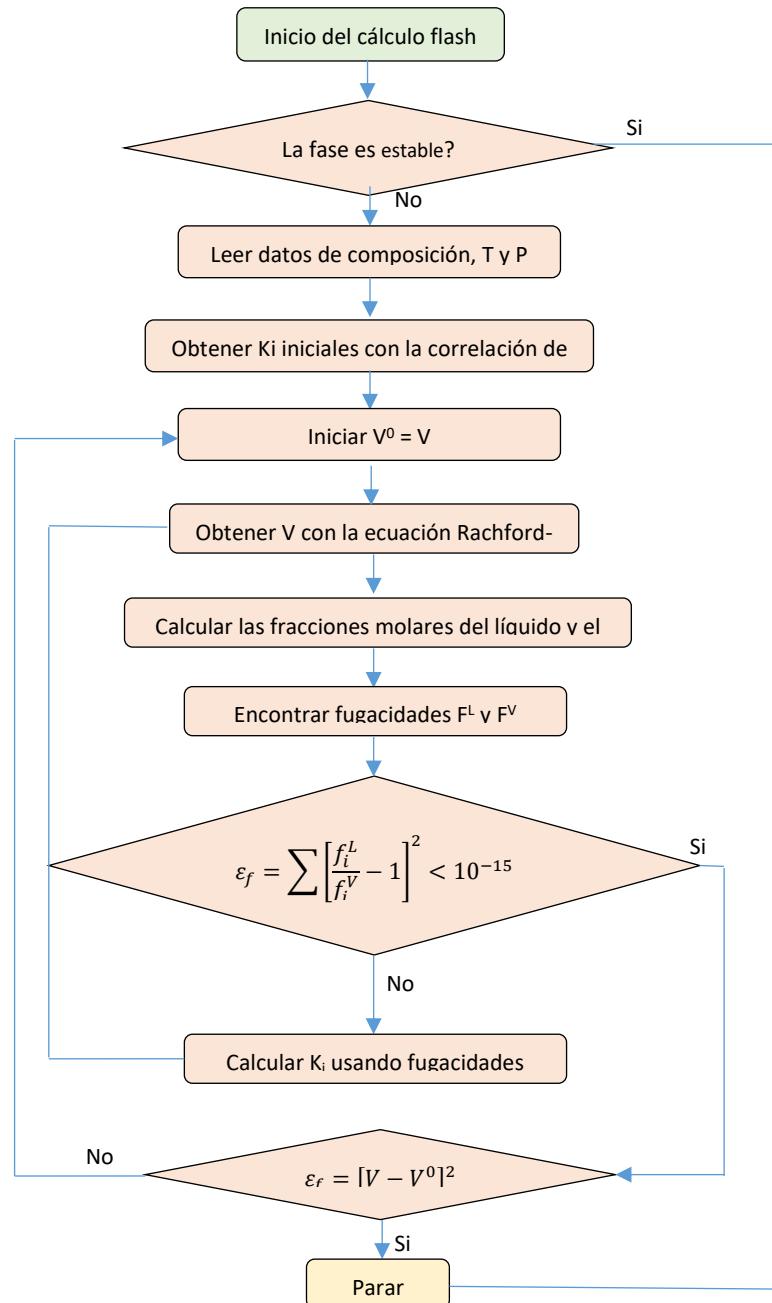


Figura 24. Diagrama de Flujo para calculo flash del sistema SSI

5.4.7. Prueba de estabilidad

Los cálculos flash en fluidos con presencia de asfaltenos son complicados de realizar puesto que no se conocen el número de fases a priori. El mejor método para discretizar el número de fases resulta de realizar pruebas de estabilidad en base a la minimización de la energía libre de Gibbs (13). En la

Figura 25, se describe el flujo algorítmico para estimar la presencia de fases en una mezcla multicomponente. En general, cuando la fugacidad del compuesto más pesado excede a la fugacidad de la fugacidad del asfalteno, la fase pura de asfalteno existe.

$$\begin{array}{ll} \ln f_{nc\ liq} \geq \ln f_A & \text{La fase pura asfaltenos existe} \\ \ln f_{nc\ liq} < \ln f_A & \text{La fase pura asfaltenos no existe} \end{array} \quad (102)$$

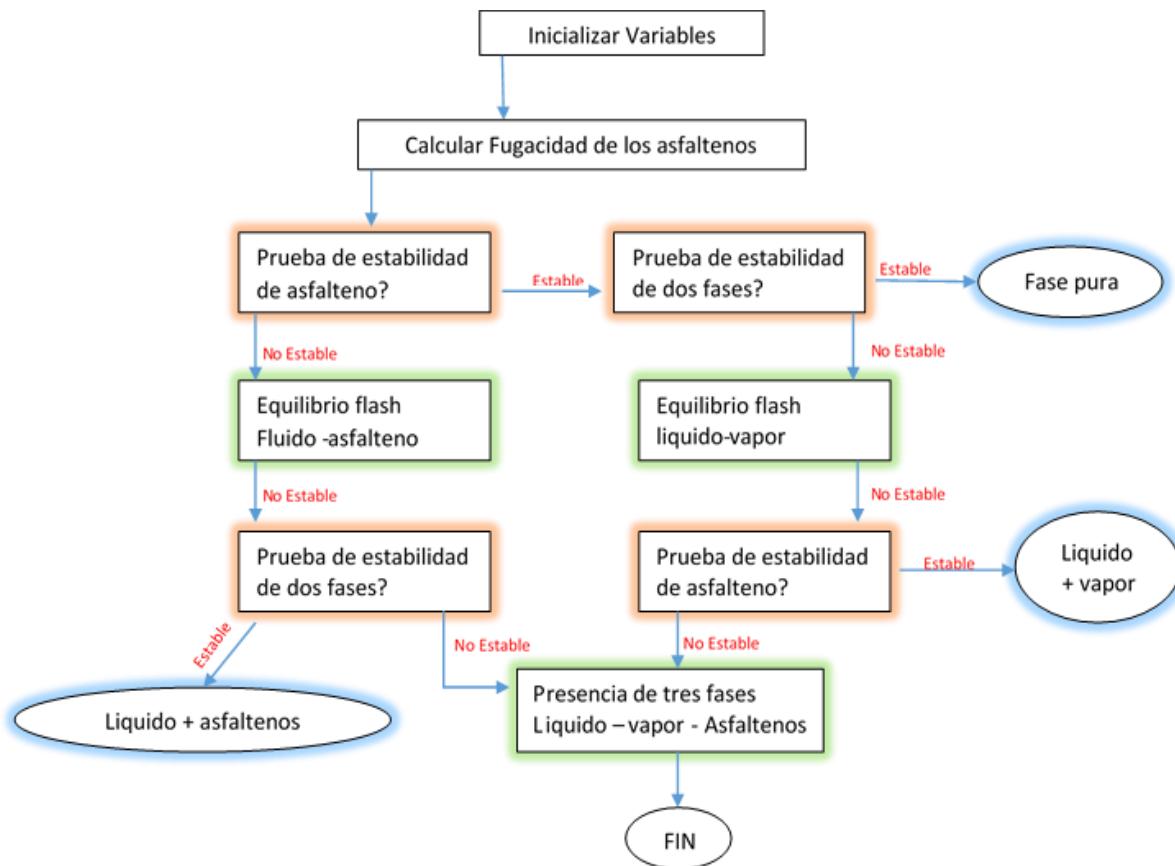


Figura 25. Diagrama de Flujo para realizar prueba de estabilidad en tres fases Liquido- vapor- asfalteno (13)

En la Figura 25 la presencia de asfaltenos se muestra principalmente en la fase líquida. La fase gaseosa no es de gran importancia al momento de realizar pruebas de estabilidad, sin embargo la formación de líquido condensado puede afectar la presencia de asfaltenos. En procesos de inyección de gas, la inestabilidad de asfaltenos se puede acelerar y aumentar el proceso de precipitación debido a la perdida de solubilidad del fluido.

5.4.8. Resultados Previos: Algoritmo Equilibrio Liquido-Vapor

Este informe contiene los resultados de las simulaciones realizadas con el modelo computacional de equilibrio de fases. El modelo computacional es una herramienta programada en FORTRAN

siguiendo los fundamentos para solucionar el equilibrio fases por cálculos flash, la solución de la ecuación de estado y el cálculo de presiones de saturación por cambios de estabilidad.

La simulación se realiza en 15 diferentes tipos de fluidos a los cuales se les conoce la composición y la temperatura de burbuja obtenida de forma experimental. En la Figura 26 y la Tabla 6 se muestra los diferentes pozos simulados.

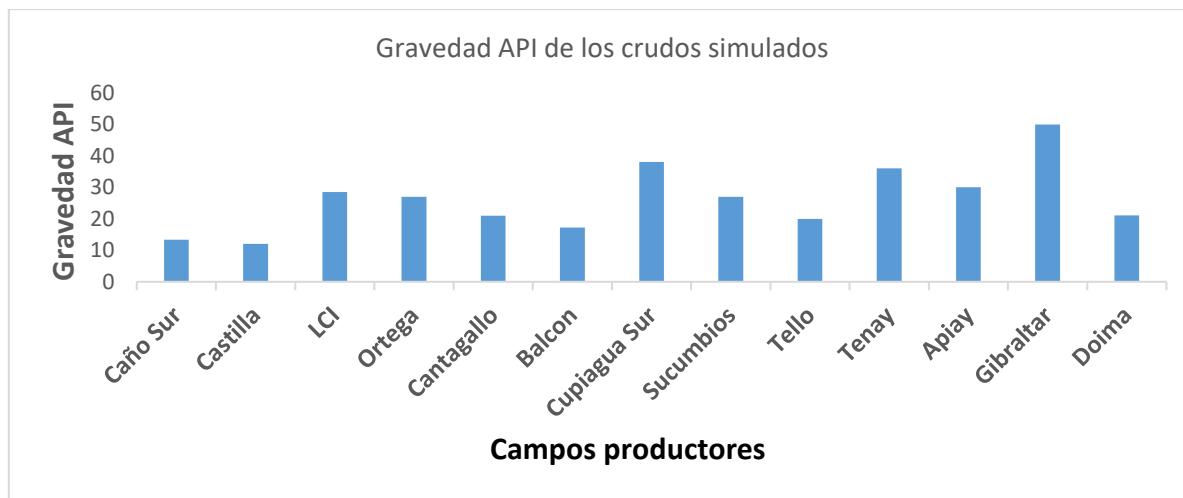


Figura 26. Distribución de gravedades API para los crudos simulados

Tabla 6. Resultados presión de burbuja para diferentes fluidos de en campos productores colombianos

FLUIDO	GRAVEDAD API	TEMPERATURA	PB REAL	PB CALC.	% ERROR
CAÑO SUR	13.4	148	162	87	46.2962963
CASTILLA	12	175	130	60	53.84615385
LCI	28.54	105	129	132	2.325581395
ORTEGA	27	150	620	620	0
CANTAGALLO	21	145	2491	2380	4.45604175
BALCON	17.2	210	1850	1570	15.13513514
CUPIAGUASUR	38.063	240	4370	4331	0.892448513
SUCUMBÍOS	27	218	3561	3560	0.028081999
TELLO	20	190	842	950	12.82660333
TENAY	36	231	3503	3509	0.171281758
APIAY	30	252	2486.3	2514	1.114105297
GIBRALTAR	50 a 53	280	3468	3450	0.519031142
DOIMA	21.1	108	809	915	13.1025958
Promedio:					10.76523973%

A continuación se muestra el comportamiento estadístico y las desviaciones de los errores cometidos para el cálculo de presión de burbuja.

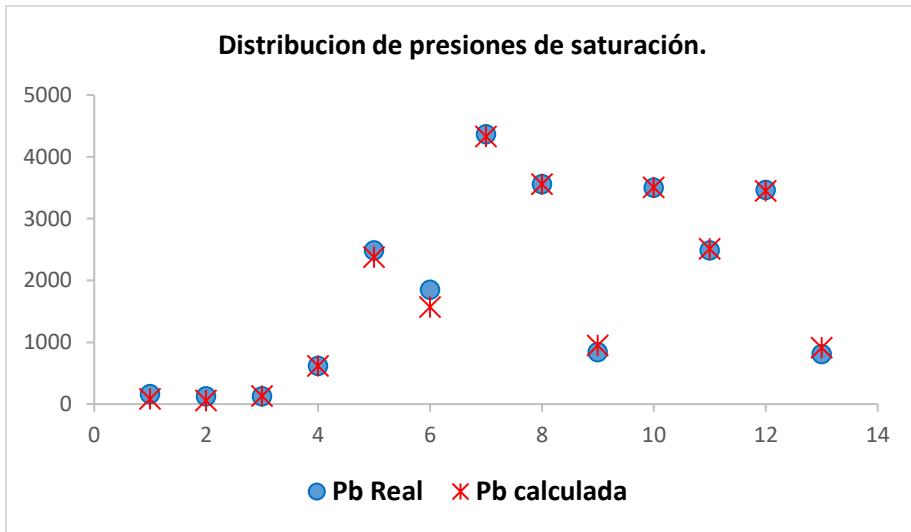


Figura 27. Distribución de presiones de saturación real y calculada.

En la Figura 27 se muestra la desviación que se tiene de las presiones calculadas, según las distribuciones de error planteadas en la Tabla 6. Se observa que el modelo predice con un margen de 10 % de error la presión de saturación. Este error se logró por las siguientes consideraciones:

- Ajuste de parámetros de interacción según el tipo de fluido.
- Reglas de mezclas según el tipo de fluido.
- Correcciones al volumen de líquido.
- Ajuste a los parámetros críticos con técnicas de ajuste estadístico. (requiere datos de campo).

En el Anexo 2 se muestra las diferentes curvas de equilibrio para los diferentes crudos. La curva se obtiene calculando puntos de saturación a diferentes temperaturas hasta llegar al punto crítico.

5.4.9. Presión *Onset* de desestabilización de asfaltenos

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

En el laboratorio se ha intentado calcular la presión de *Onset*. Novosad and Costain predicen el *Onset* de precipitación mediante detección por cambios de intensidad de luz, MacMillan et al., realizó experimentos en fluorescencia óptica y conductividad eléctrica, Escobedo and Mansoori (85), encontraron el *Onset* mediante mediciones de viscosidad e intensidad superficial del fluidos asfalténicos (Ver Figura 28).

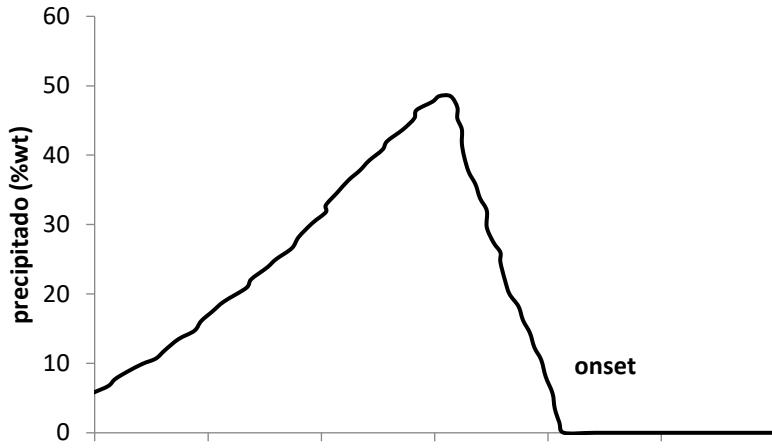


Figura 28. Presión Onset de precipitación de asfaltenos.

A medida que la presión desciende la cantidad de precipitado aumenta hasta un máximo como se observa en la Figura 28. Siguiendo este mismo comportamiento la cantidad de asfalteno precipitado alcanza su nivel más alto en la presión de saturación y por debajo la cantidad de asfalteno precipitado disminuye.

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

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

$$\frac{\mu_a - (\mu_a)_{ref}}{RT} = 0 \quad (103)$$

Donde μ_a es el potencial químico asociado a la fracción de asfaltenos.

Realizando el equilibrio de fases mediante el modelo de Yang (86) y con la Ecuación 40 se obtiene la definición del factor F_0 , llamado factor de estabilidad del asfalteno.

$$F_0 = \left[1 - \frac{V_A}{V_L} + \ln\left(\frac{x_A V_A}{V_L}\right) + \frac{V_A}{RT} (\delta_A - \delta_L)^2 \right] = 0 \quad (104)$$

Para los asfaltenos se necesitan sus propiedades volumen molar V_A y parámetro de solubilidad δ_A . Se obtienen los parámetros de solubilidad del líquido (aceite) δ_L y volumen molar de líquido V_L , del equilibrio líquido - líquido entre los componentes del SARA mediante el uso de una modificación de la ecuación de estado Peng Robinson PR (Ecuación 105).

$$P = \frac{RT}{\bar{r}[V^l - (b - c)]} \frac{a}{(V^l + c)(V^l + c + b) + b(V^l + c - c)} \quad (105)$$

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

Los parámetros modificados se definen:

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

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

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

Para aromáticos, resinas y asfaltenos:

$$T_c(K) = 77.85M^{0.4708} \quad (106)$$

$$P_c(\text{bar}) = 1891M^{-0.7975} \quad (107)$$

$$w = c_f[0.5837 \ln(M) - 2.5389] \quad (108)$$

Para saturados:

$$\theta = \theta_\infty - \exp(A - BM^C) \quad (109)$$

Y la Tabla 7:

Tabla 7. Constantes Correlación de Riazi para Saturados.

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

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

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

El algoritmo del modelo de predicción de la presión Onset se presenta en la Figura 29.

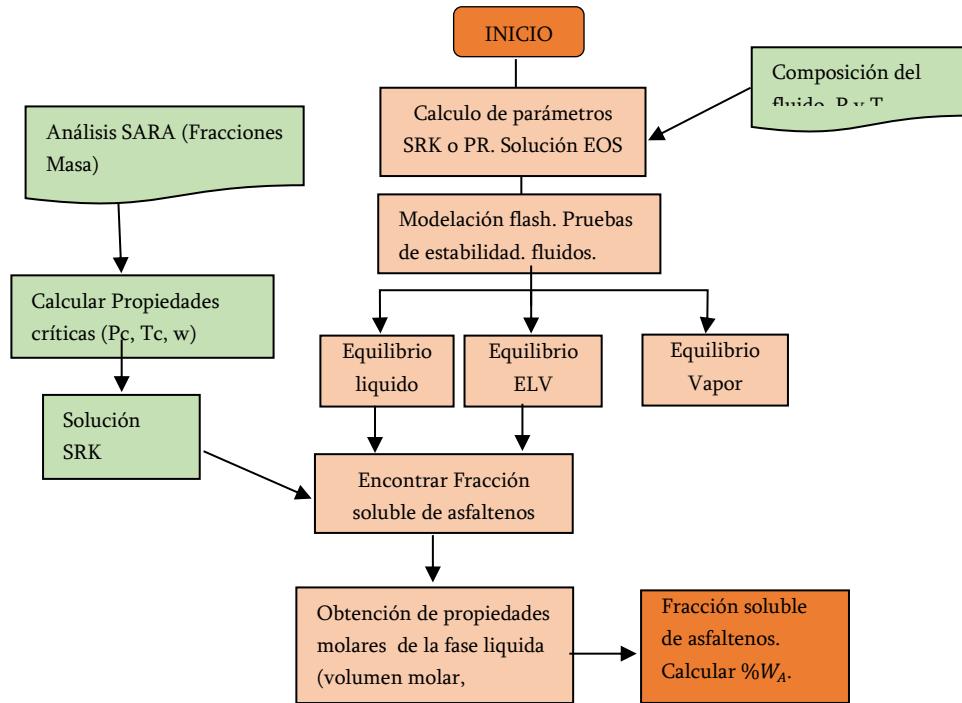


Figura 29. Diagrama de Flujo. Presión Onset de precipitación.

Se realiza la simulación matemática termodinámica y se predice el parámetro de solubilidad del petróleo respecto a la presión a diferentes temperaturas (Figura 30). Se observa que el parámetro de solubilidad es menor con el aumento de la temperatura.

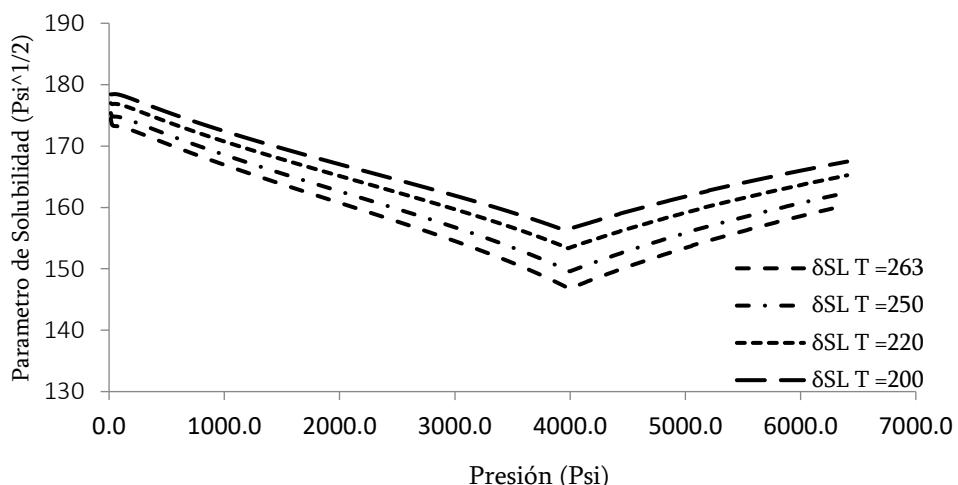


Figura 30. Parámetro de solubilidad del fluido en un pozo productor colombiano.

Se calcula el factor F_o con la ecuación de Yang (Ecuación 104) para observar la estabilidad de los asfaltenos. Cuando el factor F_o es mayor que cero los asfaltenos son inestables en el fluido y ya se encuentran precipitados en el medio poroso. Si el Factor F_o es menor que cero el fluido se encuentra a presiones mayores al punto de Onset y los asfaltenos están disueltos el fluido de yacimiento. El factor F_o es cero justo en el Onset de precipitación y esa presión es tomada como la Presión Onset del fluido simulada. (Ver Figura 31).

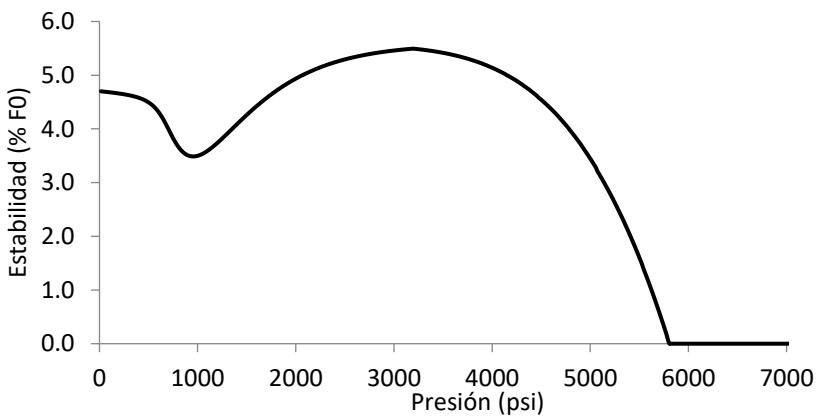


Figura 31. Punto de estabilidad de los asfaltenos. Punto Onset de precipitación

La estabilidad de los asfaltenos puede variar según la composición y temperatura del sistema multicomponente de hidrocarburos. En la Figura 32 se observan la estabilidad de los asfaltenos y las presiones Onset a 3 diferentes temperaturas.

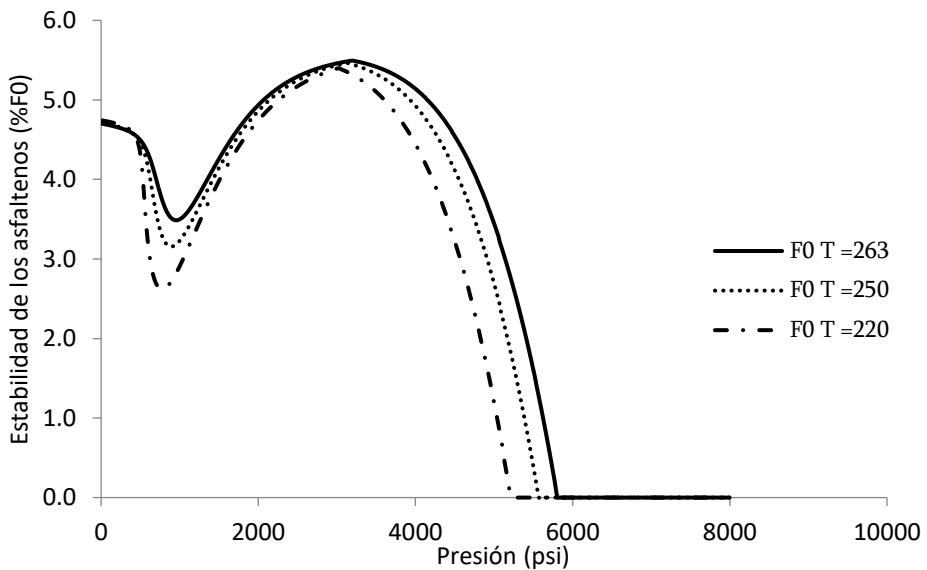


Figura 32. Variación de la estabilidad de los asfaltenos con la temperatura.

5.4.10. Diagnóstico del Daño por Asfaltenos Según los Análisis de Estabilidad.

El simulador APS implementa un modelo termodinámico de precipitación de asfaltenos y por medio de su desarrollo matemático en lenguaje Fortran 90 permite predecir el comportamiento de fases y estimar la cantidad precipitada de asfaltenos con cambios de presión. El APS también realiza un escalamiento para evaluar el impacto del daño por precipitación de asfaltenos alrededor de un pozo productor.

El simulador necesita datos de entrada relacionados con las características del yacimiento y archivos .txt de las propiedades de los componentes del fluido de yacimiento y de los asfaltenos. El simulador APS arroja datos del equilibrio líquido vapor, propiedades del fluido de yacimiento, cantidad precipitada de asfaltenos respecto a la presión y el daño por precipitación de asfaltenos en un perfil de presión. En la Figura 33 se muestra la entrada de datos para el diagnóstico inicial según el tipo de problema que presenta un pozo por precipitación de asfaltenos

APS TEST

<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th colspan="2">COMPONENTES</th> <th>Numero de Componentes:</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Composición</td> <td>% moles</td> <td>Z_i</td> </tr> <tr> <td>CO₂</td> <td>0.37</td> <td>0.0037</td> </tr> <tr> <td>C1</td> <td>49.1000</td> <td>0.4910</td> </tr> <tr> <td>C2</td> <td>7.2700</td> <td>0.0727</td> </tr> <tr> <td>C3</td> <td>5.1900</td> <td>0.0519</td> </tr> <tr> <td>IC4</td> <td>1.1700</td> <td>0.0117</td> </tr> <tr> <td>NC4</td> <td>2.7300</td> <td>0.0273</td> </tr> <tr> <td>IC5</td> <td>1.1300</td> <td>0.0113</td> </tr> <tr> <td>NC5</td> <td>1.4000</td> <td>0.0140</td> </tr> <tr> <td>NC6</td> <td>2.5700</td> <td>0.0257</td> </tr> <tr> <td>Plus +</td> <td>29.0700</td> <td>0.2907</td> </tr> </tbody> </table>	COMPONENTES		Numero de Componentes:	Composición	% moles	Z _i	CO ₂	0.37	0.0037	C1	49.1000	0.4910	C2	7.2700	0.0727	C3	5.1900	0.0519	IC4	1.1700	0.0117	NC4	2.7300	0.0273	IC5	1.1300	0.0113	NC5	1.4000	0.0140	NC6	2.5700	0.0257	Plus +	29.0700	0.2907	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th colspan="2">ANALISIS SARA</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>SATURADOS</td> <td>76</td> </tr> <tr> <td>AROMATICOS</td> <td>12</td> </tr> <tr> <td>RESINAS</td> <td>27</td> </tr> <tr> <td>ASFALTENOS</td> <td>2</td> </tr> </tbody> </table>	ANALISIS SARA		SATURADOS	76	AROMATICOS	12	RESINAS	27	ASFALTENOS	2
COMPONENTES		Numero de Componentes:																																													
Composición	% moles	Z _i																																													
CO ₂	0.37	0.0037																																													
C1	49.1000	0.4910																																													
C2	7.2700	0.0727																																													
C3	5.1900	0.0519																																													
IC4	1.1700	0.0117																																													
NC4	2.7300	0.0273																																													
IC5	1.1300	0.0113																																													
NC5	1.4000	0.0140																																													
NC6	2.5700	0.0257																																													
Plus +	29.0700	0.2907																																													
ANALISIS SARA																																															
SATURADOS	76																																														
AROMATICOS	12																																														
RESINAS	27																																														
ASFALTENOS	2																																														
SATURACIÓN																																															
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td>NOMBRE DEL CAMPO</td> <td>XL4</td> </tr> <tr> <td>PRESIÓN INICIAL YTO</td> <td>4154</td> </tr> <tr> <td>PRESIÓN DE BURBUJA</td> <td>4010</td> </tr> <tr> <td>DENSIDAD @ T YTO.</td> <td>0.9391</td> </tr> <tr> <td>PRESIÓN ACTUAL DE YTO.</td> <td>4100</td> </tr> <tr> <td>GRAVEDAD API</td> <td>28</td> </tr> </table>		NOMBRE DEL CAMPO	XL4	PRESIÓN INICIAL YTO	4154	PRESIÓN DE BURBUJA	4010	DENSIDAD @ T YTO.	0.9391	PRESIÓN ACTUAL DE YTO.	4100	GRAVEDAD API	28																																		
NOMBRE DEL CAMPO	XL4																																														
PRESIÓN INICIAL YTO	4154																																														
PRESIÓN DE BURBUJA	4010																																														
DENSIDAD @ T YTO.	0.9391																																														
PRESIÓN ACTUAL DE YTO.	4100																																														
GRAVEDAD API	28																																														
<input type="button" value="ANALISIS DE ESTABILIDAD"/>																																															
<input type="button" value="BORRAR CONTENIDO"/>																																															

Figura 33. Entrada de Datos Simulador APS TEST.

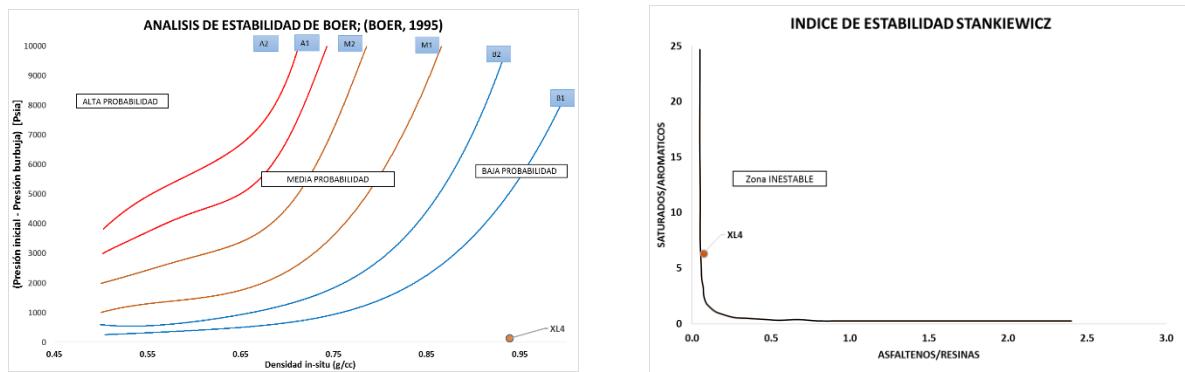


Figura 34. Criterios de estabilidad de Boer (izq) y Stankiewicz (Der).

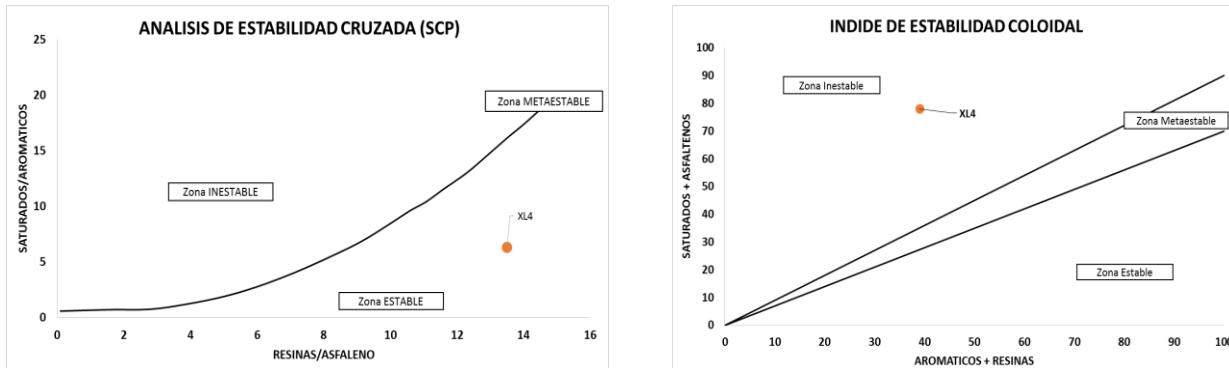


Figura 35. Criterios de estabilidad cruzada (izq) y índice de estabilidad coloidal (Der).

Al cargar un archivo con las propiedades de los componentes del fluido de yacimiento. Este archivo debe estar creado como se muestra en la Figura 36. El número de componentes puede variar y agruparse de diversas formas. En el orden de las columnas del archivo se deben ubicar:

- Zi: composición global de cada componente o agrupación del fluido de yacimiento (adimensional).
- MWi: Pesos moleculares de cada componente o agrupación del fluido de yacimiento (lbm/lbmol).
- Pci: Presión critica de cada componente o agrupación del fluido de yacimiento (psi).
- Tci: Temperatura de cada componente o agrupación del fluido de yacimiento ($^{\circ}$ R).
- Wi: Factor Acéntrico de cada componente o agrupación del fluido de yacimiento (adimensional).
- Vci: Volumen critico de cada componente o agrupación del fluido de yacimiento ($ft^3/lbmol$).
- Si: Factor de corrección de volumen shift (adimensional).

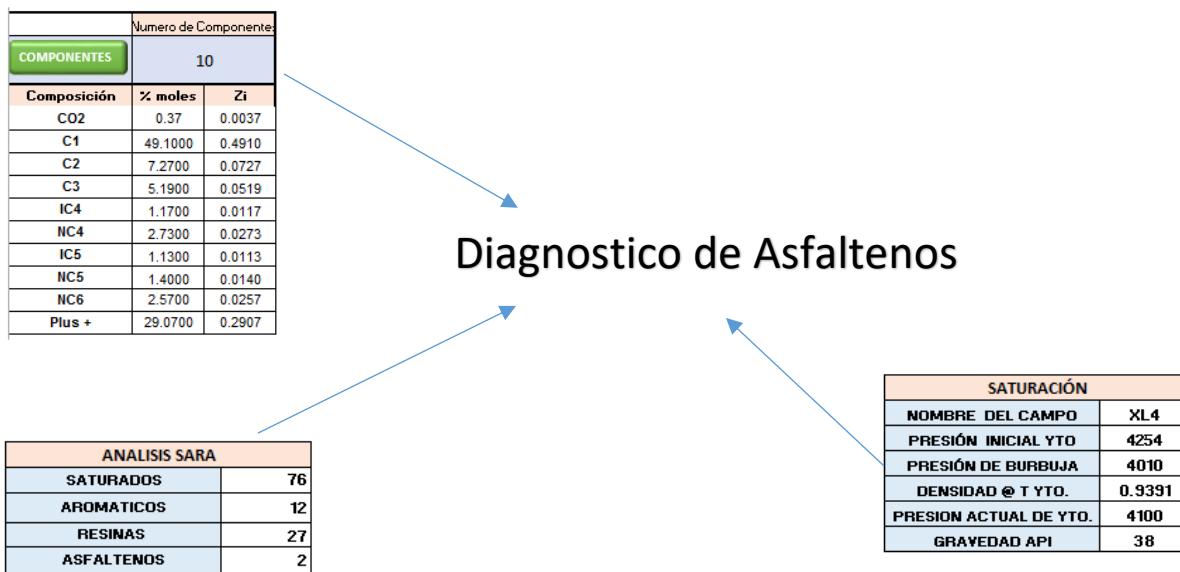


Figura 36. Simulador APS. Obtención de la cantidad precipitada de asfaltenos.

Se presenta una descripción de los Módulos del simulador APS:

Modulo Comportamiento de fases.

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

Módulo Curva de equilibrio.

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

Módulo Termodinámico de Precipitación

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

Módulo presión Onset.

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

Los resultados obtenidos en archivos de extensión “txt”, se tabulan en librerías de “Excel” obteniendo los siguientes resultados.:

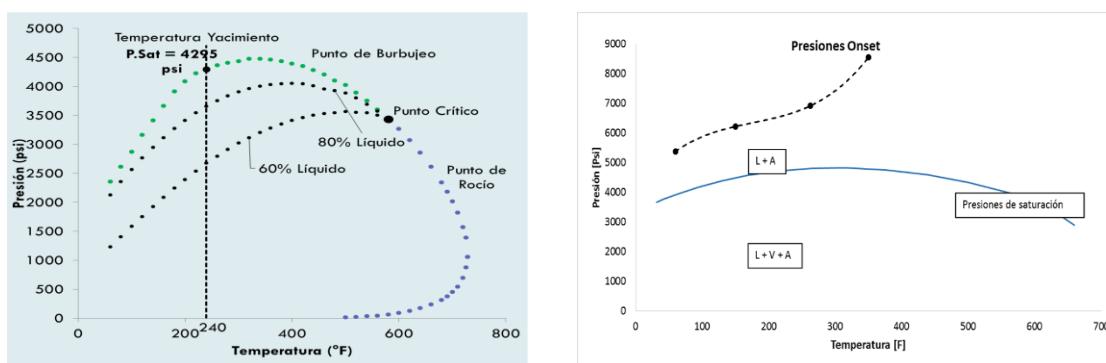


Figura 37. Resultados APS. Envolvente P-T (izq) y presiones Onset (Der).

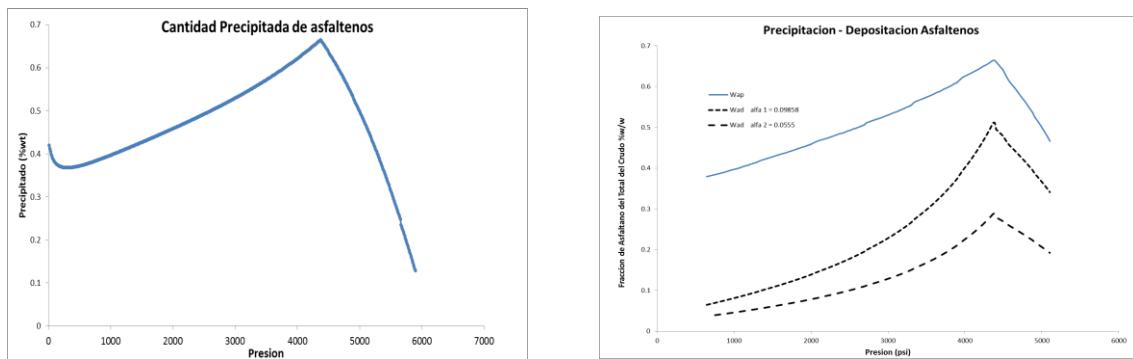


Figura 38. Resultados APS. Envolvente Precipitación (izq) y cantidad depositada (Der).

5.4.11. Estabilidad De Los Asfaltenos.

La cantidad precipitada máxima de asfaltenos varía según las condiciones del fluido y el medio. El criterio de estabilidad se convierte en una herramienta de predicción (30), en la que es posible evaluar el índice de daño en el yacimiento según las condiciones de presión.

Cuando la temperatura del crudo disminuye la solubilidad del petróleo disminuye, por lo que las partículas de asfaltenos se desestabilizan y se agregan formando agregados de mayor peso molecular lo que genera un cambio en la precipitación (Figura 39). Aunque no sigue un patrón de estabilización definido, los asfaltenos tienden a flocular a bajas temperaturas y finalmente se depositan en las paredes de la tubería por efecto de nucleación. La causa más común de deposición a bajas temperaturas se debe a la presencia de parafinas, las cuales al no evaporarse causan una disminución considerable de la estabilización de los asfaltenos, formando partículas de mayor tamaño que eventualmente se depositan.

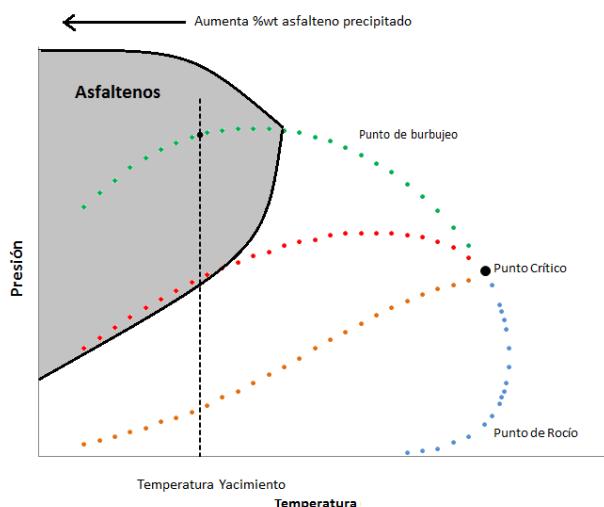


Figura 40. Efecto de la presión y la Temperatura sobre la precipitación de asfaltenos.

En yacimientos de petróleo el crudo es vulnerable a la precipitación de asfaltenos. Los asfaltenos se vuelven más estables en crudos pesados que en crudos livianos, la viscosidad y el contenido de resinas ayudan a estabilizar el contenido de asfaltenos, por lo que no se espera precipitación. Los problemas debido a la alta saturación de crudo se presentan con mayor frecuencia en crudos livianos (31). Según el número de carbonos n-alcanos en el fluido, la solubilidad de los asfaltenos puede variar, como se ilustra en la Figura 40.

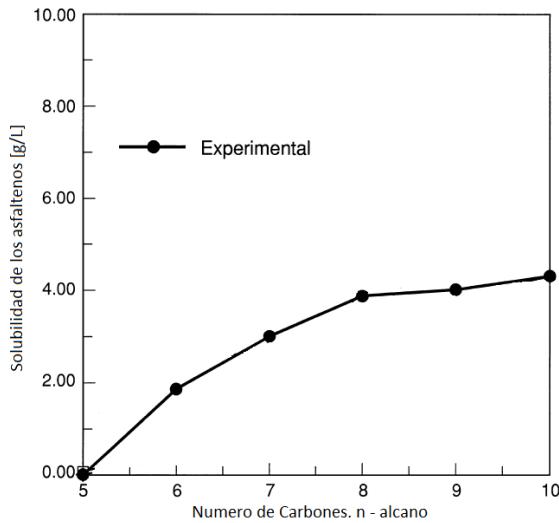


Figura 40. Efecto del número de carbonos sobre la solubilidad de los asfaltenos.

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

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

- Propicia la expansión del petróleo. La miscibilidad causa que el petróleo se expanda y logre un aumento del factor de recobro.
- Reduce la viscosidad del petróleo. Al reducir la viscosidad del crudo se incrementa la movilidad del crudo.
- Incrementa la densidad del petróleo.
- Puede vaporizar y extraer fracciones del petróleo.
- Reduce las diferencias de densidad entre el agua y petróleo, y entonces reduce los efectos negativos por segregación gravitacional.
- Reduce la tensión superficial del petróleo y agua, produciendo un desplazamiento más efectivo.

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

Cuando se tienen altas concentraciones de CO₂ en el yacimiento se genera una disminución en el pH del fluido (inferiores a 4.0) (32), lo que causa un desequilibrio en las suspensiones coloidales del crudo. La presencia del N₂ y CH₄ genera un incremento en la solubilidad y una reducción en la tensión interfacial rompiendo el equilibrio entre las resinas y los asfaltenos. Debido a esto, las moléculas de asfaltenos floculen con mayor facilidad y generan mayor depositación e incrementando el daño a la formación.

En la Tabla 8 se muestra tres tipos de crudo. El primero contiene altos contenidos de saturados de alto peso molecular, el segundo y tercero son ricos en saturados de bajo peso molecular. El crudo 1, se describe como un crudo pesado de baja gravedad API, aunque el contenido de asfaltenos es muy alto, la solvencia de los asfaltenos es muy baja y se espera que no ocurra precipitación de asfaltenos en el yacimiento. Mientras que el crudo 2 se enriquece con hidrocarburos livianos, la presencia de gas metano, dióxido de carbono y nitrógeno son relativamente bajos y posibilitan la precipitación de asfaltenos. En el crudo 3, es un caso de crudo liviano con grandes concentraciones de CH₄ y CO₂, y las condiciones de solvencia son altas. Aunque la concentración de asfalteno es baja, la tasa de depositación es considerablemente alta en comparación a los crudos 1 y 2.

Tabla 8. Concentración de asfaltenos en el análisis SARA para tres muestras de crudo colombiano. Proporcionado por ECOPETROL. S.A.

	Castilla	Canaguay	Cupiagua
N2	0.08	2.52	0.14
CO2	0.13	0.29	4.10
C1	1.22	38.27	49.85
C2	0.65	7.32	9.03
C3	1.04	5.07	6.56
IC4	0.55	1.34	2.00
nC4	1.22	2.36	3.53
iC5	1.03	1.30	1.55
NC5	1.08	1.32	1.23
C6	2.15	2.16	1.32
C7 +	90.81	38.03	20.63
Saturados (%Wt)	18.23	52.2	71.24
Aromáticos (%Wt)	23.04	33.4	19.44
Resinas (%Wt)	43.44	7	9.13
Asfaltenos (%Wt)	15.27	7.4	0.20
API	13.4	29.8	38.06
densidad	0.98	0.96	0.59
CII	0.50	1.47	2.50
RTA	2.84	1.05	0.02
Nivel de Riesgo	0	4	6

← Cambio en la concentración de Metano
← Cambio en la fracción pesada.
← Cambio en el SARA
← Cambios en las propiedades del fluido
← Pre-diagnóstico

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

Debido a la fuerte interacción del fluido con los gases, la solubilidad cambia con el tiempo. Para determinar el cambio se realiza una corrección del parámetro de solubilidad con ajustes experimentales (33). En primer lugar, cambios en temperatura y presión sobre CO₂, N₂ y CH₄ alteran su solubilidad, y en consecuencia la solubilidad del fluido de yacimiento. El comportamiento del parámetro de solubilidad del CO₂, N₂ y CH₄ se muestra en la Figura 41

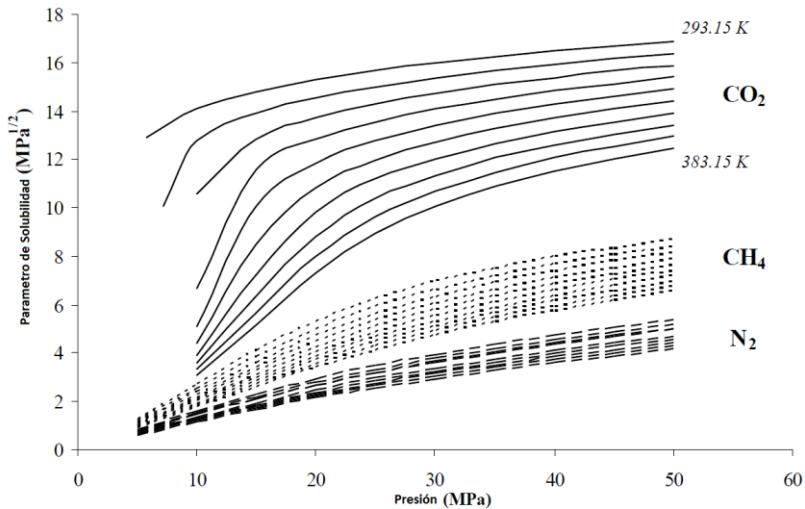


Figura 41. Parámetro de solubilidad del CO₂, N₂ y CH₄ a diferentes presiones y temperaturas [73]

El parámetro de solubilidad del solvente es calculado con la Ecuación 110.

$$\delta^2 = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right) - P \quad (110)$$

Da silva *et al.* (33), sugiere que el parámetro de solubilidad de la fase líquida como una función de la concentración del solvente. Para una mezcla de hidrocarburos, el parámetro de solubilidad se obtiene de la siguiente forma:

$$\delta_L = \sum_i \phi_i \delta_i \quad (111)$$

Donde ϕ_i es la fracción volumétrica del componente i.

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

$$\delta_{CO_2} = 0.326 P_c^{0.5} \left(\frac{\rho_r}{\rho_{r(liq)}} \right) \quad (112)$$

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

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

$$\delta_{T,P} = \left(\frac{U_{vap}]_{T,P=0} - U_{liq}]_{T,P}}{V_{liq}]_{T,P}} \right)^{1/2} \quad (113)$$

Los resultados obtenidos son los que se muestran en la Figura 42 y muestra que a presiones bajas el parámetro de solubilidad CO₂, N₂ y CH₄ puede ser hasta de 1.0 MPa^{1/2}.

6. MODULO DE PRECIPITACIÓN DE ASFALTENOS.

El objetivo principal del proyecto permite diseñar un modelo realista del sistema asfaltenos, crudo y medio poroso. El daño de formación de asfaltenos se identifica por medio de tres pasos, a saber:

6.1. Ajuste del modelo de diagnóstico:

El diagnóstico de la cantidad de asfaltenos solubles y precipitados en el fluido se debe estimar según el ajuste al comportamiento de las fases líquido, vapor y asfaltenos el cual se desarrolla según la teoría de precipitación de asfaltenos y los modelos de solubilidad. El ajuste se realiza con pruebas de laboratorio y datos de campo. Primero se realizan ajustes al comportamiento de fases y las propiedades físicas del fluido como la densidad, viscosidad y cambios volumétricos del crudo, segundo se hacen predicciones al onset de precipitación y tercero al comportamiento de los asfaltenos en el punto de burbuja. En la siguiente tabla se muestra los objetivos y resultados del modelo.

Tabla 9. Parte 1; Modelo de diagnóstico de asfaltenos

Objetivo	<ul style="list-style-type: none"> • Ajustar el modelo de ecuación de estado según la cantidad de asfaltenos en el fluido descrito por el software APSFLASH desarrollado por la Universidad Nacional sede Medellín. Estimar la cantidad de asfaltenos solubles y precipitados con herramientas termodinámicas predictivas. • Usar herramientas estadísticas de predicción para estimar el nivel de riesgo por precipitación de asfaltenos.

Resultados esperados	<ul style="list-style-type: none"> • Estudio de estabilidad de los asfaltenos en el fluido. Los resultados se muestran en función del tipo de fluido y el análisis SARA para cada pozo productor. • Nivel de riesgo y potencial de amenaza de daño de formación por precipitación de asfaltenos • Estudio PVT de los asfaltenos en el fluido. Los resultados se muestran en función de la cantidad soluble, la cantidad precipitada y la presión onset. • Cantidad máxima de asfaltenos precipitados en función de la presión, la temperatura y la composición del fluido. El diagnóstico se evalúa en diferentes eventos que permiten cambios en la estabilidad de los asfaltenos.
-----------------------------	---

6.2. Caracterizar y cuantificar el daño de formación:

Estimar la cantidad de asfaltenos depositados y evaluar el daño de formación asociado en cada pozo productor. El modelo se construye en función de las características del yacimiento, el tipo de fluido producido y el contenido de asfaltenos. El modelo de diagnóstico realiza una corrección a la ecuación de flujo de yacimiento por cambios de la porosidad por deposición de asfaltenos. El cambio de porosidad permite definir la reducción de permeabilidad con el tiempo y en consecuencia el daño de formación. El procedimiento multiescala permite traducir los resultados del modelo termodinámico a escala de yacimiento y predecir cuantitativamente la cantidad de asfaltenos precipitados a condiciones de presión y temperatura, y con las propiedades de la formación y el medio poroso es posible estimar la cantidad de asfaltenos depositados. A continuación, se muestra los objetivos y los resultados esperados del modelo.

Tabla 10. Parte 2; Modelo de diagnóstico de asfaltenos

Objetivo	<ul style="list-style-type: none"> • Modelar la deposición de asfaltenos en un medio poroso. El objetivo de esta predicción se enfoca en evaluar el radio crítico de daño.
Resultados esperados	<ul style="list-style-type: none"> • Estudio de la cantidad de asfaltenos depositados. • Comportamiento de la porosidad y permeabilidad en función de la cantidad de asfaltenos que se depositan a través del tiempo. • Radio critico de deposición vs. Tiempo de producción. Radio máximo en el cual se depositan los asfaltenos. • Magnitud del daño asociado a la cantidad de asfaltenos depositados y evolución a futuro en curvas de declinación.

6.3. Pronostico del daño de formación:

Por medio de curvas de declinación y comportamiento predictivo del flujo de crudo en el yacimiento se realizan predicciones de la cantidad de asfaltenos que se depositan. El módulo de predicción estima la reducción de permeabilidad en el tiempo y evalúa la permeabilidad crítica, punto en el cual la permeabilidad no muestra cambios por depositación de asfaltenos. Diagnosticar o predecir el daño por asfaltenos permite crear posibles escenarios de precipitación y prever los problemas de depositación en diferentes locaciones del sistema productor. Esto ayuda a tomar buenas decisiones para el control del daño y reducir el impacto sobre la producción.

Tabla 11. Parte 3; Modelo de diagnóstico de asfaltenos

Objetivo	<ul style="list-style-type: none">• El objetivo de esta predicción se enfoca en evaluar el radio daño de formación en el tiempo y evaluar el impacto en la producción.
Resultados esperados	<ul style="list-style-type: none">• Estudio de la cantidad de asfaltenos depositados con el tiempo.• Comportamiento de la porosidad y permeabilidad.• Radio critico de depositación vs. Tiempo de producción del pronóstico.• Radio máximo de depositación.• Magnitud del daño asociado a la cantidad de asfaltenos depositados y evolución a futuro en curvas de declinación.

6.4. Datos experimentales y de campo necesarios para realizar el diagnóstico

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

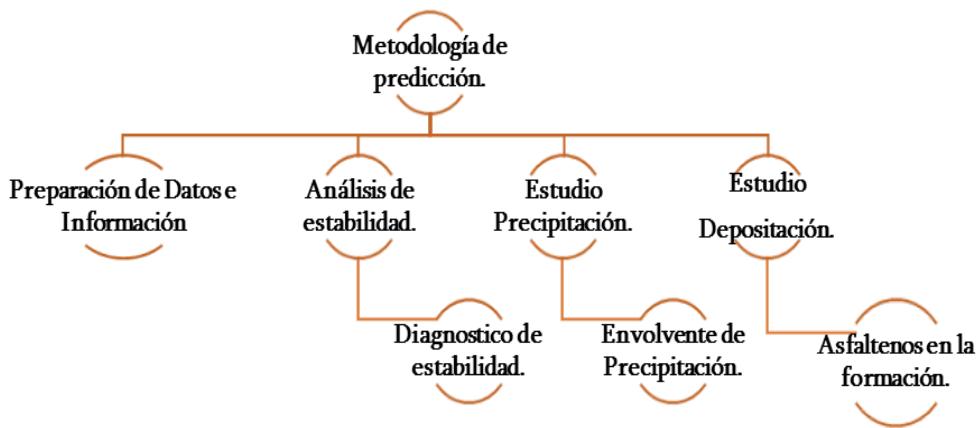


Figura 42: Metodología para el diagnóstico del daño de formación por depositación de asfaltenos. Fuente: Elaboración Propia.

La metodología que se describe en la Figura 61 se divide en cuatro partes:

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

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

6.4.1. Datos necesarios para el análisis de estabilidad y precipitación.

- ✓ *Composición molar del fluido*
- ✓ *Ecuación de estado ajustada (opcional)*
- ✓ *Presión de burbuja, temperatura, presión de yacimiento*
- ✓ *Análisis SARA – Contenido de asfaltenos*
- ✓ *Onset (opcional)*
- ✓ *Densidad del fluido con presión (opcional)*
- ✓ *Pruebas PVT del fluido*
- ✓ *Relación experimental del tamaño de agregado y densidad del asfalteno (opcional)*
- ✓ *Ánálisis elemental de los asfaltenos (opcional)*
- ✓ *Relación experimental de asfaltenos precipitados (porcentaje peso) en función de la concentración de CO₂ o N₂ según el proceso de inyección (opcional).*

6.4.2. Datos necesarios para el diagnóstico del daño de formación y radio de daño

- ✓ Histórico de producción
- ✓ Histórico de presiones (opcional)
- ✓ Porosidad inicial ϕ_0
- ✓ permeabilidad inicial K_0
- ✓ Compresibilidad
- ✓ Curvas K_{rw} y K_{ro} y de desplazamiento de asfaltenos (opcional)
- ✓ Altura de la formación
- ✓ Radio de drenaje
- ✓ Tamaño de garganta de poro (opcional)
- ✓ Tamaño de agregado de los asfaltenos (opcional)
- ✓ Historia de SARA (opcional)

6.5. Herramientas De Prediagnóstico.

Las herramientas de pre-diagnóstico corresponden a los criterios empíricos para detectar problemas por precipitación de asfaltenos. Se mezclan pruebas experimentales y análisis gráfico durante el diagnóstico. Las pruebas experimentales caracterizan las propiedades del fluido tales como la composición, fracciones SARA, presiones de saturación, presiones onset, entre otras.

El objetivo principal de las herramientas de pre-diagnóstico es ofrecer criterios de estabilidad, los cuales pueden usarse para dar diagnóstico de problemas por precipitación de asfaltenos en el yacimiento. La Figura 43 muestra los criterios más comunes para realizar el pre-diagnóstico.

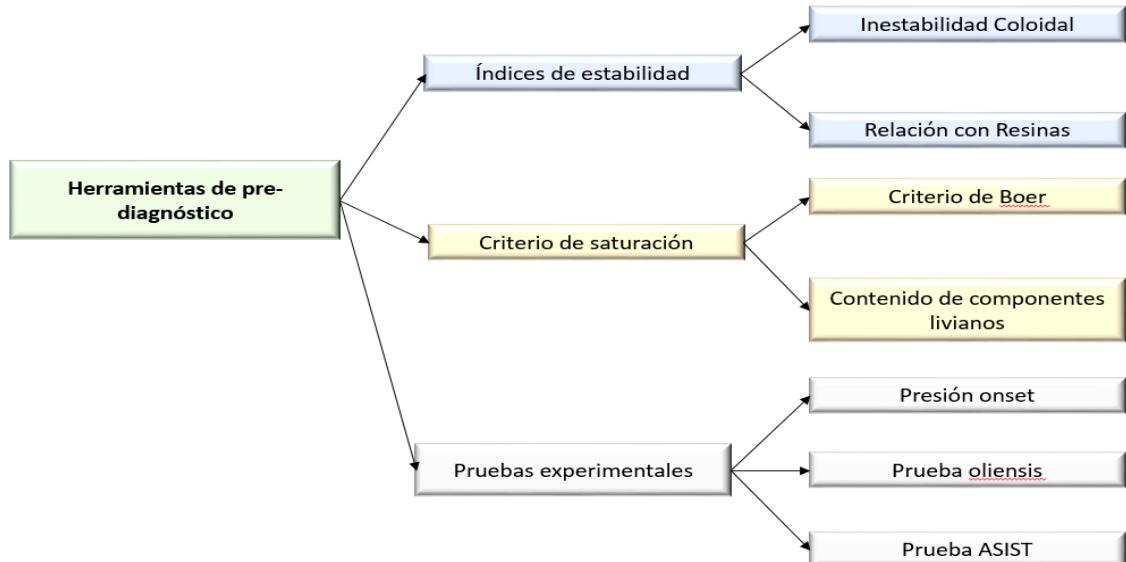


Figura 43. Herramientas de pre-diagnóstico para detección de problemas de precipitación de asfaltenos.

6.5.1. Criterios de Estabilidad

Boer, en 1995, explica que los asfaltenos requieren cierto grado de sobresaturación antes de que el precipitado aparezca, de lo contrario muchas de las operaciones de producción serían imposibles de realizar puesto que las instalaciones de superficie se obstruirían en poco tiempo. La precipitación depende de una serie de factores tales como: el tiempo, la temperatura, la turbulencia y el medio en el que se precipitan. Los cambios relativos de la solubilidad debido a la caída de presión permiten incrementar la cantidad de precipitados asfalténicos (31). Los cambios en temperatura afectan muy poco la solubilidad de los asfaltenos.

La gráfica de Boer's (Figura 44) muestra la severidad de los problemas de acuerdo a la diferencia entre la presión de yacimiento y la presión de saturación. El diagrama es pesimista y asume que todo el yacimiento está saturado de asfaltenos.

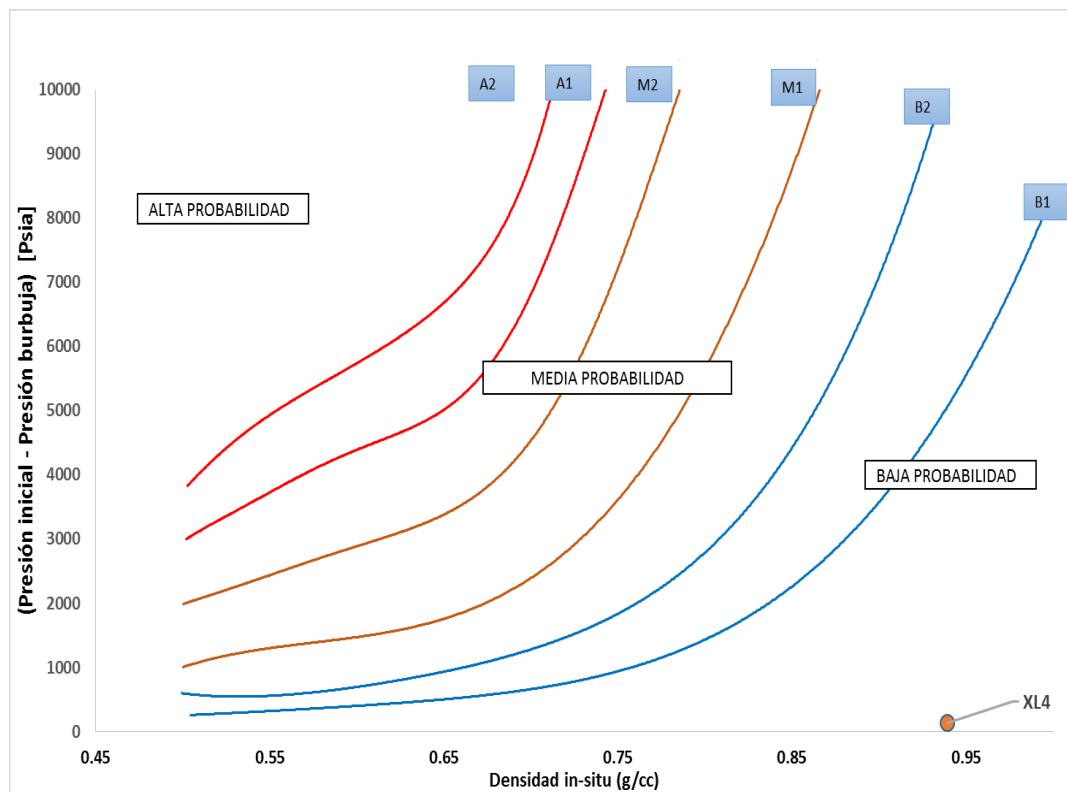


Figura 44 Máxima super-saturación de asfaltenos a la presión de burbuja.

Los índices de estabilidad coloidal descrito por Yen en 2001 (14), pronostica la estabilidad por medio de las relaciones resinas/asfalteno. Se calcula con base a las fracciones SARA del petróleo por medio de la siguiente relación:

$$CII = \frac{\% \text{saturados} + \% \text{ Asfaltenos}}{\% \text{ Resinas} + \% \text{ Aromaticos}} \quad (114)$$

Cuando el índice de estabilidad coloidal CII es menor que 0.7, los asfaltenos se encuentran estables en el petróleo, si la relación es mayor a 0.9, los asfaltenos se encuentran inestables. Esta relación solo muestra cierto grado de confiabilidad y no debe usarse como herramienta predictiva. Otras técnicas muestran diferentes relaciones resina-asfalteno como *Stability Cross Plot SCP* (34) o las gráficas de Stankiewicz (35), las cuales se muestran en la Figura 45b y 45c respectivamente.

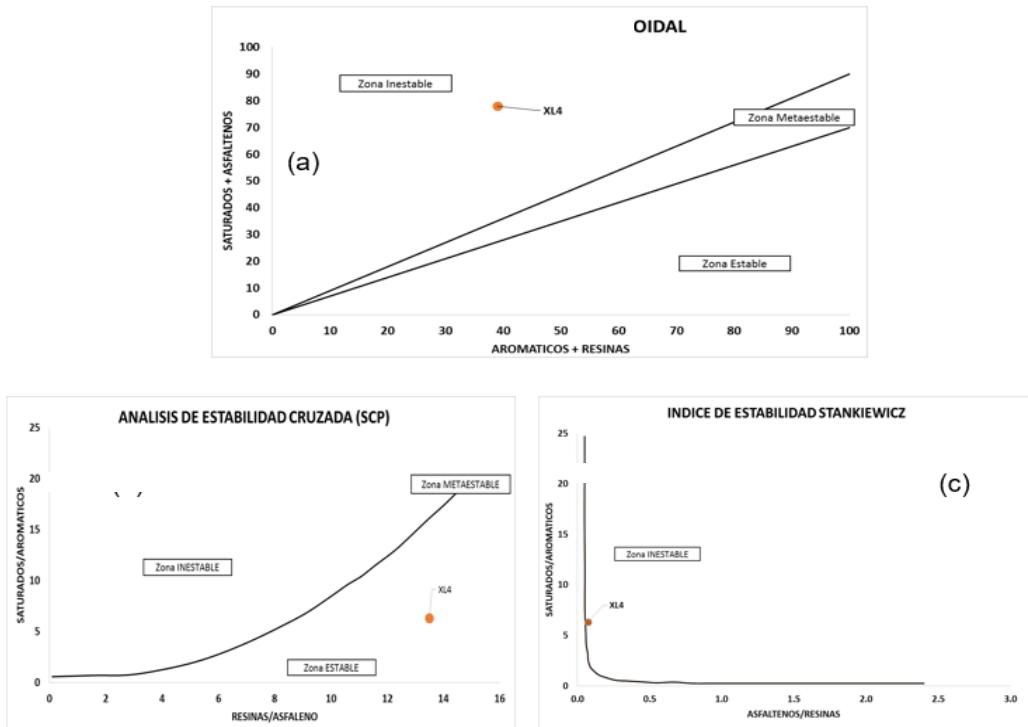


Figura 45. Análisis de estabilidad gráfico. (a) Índice de estabilidad coloidal; (a) Estabilidad cruzada; (b) Estabilidad Stankiewics.

La Figura 46 muestra un estudio por tablas para identificar el nivel de riesgo por precipitación de asfaltenos a diferentes fracciones SARA. En la figura, el nivel de riesgo aumenta de izquierda a derecha.

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

Nivel de Riesgo

Ninguno
Bajo
Medio
Alto
Severo
Improbable

Figura 46. Riesgo de precipitación de asfaltenos por análisis SARA. Fuente: Elaboración propia.

6.5.2. Análisis de Estabilidad.

El análisis de estabilidad usa herramientas de diagnóstico sencillo de gran uso en la industria de petróleo. Los criterios de estabilidad hacen parte de estas herramientas y hacen parte del análisis de estabilidad. Realizar el análisis de estabilidad requiere del conocimiento del fluido de yacimiento y de los asfaltenos que se producen en superficie. Para este propósito se propone construir una matriz de riesgo o “mapa de riesgo”, el que se evalúen propiedades del fluido y de la formación sobre la deposición de asfaltenos. Una matriz de riesgo típica se muestra en la Figura 47.

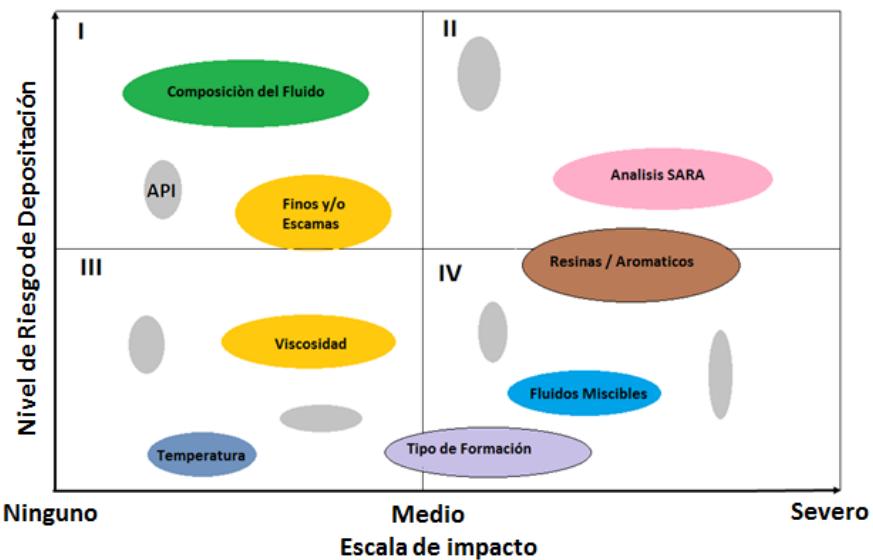


Figura 47. Matriz de riesgo para el diagnóstico del daño por asfaltenos. Fuente: elaboración propia.

En cada cuadrante se asigna un grado de riesgo a la deposición de asfaltenos. En el eje X se asigna el grado de impacto por deposición de asfaltenos, el cual puede ser ninguno o severo si el daño por deposición es importante. Para el diagnóstico, las variables ubicadas en el cuadrante I o II requieren una atención especial puesto que representan altas probabilidades de deposición.

Las variables para construir la matriz de riesgo son:

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

La presencia o alteración de estas variables puede ocasionar precipitación de asfaltenos y generar daño a la formación. Normalmente se calcula el índice de inestabilidad coloidal, el nivel de subsaturación por el gráfico de Boer, análisis de Stankiewicz y el índice de estabilidad cruzada (SCP). Si los datos disponibles cuentan con información SARA con el tiempo, es recomendable realizar un análisis de estabilidad histórico y predecir comportamientos futuros.

En la Figura 48 se muestra el comportamiento del índice de estabilidad con el tiempo para diferentes campos productores en Colombia. La gravedad API y la densidad se resumen en la Tabla 12.

Tabla 12. Gravedad API, densidad y diferencia entre la presión inicial de yacimiento y la presión de burbuja para diferentes campos productores de petróleo en Colombia

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

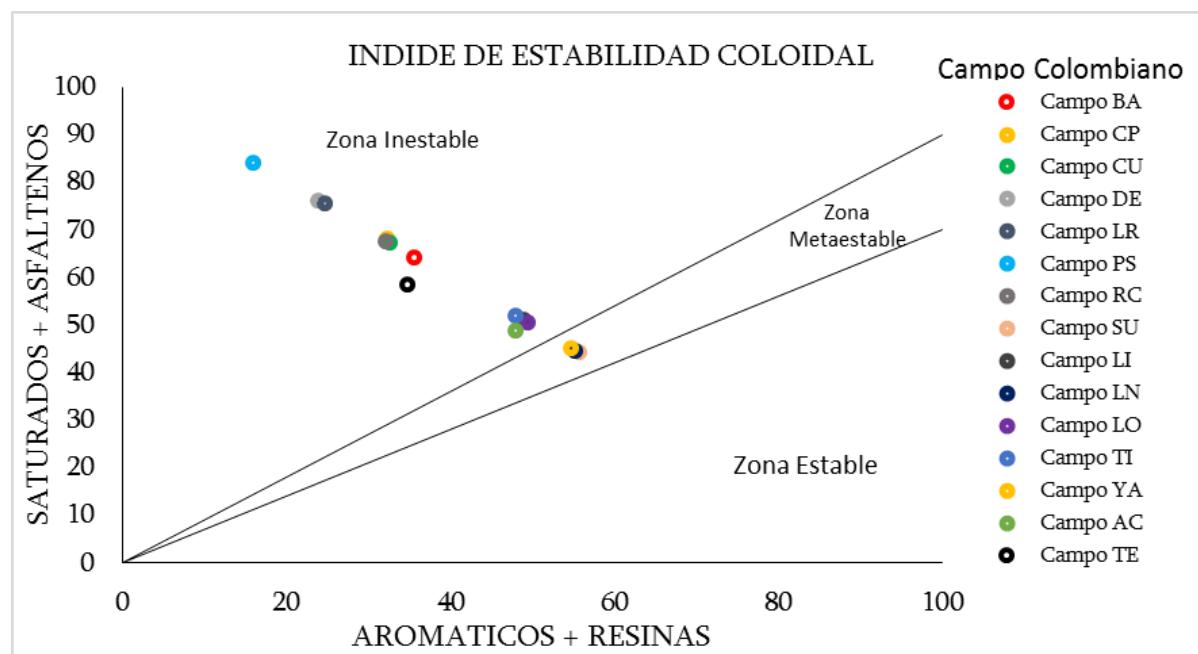


Figura 48. Índice de estabilidad coloidal (CII) promedio para diferentes muestras de fluido en campos productores colombianos

La Figura 48 muestra el índice de inestabilidad coloidal de los campos productores de la Tabla 12. Los campos BA, CP, CU, DE, LR, PS y RC muestran altas probabilidades de precipitación de asfaltenos por altos índices de inestabilidad.

Si evaluamos la fracción de metano (CH_4) y el índice de inestabilidad coloidal en los campos productores se obtendrá un comportamiento como el que muestra la Figura 49.

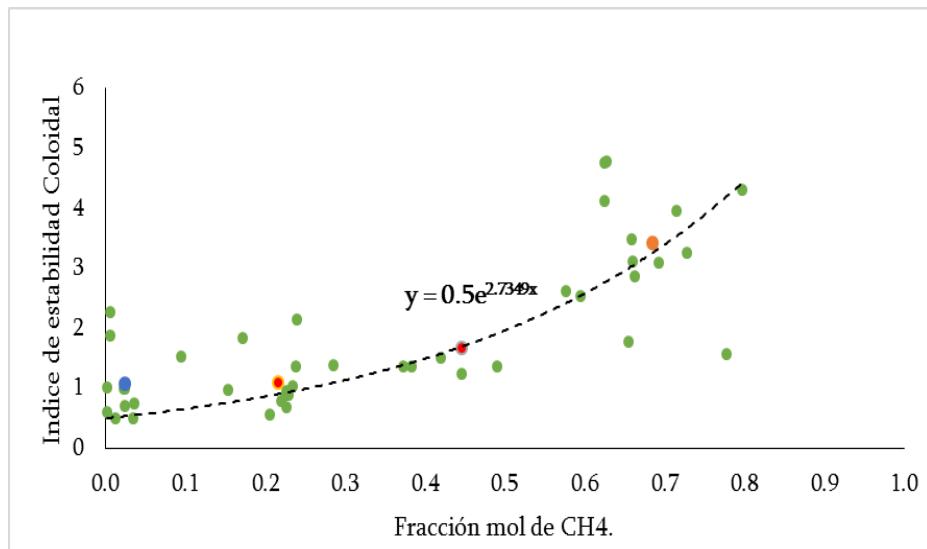


Figura 49. Índice de estabilidad coloidal (CII) Vs Concentración de Metano (CH_4) Promedio.

La Figura 49 muestra que a mayor concentración de metano (CH_4) el índice de inestabilidad es mayor. En la Figura también se ilustra el comportamiento promedio y la ecuación de distribución, la cual se muestra a continuación:

$$CII = 0.5e^{0.02735(\%mol \text{ } \text{CH}_4)} \quad (115)$$

La relación 115 considera solo la fracción molar del metano e indica que existe una relación directa entre la inestabilidad de los asfaltenos y la concentración de componentes livianos en la fracción de líquido.

El análisis de estabilidad continua con el análisis grafico de Boer, para ello se debe conocer la presión inicial del yacimiento y la presión de saturación del fluido de interés. La Figura 50 resume los resultados de estabilidad según el análisis de estabilidad por gráfico de Boer. La Figura muestra que los campos con fluidos de baja densidad tienden a tener mayores problemas de precipitación.

Para estudiar el nivel de riesgo según el análisis de estabilidad, se diseña una herramienta adicional, APS TEST; cuya ventana de ejecución se muestra en la Figura 50. El nivel de riesgo se calcula en una escala de cero (0) a siete (7). Si el nivel de riesgo es cero (0), entonces el campo de estudio no tendrá problemas de precipitación de asfaltenos. Si el nivel de riesgo es siete (7), entonces la probabilidad de tener problemas por precipitación de asfaltenos es muy alta.

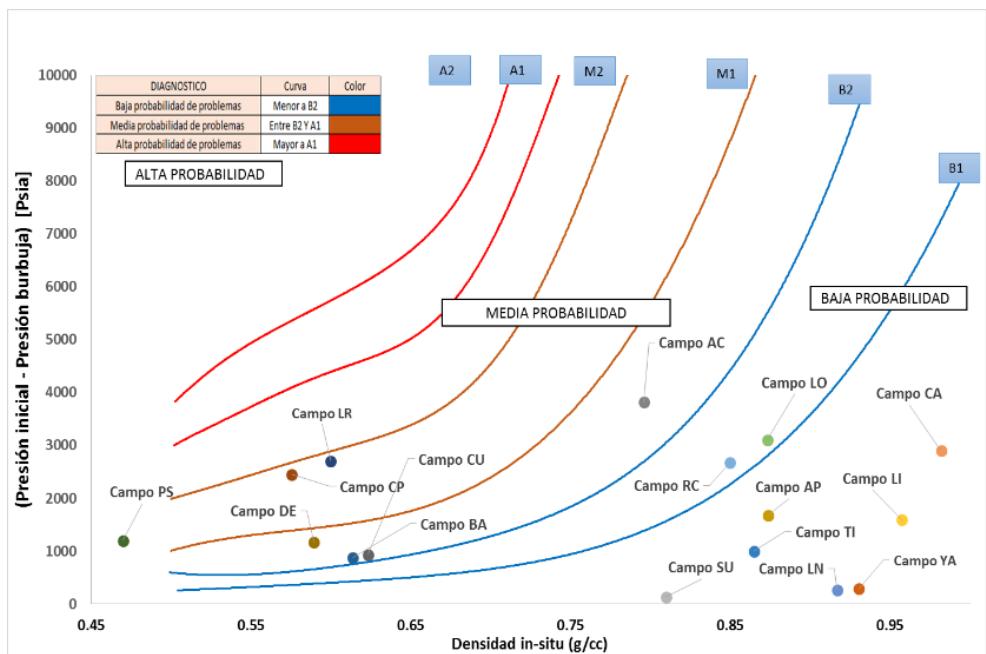


Figura 50. Gráfico de Boer para análisis de estabilidad en diferentes campos colombianos.

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

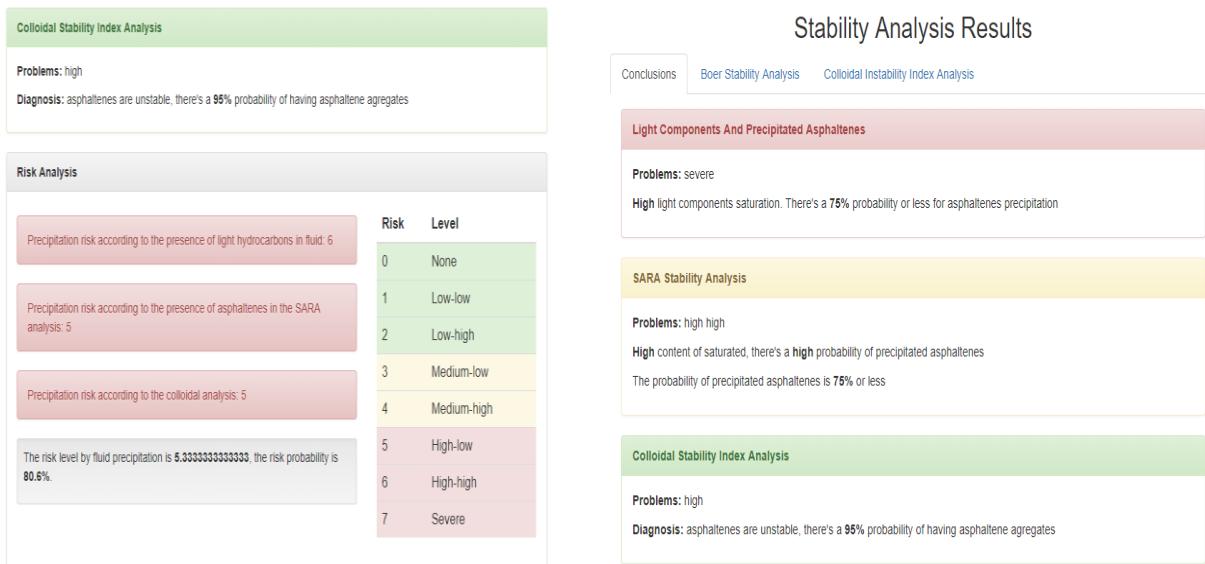


Figura 51. Programa APS TEST, para estimar el nivel de riesgo por precipitación de Asfaltenos. Fuente: elaboración propia

El nivel de riesgo se resume en la Figura 52. Los campos con mayor riesgo de precipitación son los campo BA, CP, CU, LR, PS y RC.

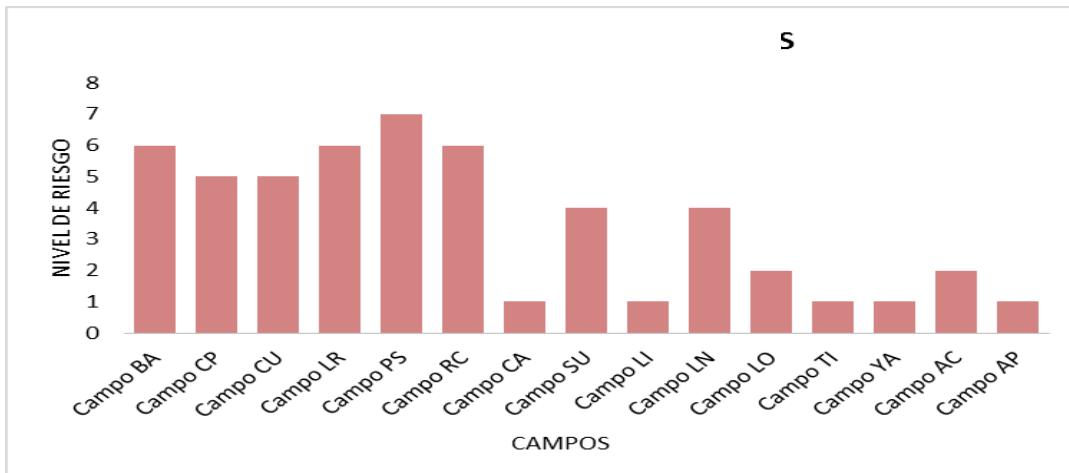


Figura 52. Nivel de riesgo por precipitación de asfaltenos APS TEST.

6.5.3. Ejercicio de campo. Ejemplo Toqui - Toqui

El fluido de yacimiento del pozo Toqui-Toqui presenta una alta depletación natural según el registro histórico de producción. Inicialmente los asfaltenos se encontraban estables debido a las cercanías con la presión de burbuja. Según PVT de la muestra de fluido e información de campo la presión original de yacimiento es de 1130 psi y la presión de burbuja de 904 psi.

El análisis SARA muestra las siguientes fracciones másicas:

Tabla 13. Fracciones SARA del campo Toqui-Toqui en el año 2013.

Campo	Formación	Pozo	% SAT	% ARO	% RES	% ASF	ICC
Toqui-Toqui	Doima	TT-7	28.32	37.74	29.29	4.65	0.492
		TT-22	24.08	38.02	32.31	5.59	0.422
		TT-31	25.34	36.8	31.97	5.89	0.454

Tabla 14. Fracciones SARA del campo Toqui-Toqui en el año 2017.

Campo	Formación	Pozo	% SAT	% ARO	% RES	% ASF	ICC
Toqui-Toqui	Doima	TT-7	38.41	37.74	19.29	4.48	0.752
		TT-23	35.97	31.9	26.9	5.23	0.701
		TT-31	40.1	31.9	26.9	5.89	0.782

La densidad del fluido a condiciones de yacimiento puede ser un indicador para detectar problemas por precipitación de asfaltenos. Las correlaciones de Boer, relacionan el nivel de saturación del fluido y la densidad para detectar problemas de precipitación de asfaltenos. La correlación grafica muestra que los campos con fluidos de baja densidad tienden a tener mayores problemas de precipitación. En este ejercicio el nivel de saturación es muy bajo alrededor de 226 psi. En la Figura 53 se muestra que el nivel de riesgo es muy bajo y la probabilidad de tener problemas no supera el 10%.

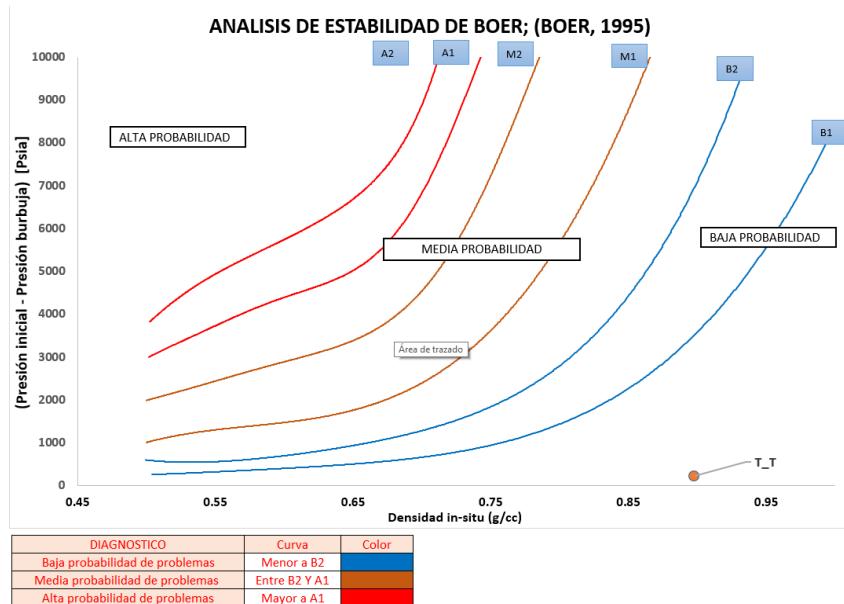


Figura 53. Grafico de Boer para detectar problemas de precipitación. El pozo T-T se encuentra en la parte inferior derecha, posee baja probabilidad de precipitación.

Para estudiar el nivel de riesgo según el análisis de estabilidad, se diseña una herramienta adicional, APS TEST; cuya ventana de ejecución se muestra en la Figura 54. El nivel de riesgo se calcula en una escala de cero (0) a siete (7). Si el nivel de riesgo es cero (0), entonces el campo de estudio no tendrá problemas de precipitación de asfaltenos. Si el nivel de riesgo es siete (7), entonces la probabilidad de tener problemas por precipitación de asfaltenos es muy alta.

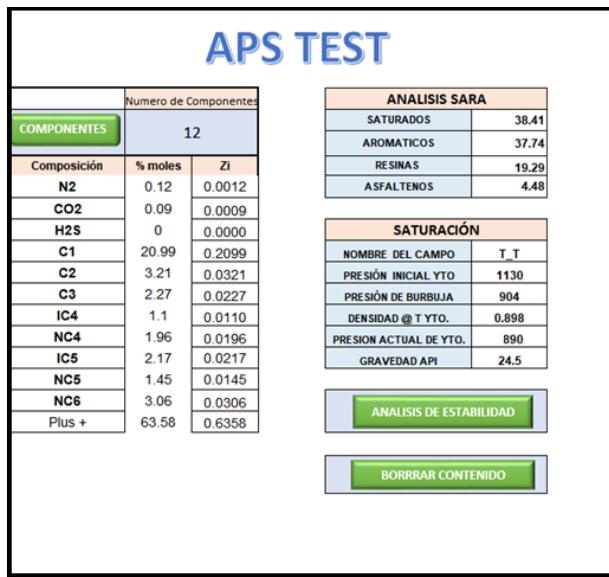
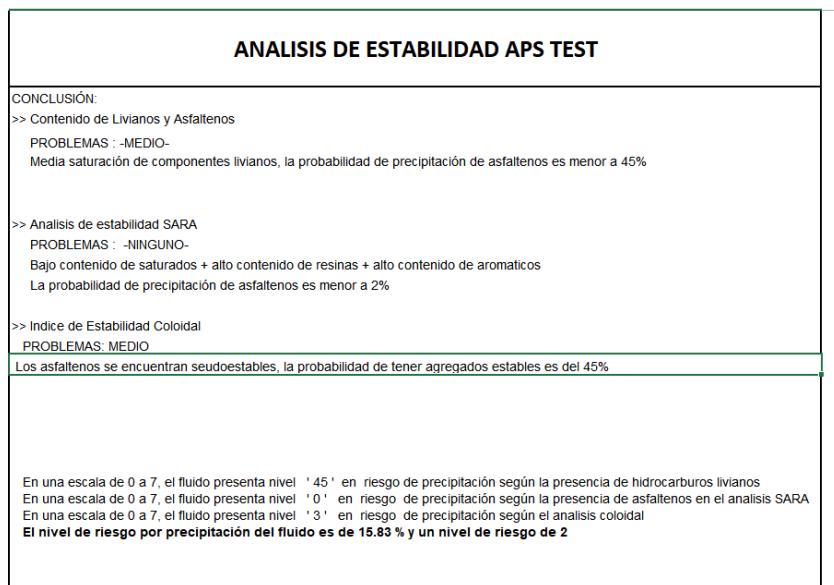


Figura 54: Programa APS TEST. Plataforma para el campo Toqui-Toqui para estimar el nivel de riesgo por precipitación de asfaltenos.

El índice de estabilidad coloidal muestra una que el contenido de asfaltenos ocasionan pocos problemas de precipitación, se encuentran en una zona de transición. El análisis de estabilidad de Stankiewicz, el análisis de estabilidad cruzada muestran estas mismas conclusiones. Esto puede generar dudas al momento de tomar decisiones para aplicar tratamiento y control de los asfaltenos en el yacimiento. Una forma de validar estos resultados es probando la variación de la composición del fluido. El APS TEST contiene una subrutina donde se evalúa la fracción molar de los componentes livianos. La Figura 55 muestra estas conclusiones.



NIVEL DE RIESGO	
ninguno	0
bajo bajo	1
bajo Alto	2
medio bajo	3
medio alto	4
alto bajo	5
alto alto	6
severo	7

Figura 55. Conclusiones por análisis de estabilidad del software APS TEST

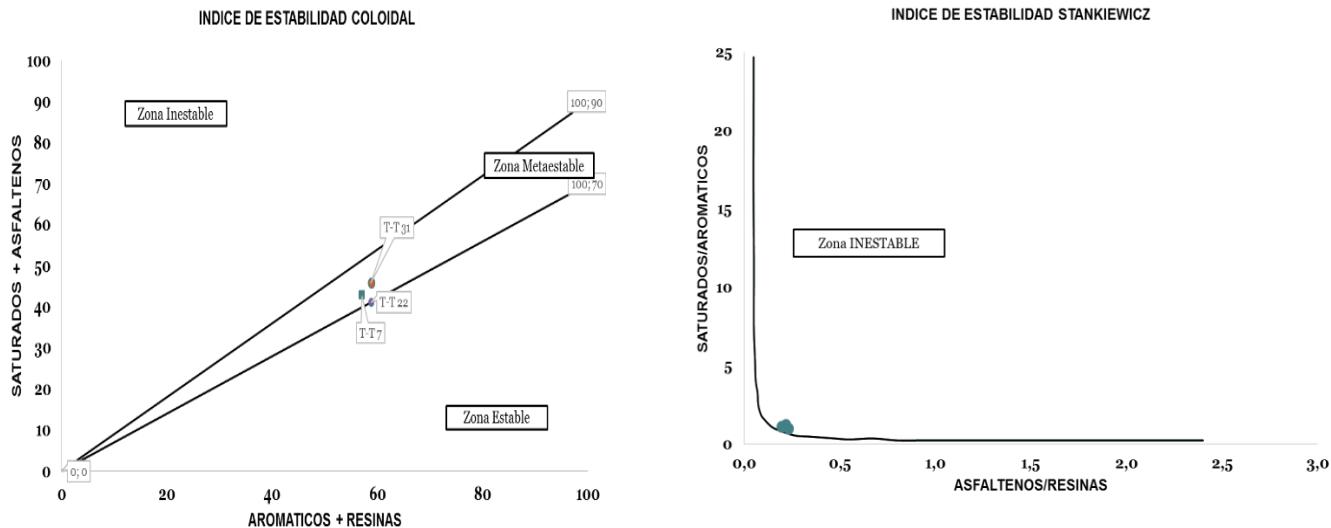


Figura 56. Índice de estabilidad coloidal (CII) del campo Toqui-Toqui (Izq.). Índice de estabilidad Stankiewicz (Der.)

Las conclusiones más relevantes muestran:

- El análisis de estabilidad muestra un nivel de precipitación bajo, con un nivel de riesgo del 16%.
- La presencia de problemas por precipitación de asfaltenos es baja a moderada, no se descarta la depositación de asfaltenos por cambios en la composición del fluido.
- Los índices de estabilidad coloidal indican una alta estabilidad con las resinas y los aromáticos. Las bajas concentraciones de saturados no promueven la precipitación de parafinas.
- En una información SARA anterior se encontró concentraciones de saturados del 27% a diferencia de las que se usaron de referencia de 38%.

Una de las variables sensibles en el modelo de precipitación de asfaltenos es el parámetro de solubilidad del líquido. Una vez realizada la corrección por el contenido de CH₄, se realizan nuevos cálculos para obtener la fracción de asfaltenos solubles. El parámetro de solubilidad del líquido del campo Toqui-Toqui se mantiene estable hasta que las condiciones de presión y temperatura alcanzan la presión de saturación. La Figura 57 se muestra este comportamiento.

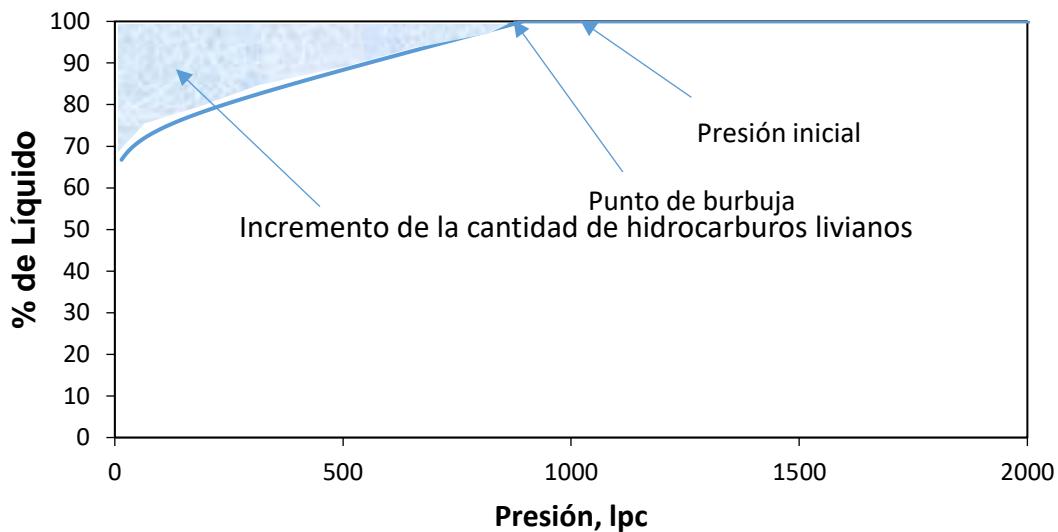


Figura 57. Comportamiento de la fracción de líquido del campo Toqui-Toqui.

El incremento de saturados livianos promueve la precipitación de asfaltenos, más aún cuando la presión es cercana a la presión de burbuja. Aunque el nivel de riesgo que muestra el grafico de Boer es bajo no se debe descartar la presencia de asfaltenos en yacimiento o las facilidades de producción.

La fracción másica de asfaltenos se obtiene con la Ecuación 16. El comportamiento con la presión se muestra en la Figura 58. La cantidad precipitada se estima con base al porcentaje peso de los asfaltenos en el contenido SARA y la densidad del fluido a temperatura de yacimiento.

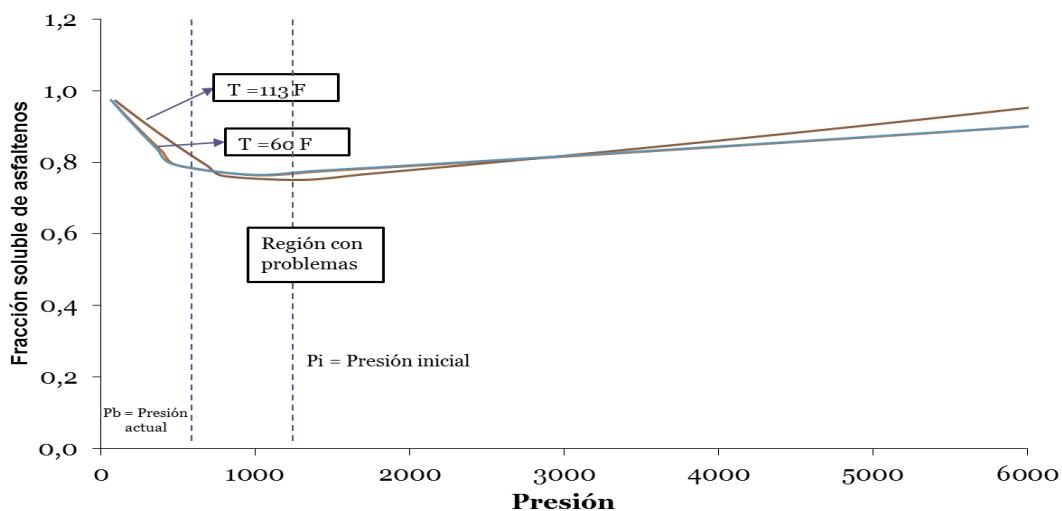


Figura 58: Fracción soluble de asfaltenos a dos temperaturas. La mínima cantidad soluble indica la máxima cantidad de asfaltenos que se pueden precipitar

El rango fracción de asfaltenos desde la temperatura de yacimiento es de 0.8 a 1. Esto indica que a temperatura de yacimiento (113 F) es posible esperar una precipitación máxima del 20% del contenido de asfaltenos inicial (4.65%). Este resultado puede ser menor si se considera inestabilidad de asfaltenos solo a presión inicial de yacimiento (1130 psi).

6.6. Estudio De Precipitación De Asfaltenos.

La cantidad precipitada de asfaltenos se obtiene de la fracción molar líquida de la mezcla multicomponente calculada en el punto de equilibrio con ecuaciones de estado, como lo muestra el diagrama de flujo de la Figura 59. Los cuatro primeros bloques de simulación desarrollan técnicas para evaluar el equilibrio termodinámico entre las fases líquido, vapor y asfaltenos. El primer bloque estima los parámetros de la ecuación Peng- Robinson de la mezcla multicomponente, el segundo bloque realiza pruebas de estabilidad entre las fases, el tercer bloque realiza el equilibrio liquido-vapor y el cuarto desarrolla el equilibrio liquido-asfalteno.

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

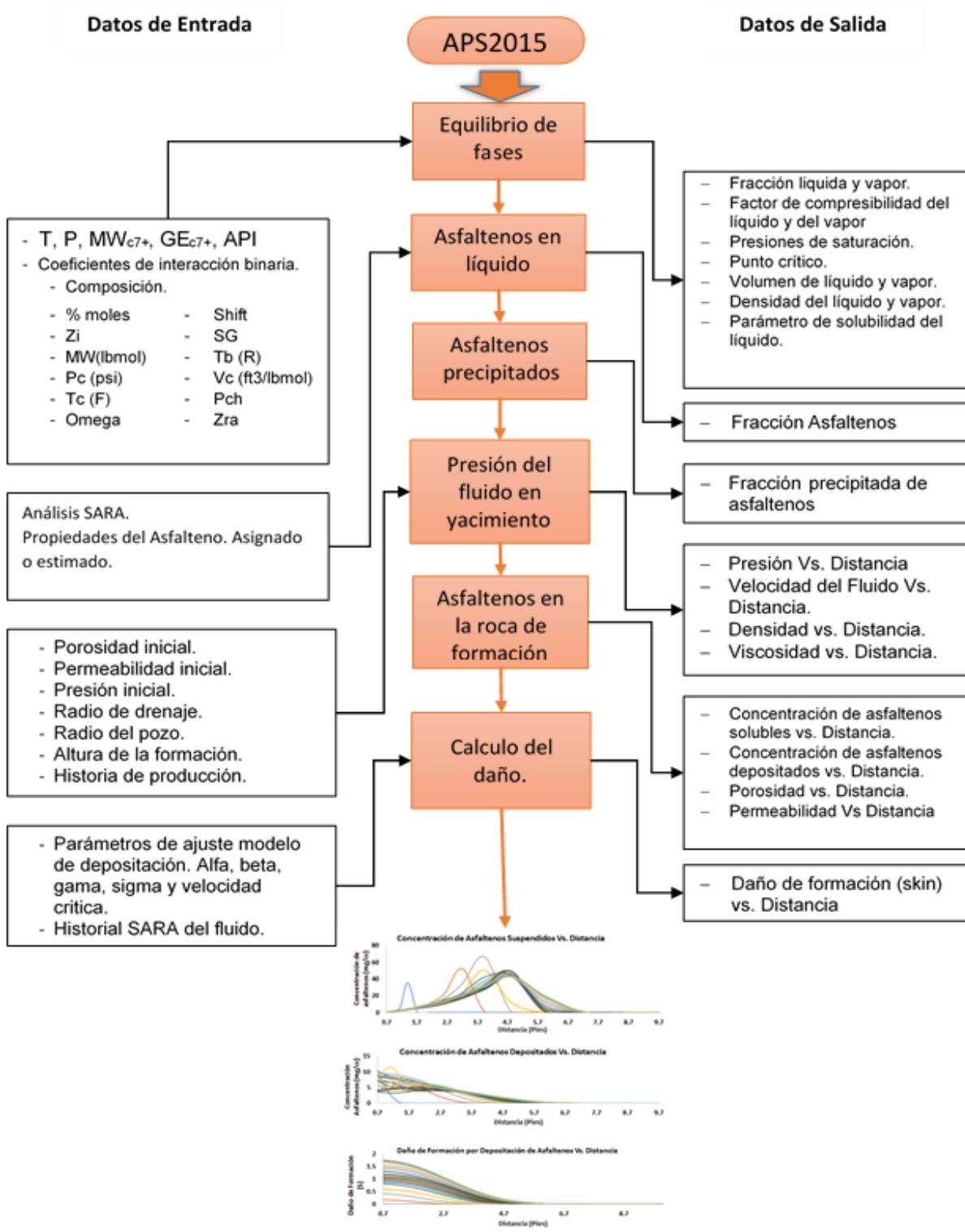


Figura 59. Diagrama de Flujo del programa módulo de precipitación. Fuente: elaboración propia.

6.6.1. Ejercicio de campo. Ejemplo Arauca-2

A través de los datos de composición presentados en la Tabla 15, de la muestra 1.04 obtenida del pozo Arauca-2 en el campo Arauca, se realizaron diferentes análisis para determinar el comportamiento del fluido de yacimiento.

Tabla 15. Análisis composicional campo Arauca-2

Componentes	Fluido Monfasico	
	Mole %	Mass %
Nitrógeno	0,24	0,07
CO ₂	1,13	0,55
H ₂ S	0,00	0,00
Metano	42,14	7,52
Etano	9,65	3,23
Propano	6,67	3,27
I - Butano	1,49	0,96
N - Butano	3,02	1,95
I - Pentano	1,42	1,14
N - Pentano	1,33	1,07
pseudo C ₆ H ₁₄	1,98	1,85
pseudo C ₇ H ₁₆	3,07	3,28
pseudo C ₈ H ₁₈	3,64	4,33
pseudo C ₉ H ₂₀	2,61	3,51
pseudo C ₁₀ H ₂₂	2,44	3,64
pseudo C ₁₁ H ₂₄	2,10	3,43
pseudo C ₁₂ H ₂₆	1,52	2,72
pseudo C ₁₃ H ₂₈	1,59	3,09
pseudo C ₁₄ H ₃₀	1,37	2,90
pseudo C ₁₅ H ₃₂	1,19	2,74
pseudo C ₁₆ H ₃₄	0,92	2,26
pseudo C ₁₇ H ₃₆	0,79	2,08
pseudo C ₁₈ H ₃₈	0,85	2,38
pseudo C ₁₉ H ₄₀	0,76	2,24
pseudo C ₂₀ H ₄₂	0,60	1,82
pseudo C ₂₁ H ₄₄	0,53	1,71
pseudo C ₂₂ H ₄₆	0,51	1,70
pseudo C ₂₃ H ₄₈	0,45	1,56
pseudo C ₂₄ H ₅₀	0,42	1,50
pseudo C ₂₅ H ₅₂	0,36	1,36
pseudo C ₂₆ H ₅₄	0,31	1,22
pseudo C ₂₇ H ₅₆	0,29	1,18
pseudo C ₂₈ H ₅₈	0,28	1,18
pseudo C ₂₉ H ₆₀	0,26	1,12
C ₃₀₊	4,07	25,43
Total	100	100

Para el primer análisis se ingresaron los porcentajes composicionales al software de precipitación, con el fin de generar la envolvente de fase del fluido. Los resultados obtenidos son validados con el dato experimental de la presión de burbuja, para la cual se conoce que es 3514 psia, a una temperatura de 294°F.

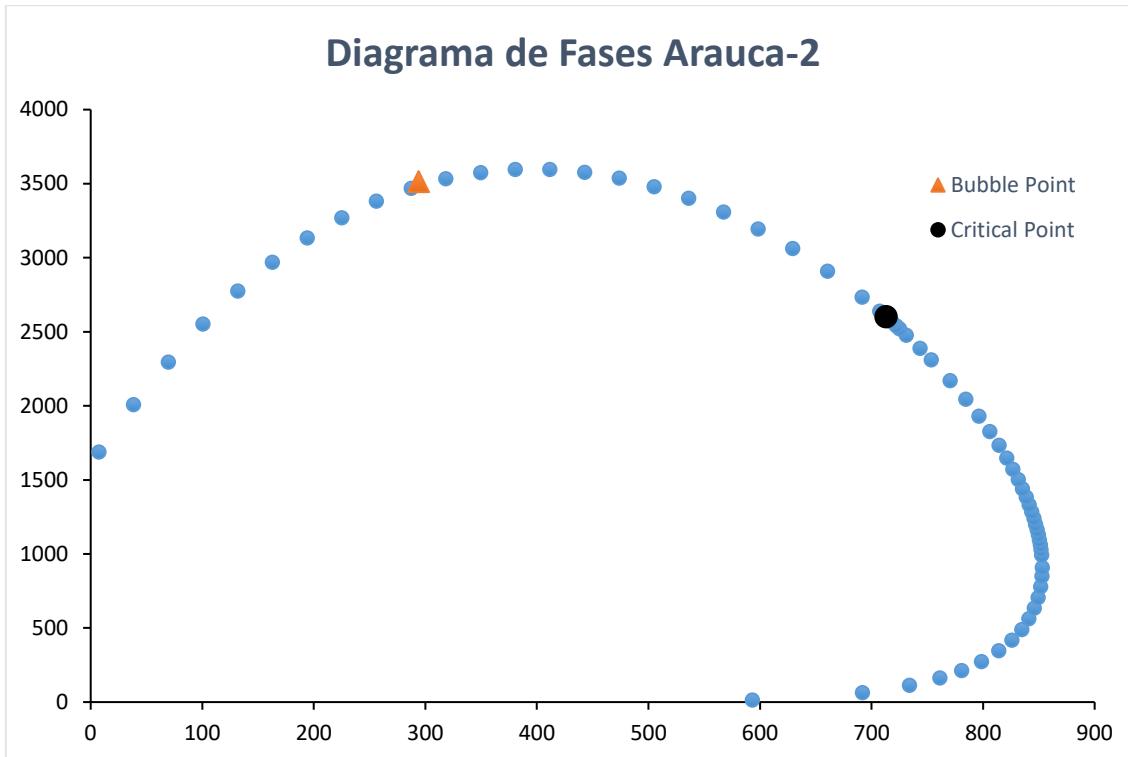


Figura 60. Diagrama de fases ELV del campo Arauca-2

Finalmente se realiza la predicción de la presencia del asfaltenos en el fluido muestra, dicho análisis se realiza con el software de precipitación de asfaltenos. Los datos de entrada son la composición molar del fluido, la envolvente de fase anteriormente encontrada y tres datos de ajuste del asfalteno presentados en la Tabla 16.

Tabla 16. Datos de ajuste para el modelo de precipitación

Tamaño máximo de agregado (nm)	3,5
Peso molecular de los asfaltenos (lb/lbmol)	900
Densidad aparente (g/cc)	1,2

Los datos de entrada supuestos en la Tabla 14 son ajustados con el fin de obtener una curva onset que se comporte como los datos experimentales ya obtenidos, presentados en la Tabla 17.

Tabla 17. Presiones onset experimentales del campo Arauca-2

Temperatura de prueba (°F)	Presión onset (psia)
294	5000
200	5500
120	7000

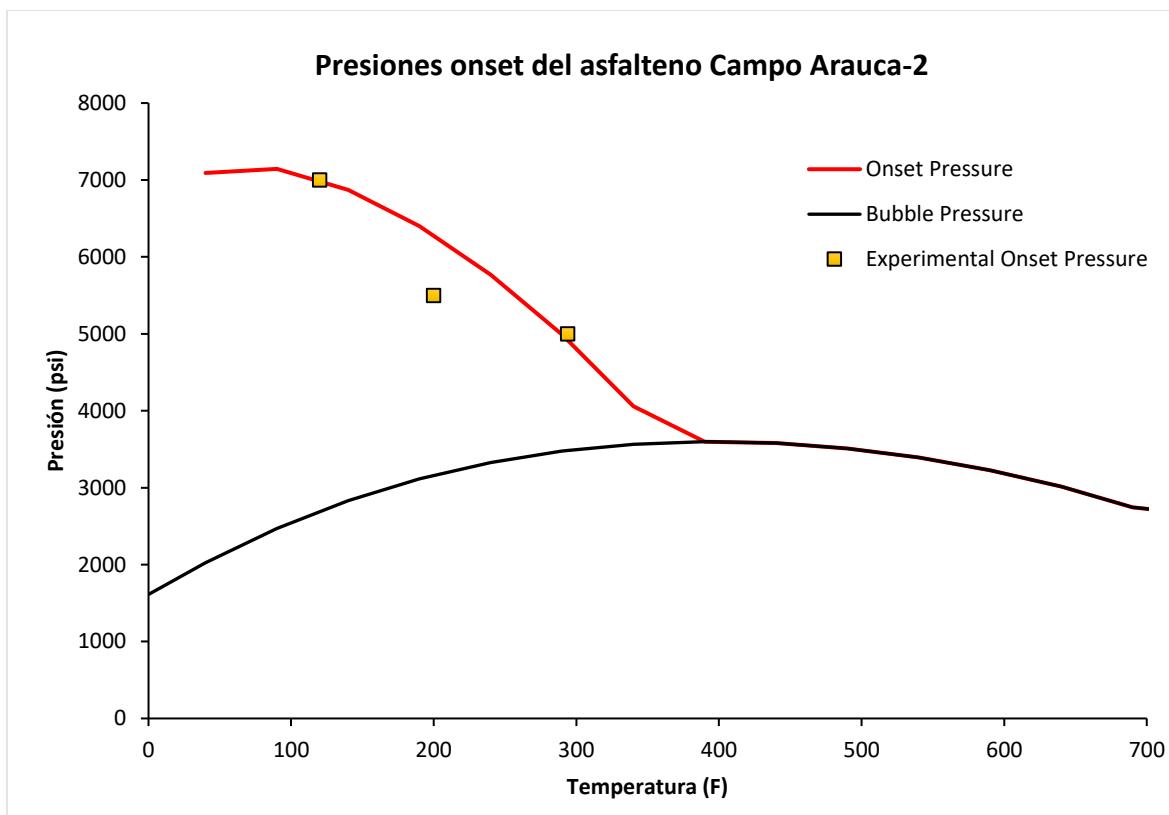


Figura 61. Presiones onset calculadas y experimentales del campo Arauca-2

Tabla 17. Presiones onset calculadas vs experimentales

T (°F)	Pexp (psia)	Pcal (psia)	% error
294	5000	4918,10	1,64
200	5500	6273,56	14,06
120	7000	7253,11	3,62

6.7. Metodología de Escalamiento y Desarrollo del Modelo.

La simulación del fenómeno de deposición de asfaltenos en el yacimiento requiere que se integren los módulos de deposición experimental, el módulo de precipitación y el módulo de flujo de fluidos. El modelo APS2015 es un software que se desarrolla para integrar las teorías del comportamiento de fases con ecuaciones de estado cubicas y las técnicas de simulación de yacimiento con el fin de predecir el impacto de los asfaltenos precipitados con la distancia y el tiempo.

Debido a las múltiples desventajas que se tienen para simular la cantidad de asfaltenos en el yacimiento, se plantea una metodología para el escalamiento del daño a nivel de yacimiento, la cual se describe a continuación:

6.7.1. Preparación de Datos e Información.

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

Tabla 18: Metodología para el diagnóstico del daño de formación. Preparación de datos e información. Fuente: elaboración propia

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

La Tabla 18 muestra los datos necesarios para realizar el diagnóstico por deposición de asfaltenos. La información se clasifica en diez (10) columnas: campo, pozo, formación y profundidad, asfaltenos, propiedades de los asfaltenos, curvas K/Ko, fluidos de yacimiento, información del yacimiento, historia de producción y evaluación. La descripción de cada columna se muestra a continuación:

- **Campo, pozo, formación y profundidad:** Clasifican el pozo productor según su ubicación geográfica y la formación productora.
- **Asfaltenos:** se contempla el SARA del fluido. La fracción en peso de los saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos.
- **Propiedades de los asfaltenos:** Se clasifican los asfaltenos según su densidad, volumen molar y presión onset. Si no se dispone ninguno de ellos se asume o calcula según características de los asfaltenos en el laboratorio.

- **Curva K/K_o:** Corresponde a la curva de laboratorio permeabilidad vs. volumen inyectado. Si no se tiene se pueden asumir datos de depositación de partículas en pruebas de desplazamiento de tasa critica.
- **Fluido de yacimiento:** Requerimiento de las características del fluido, entre ellos se encuentran presión, temperatura, densidad, composición de las fases líquido y vapor, gravedad API, y presión de burbuja.
- **Información de yacimiento:** Es la información pertinente a la formación productora. Se deben tener datos de la permeabilidad inicial, porosidad inicial, altura de la formación, radio del pozo, radio externo, saturación inicial del fluido y curvas de permeabilidad relativa aceite – gas.
- **Historia de producción:** La historia de producción muestra los datos históricos de las tasas de producción del pozo productor o contar con un registro de presiones en el tiempo de producción.
- **Evaluación:** Luego de marcar las casillas con la información disponible, se evalúan si los pozos son óptimos para realizar el diagnostico o si no cuentan con la información requerida para la simulación. Los pozos candidatos para el diagnóstico muestran el mayor registro de datos.

6.7.2. Diagnóstico del daño por Depositación de Asfaltenos

Se desarrollan ecuaciones diferenciales parciales (PDE) de flujo para las fases gas, aceite y asfaltenos en yacimientos anisotrópicos y heterogéneos. Para poder dar solución al modelo se debe expandir las Ecuaciones 116, 117 y 120 en diferencias finitas (44–46) en términos de la transmisibilidad para obtener sistemas de ecuaciones algebraicas de solución lineal. En la Figura 62 se muestra el procedimiento para llegar al proceso de solución numérica del modelo matemático.

El balance de materiales para la fase gaseosa es:

$$\frac{\partial}{\partial x} (\rho_v u_v + \rho_L u_L w_{g,L}) + \frac{\partial}{\partial t} (\phi S_v \rho_v + \phi S_L \rho_L w_{g,L}) + \phi (S_v \dot{m}_{g,v} + S_L \dot{m}_{g,L}) = 0 \quad (116)$$

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

El balance de materiales para la fase líquida es:

$$\frac{\partial}{\partial x} (\rho_L u_L w_{o,L}) + \frac{\partial}{\partial t} (\phi S_L \rho_L w_{o,L}) + \phi (S_L \dot{m}_{o,L}) = 0 \quad (117)$$

Algunos autores consideran (47) consideran que $w_{o,L}$ puede tomar el valor de 1.0, asumiendo que la precipitación de asfaltenos solo existe en la fase liquida.

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

$$\frac{\partial}{\partial x} (\rho_L u_L w_{a,L}) + \frac{\partial}{\partial t} (\phi S_L \rho_L w_{a,L} + \varepsilon_a \rho_a) + \phi (S_L \dot{m}_{a,L}) = \frac{\partial}{\partial t} \left[\phi S_L D_{a,L} \frac{\partial w_{a,L}}{\partial x} \right] \quad (118)$$

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

$$\rho_L w_{a,L} = \rho_{a,L} = \rho_a \sigma_{a,L} \quad (119)$$

Simplificando:

$$\frac{\partial}{\partial x} (u_L \sigma_{a,L}) + \frac{\partial}{\partial t} (\phi S_L \sigma_{a,L}) + \frac{\partial \varepsilon_a}{\partial t} + \frac{\phi (S_L \dot{m}_{a,L})}{\rho_a} = \frac{\partial}{\partial t} \left[\phi S_L D_{a,L} \frac{\partial \sigma_{a,L}}{\partial x} \right] \quad (120)$$

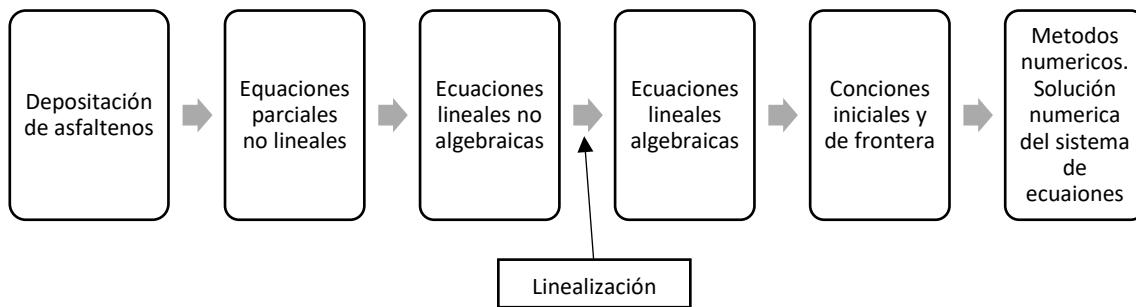


Figura 62. Pasos para encontrar la solución numérica de los asfaltenos depositados en yacimiento.

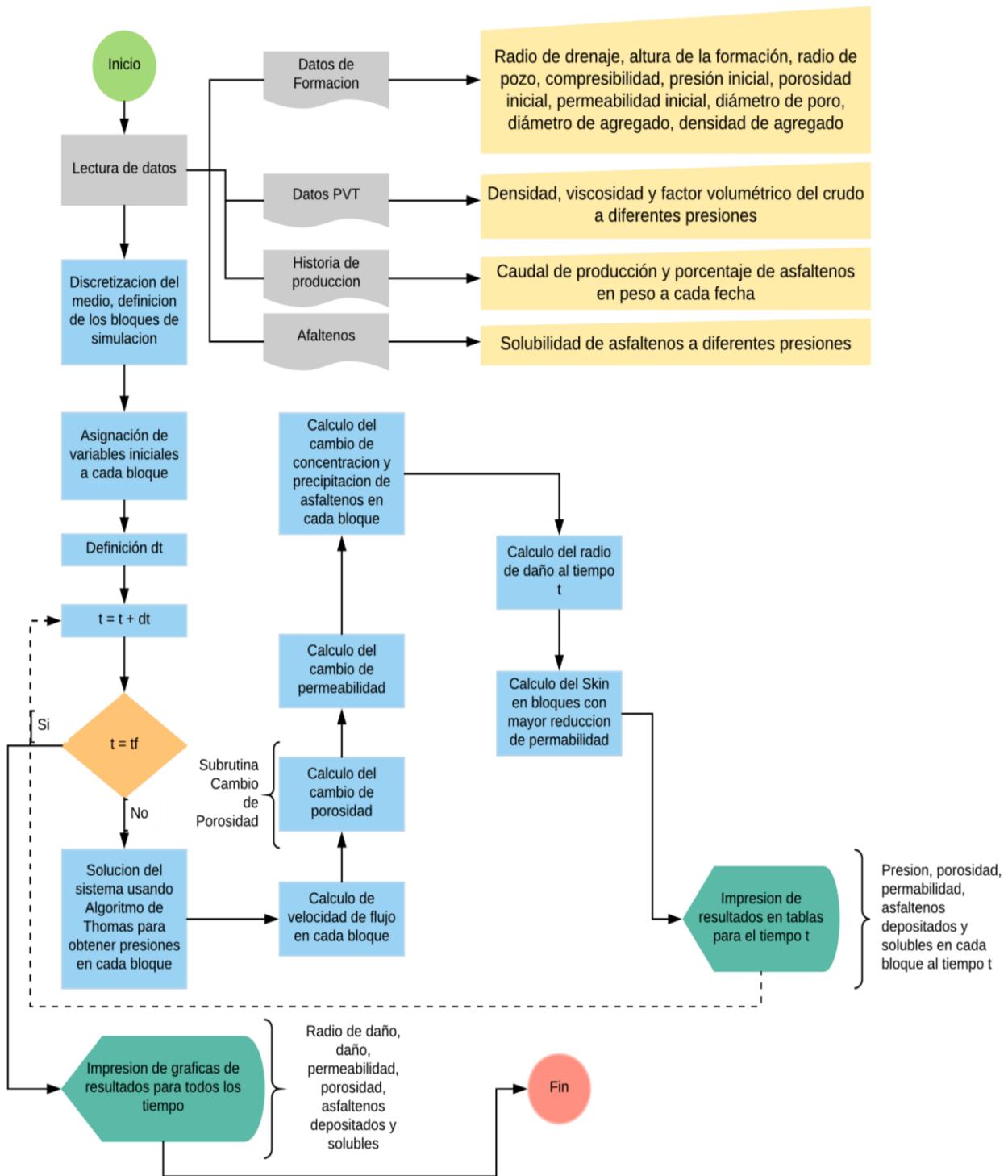


Figura 63. Diagrama de Flujo para predecir el radio de daño por depositación de asfaltenos. Fuente porpia

1. Se ingresan los datos iniciales:
 - a. Datos del yacimiento: porosidad inicial, permeabilidad inicial, presión inicial, radio del pozo, radio externo o de drenaje, caudal de producción, condiciones iniciales de depositación y condiciones de frontera.
 - b. Datos del fluido: composición del líquido y del vapor, fracciones SARA, densidades, masa molecular, factores volumétricos y saturaciones.
 - c. Datos de historia de producción: Caudales y porcentaje de asfaltenos en diferentes fechas
 - d. Datos de asfaltenos: Solubilidad de asfaltenos a diferentes presiones
2. Se realiza la discretización del espacio (división en bloques de simulación) y asignación de las condiciones iniciales en cada uno. (Usando el set de Ecuaciones D1)
3. Se definen los deltas de tiempo a trabajar. Y se empieza con el primero.
4. Usando las definiciones de los pasos anteriores se soluciona el algoritmo de Thomas para el tiempo t , para obtener presiones en cada bloque. (Usando el set de ecuaciones D2)
5. Encontrar la velocidad del líquido en cada bloque. (Usando el set de ecuaciones D3)
6. Se hace el cálculo del cambio de porosidad en cada bloque, con la subrutina para ello. (Usando el set de ecuaciones D4)
7. Se evalúa el cambio de permeabilidad en cada bloque. (Usando el set de ecuaciones D5)
8. Se evalúa la concentración de asfaltenos y asfalteno precipitado con las nuevas presiones en cada bloque.
9. Se calcula el nuevo radio de daño para el tiempo t , dependiendo del cambio en permeabilidad.
10. Calculo del daño en bloques con mayor reducción de permeabilidad. (Usando el set de ecuaciones D6)
11. Se generan tablas con los resultados de presión, porosidad, permeabilidad, concentración de asfaltenos solubles y cantidad de asfaltenos depositados para cada radio al tiempo t .
12. Se toma el siguiente delta de tiempo y se repiten los pasos del 4 al 11.
13. Cuando se llega al tiempo final se muestran los perfiles de permeabilidad vs. distancia, porosidad vs. distancia, concentración de asfaltenos depositados Vs. distancia, concentración de asfaltenos vs. distancia y factor skin vs. Distancia.

Tabla 19. Set de Ecuaciones D1. Ecuaciones para discretización del medio

$r_1 = r_w$ $r_i = \alpha * r_{i-1}$ $\alpha = \left(\frac{r_{dre}}{r_w} \right)^{\left(\frac{1}{nr-1} \right)}$ $\Delta r1_i = r_{i+1} - r_i$ $r1_i = \frac{(\alpha - 1) * r_i}{\ln(\alpha)}$ $\Delta r_i = r1_{i+1} - r1_i$
--

Tabla 20. Set de Ecuaciones D2. Ecuaciones para el cálculo de presiones

$\frac{1}{r_i^n * \Delta r_i} \left[\left(r_{i+1/2}^n \frac{(P_{i+1} - P_i)^{s+1}}{\Delta r_{i+1/2}} - r_{i-1/2}^n \frac{(P_i - P_{i-1})^{s+1}}{\Delta r_{i-1/2}} \right) \right] = G * r_i^{1-n} \left(\frac{P_i^{s+1} - P_i^s}{\Delta t} \right)$
$P_i = (GG_i - (QQ_i - P_{i-1}))$
$GG_i = \frac{(D_i - (b_i * GG_{i-1}))}{W_i}$
$QQ_i = \frac{A_i}{C_i}$
$W_i = (C_i - (b_i * QQ_{i-1}))$
$D_i = -F_i * P - \frac{(1.581E2) * Q_o * \mu}{k * V_m}$
$V_m = \frac{\pi * h * (r1^2 - r_w^2)}{5.615 * B_o}$
$C_i = -(A_i + b_i + F_i)$
$F_i = \frac{G}{\Delta t}$
$G = \frac{(3.793E3) * n * \phi * C_t * UN}{k}$
$A_i = \frac{r1_i}{r_i * \Delta r_i * \Delta r1_i}$
$b_i = \frac{r1_{i-1}}{r_i * \Delta r_i * \Delta r1_{i-1}}$

Tabla 21. Set de Ecuaciones D3. Ecuaciones para el cálculo de presiones. Ecuaciones para el cálculo de la velocidad de flujo

$$u_1 = -\frac{(3.951E2) * Q_o}{2 * \pi * r_w * h}$$

$$u_i = -\frac{k_i * \Delta P_i}{\mu}$$

$$\Delta P_i = -\frac{P_i - P_{i-1}}{2 * \Delta r_i}$$

Tabla 22. Set de Ecuaciones D4. Ecuaciones para cálculo del cambio de porosidad

$$V_t = \frac{D_{part}^2 * (\rho_{part} - \rho_{f,i})}{\mu_i}$$

$$Dep_{sup,i} = (9.290E - 6) * pm1 * u_i * D_{part} * Co_{asf,i} * \Delta r_i$$

$$V_{poro,i} = \frac{\phi_i * \pi * h * (r_i^2 - r_{i-1}^2)}{5.615 * B_{o,i}}$$

$$m_t = (2.832E4) * V_{poro,i} * \rho_{f,i}$$

$$Rred_{por,i} = \frac{(1.858E - 3) * Dep_{sup,i} * \Delta t}{m_t}$$

$$Ent_i = pm2 * E_{a,i} * (u_i - V_t)$$

$$Dep_{gporo,i} = (9.755E - 4) * u_i * (1 - f_{cor}) * Co_{asf,i}$$

$$\sigma_i = Rred_i - Ent_i + Dep_{gporo,i}$$

$$\phi_c = \phi_i - \sigma_i$$

$$\Delta E_{a,i} = (1.0E - 3) * Dep_{sup,i} * \Delta t$$

$$\Delta \phi_i = \phi_i - \phi_{c,i}$$

Tabla 23. Set de Ecuaciones D5. Ecuaciones para cálculo del cambio de porosidad

$$E_{a,i} = E_{a,i} + \Delta E_{a,i}$$

$$k_{c,i} = k_i * \left(\frac{\phi_{c,i}}{\phi_i} \right)^{2.5}$$

Tabla 24. Set de Ecuaciones D6. Ecuaciones para cálculo estimar el daño

$$S = S + \left(\frac{k_i}{k_{c,i}} - 1 \right) * \ln \left(\frac{r_{dam}}{r_w} \right)$$

7. MONTAJE EXPERIMENTAL.

... Este capítulo hace referencia al numeral 3.2.2.2 Del acta de cooperación "AC" No 04 del convenio Marco 5211385 "...Diseño experimental de las pruebas requeridas para validar los modelos correspondientes..." .

El diseño experimental se basa en tres montajes con los cuales se busca determinar tanto la depositación de los asfaltenos en el medio poroso y la generación del daño por asfaltenos, para esto se requiere realizar unas pruebas iniciales de la interacciones fluidos, fluido roca; posteriormente es importante realizar pruebas de desplazamiento en muestras de roca que permita evaluar...

7.1. Protocolo experimental. Permeabilidad vs. Volumen poroso inyectado de crudo.

Es necesario saber la magnitud del daño ocasionado por precipitación de asfaltenos, para ello se estima la reducción de la permeabilidad efectiva al petróleo K_o como una función de los asfaltenos depositado en los medios de poro (ver Figura 64).

Tabla 24. Protocolo experimental reducción de permeabilidad por precipitación de asfaltenos.

#	DESCRIPCIÓN	JUSTIFICACIÓN
1	Preparación de la muestra y los fluidos de inyección.	Someter la muestra a procedimientos de lavado, secado y saturación al vacío con el fin de preparar la muestra para la medición de sus propiedades básicas.
2	Medición de K_o absoluta	Calcular el valor de permeabilidad absoluta de la muestra. Se desplaza aceite a través del núcleo hasta que el sistema se estabilice.
3	Construcción de curvas base. Medición de K_o .	Permite la estimación de la capacidad original del crudo para fluir a través del medio poroso. Se desplaza aceite y se mide permeabilidad al aceite (K_o) a saturación reducible de agua (Swr).
5	Determinación de velocidades críticas. Inyección de petróleo a condiciones de yacimiento escaladas a condiciones de laboratorio - P, T, Q-	Estudio del efecto de la movilización de asfaltenos sobre la permeabilidad efectiva al aceite- K_o . Se mide el caudal correspondiente a la permeabilidad efectiva del aceite a Sor, a diferentes caudales hasta evidenciar una caída del 20% en la permeabilidad efectiva al agua.

Resultados Esperados: De la prueba se espera que los asfaltenos se transporten y depositen en el espacio poroso, reduciendo la permeabilidad mientras se inyecta fluido. Esta curva permite calcular los parámetros del modelo de daño que hacen referencia a la depositación y transporte de asfaltenos. También se estima el parámetro de velocidad crítica.

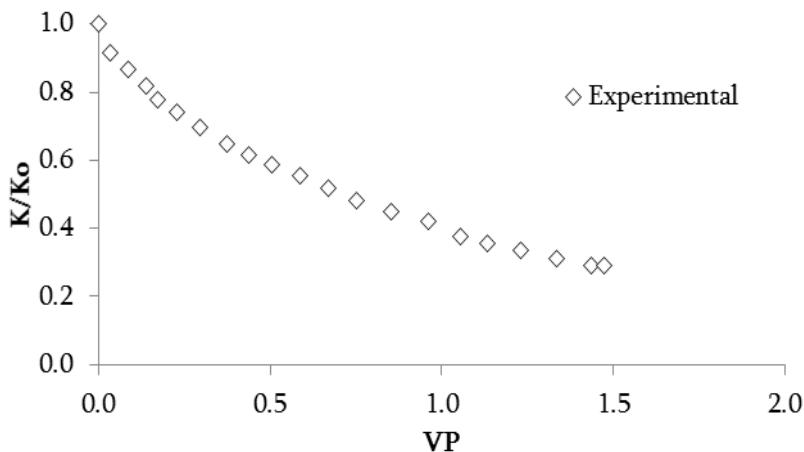


Figura 64. Resultados Prueba Experimental tomada de Literatura. Kord et al.

7.2. Protocolo Experimental. Depositación de Asfaltenos vs Caída de Presión

En las Figuras 65 y 66 se presentan los esquemas de los sistemas utilizados para las mediciones de K_0 y la determinación del contenido de asfaltenos. Coreholder convencional, bomba de desplazamiento positivo y transductores se utilizan para la determinación de K_0 . La técnica gravimétrica se aplica mediante la norma ASTM D2007-80 para medir el contenido de asfaltenos en la entrada y en la salida de la coreholder para estimar %wt de asfaltenos depositado en el medio poroso para cada volumen de n-heptano inyectado.

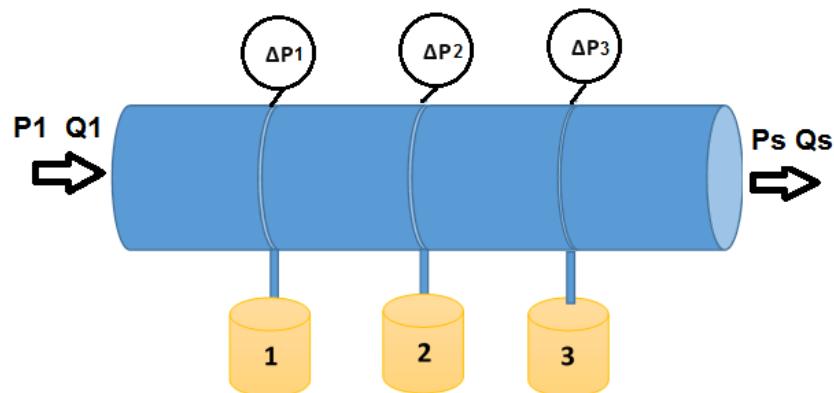


Figura 65. Prueba experimental deposición asfaltenos con inyección n-heptano (a).

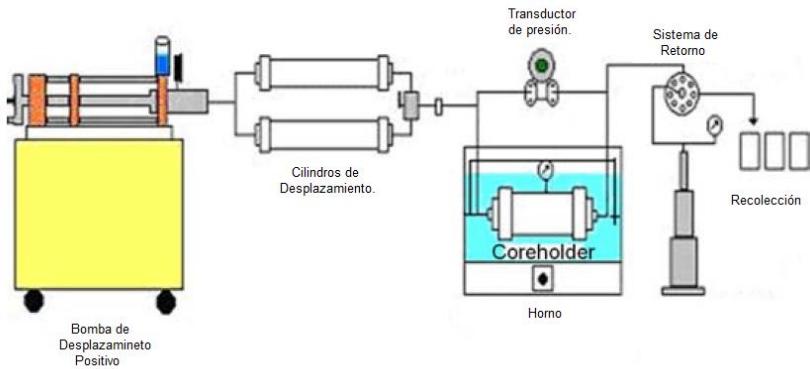


Figura 66. Prueba experimental depositación asfaltenos con inyección n-heptano (b).

Tabla 25. Protocolo experimental para estimar el daño por deposición de asfaltenos.

#	DESCRIPCIÓN	JUSTIFICACIÓN
1	Preparación de la muestra y los fluidos de inyección.	Someter la muestra de 1 ft de longitud a procedimientos de lavado, secado y saturación al vacío con el fin de preparar la muestra para la medición de sus propiedades básicas.
2	Medición del SARA	A la muestra de fluido a inyectar se realiza un análisis SARA para estimar el contenido de asfalteno.
3	Medición de ΔP 1	En el punto de medición 1, se registra la caída de presión y se toma una muestra del fluido "MF1". La muestra MF1 se le realizan mediciones del contenido de asfaltenos con mediciones SARA.
4	Medición de ΔP 2	En el punto de medición 2, se registra la caída de presión y se toma una muestra del fluido "MF2". La muestra MF2 se le realizan mediciones del contenido de asfaltenos con mediciones SARA.
5	Medición de ΔP 3	En el punto de medición 3, se registra la caída de presión y se toma una muestra del fluido "MF3". La muestra MF3 se le realizan mediciones del contenido de asfaltenos con mediciones SARA.
6	Medición del contenido de asfaltenos depositados.	Por medio de fotografías SEM y análisis estadístico de la muestra de roca se registra las fracciones depositadas de asfaltenos en las secciones 1, 2 y 3.

Resultados Esperados: De esta prueba se espera obtener curvas de comportamiento de la caída de presión con el volumen inyectado. También cantidad de asfaltenos según la distancia y la caída de presión.

7.3. Protocolo experimental. Cantidad adsorbida de asfaltenos.

Prueba estática: Para observar la adsorción de asfaltenos en la roca se realiza una prueba estática, donde se prepara una solución de asfaltenos en tolueno a la concentración del Sara asfaltenos wt%. Mediante un espectrofotómetro UV (longitud d onda 400nm) se mide la adsorbancia de la solución a medida que se agrega partículas de roca lavada, hasta llegar a la cantidad máxima adsorbida.

Resultados Esperados: De la prueba se espera obtener cantidad adsorbida de asfaltenos en función de la temperatura.

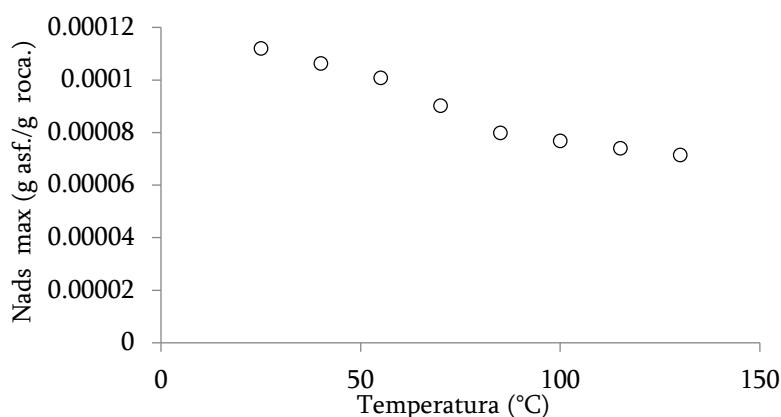


Figura 67. Adsorción de asfaltenos en roca a diferentes temperaturas.

Prueba Dinámica: Evaluar experimentalmente la capacidad de adsorción de un medio poroso al fluir asfaltenos disueltos en tolueno a condición de alta presión de poro.

Tabla 26. Protocolo experimental para estimar la adsorción de asfaltenos de forma estática.

#	DESCRIPCIÓN	JUSTIFICACIÓN
1	Preparación de la muestra y los fluidos de inyección.	Someter la muestra de 1 ft de longitud a procedimientos de lavado, secado y saturación al vacío con el fin de preparar la muestra para la medición de sus propiedades básicas.
2	Inyectar tolueno puro.	A condiciones de yacimiento, fluir tolueno hasta evidenciar que el sistema se estabilice.
3	Inyectar solución de asfalteno + tolueno.	Medir permeabilidad del medio al hacer fluir la solución. Recolectar el fluido efluente y registrar cambios de adsorción

8. BIBLIOGRAFIA

1. Akbarzadeh K, Hammami A, Kharrat A, Zhang D. Asphaltenes — Problematic but Rich in Potential. *Oil Rev.* 2007;22–43.
2. Hirschberg A, DeJong LNJ, Schipper BA, Meijer JG. Influnce of temperature and pressure and asphaltene flocculation. 1984;
3. Speight JG, Wiley AJ. *Handbook of Petroleum Product Analysis*. 2002.
4. Mullins OC. The asphaltenes. *Annu Rev Anal Chem (Palo Alto Calif)*. 2011;4:393–418.
5. Zendehboudi S, Shafiei A, Bahadori A, James L a., Elkamel A, Lohi A. Asphaltene precipitation and deposition in oil reservoirs - Technical aspects, experimental and hybrid neural network predictive tools. *Chem Eng Res Des [Internet]*. Institution of Chemical Engineers; 2014;92(August):857–75. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2013.08.001>
6. Andersen SI, Speight JG. Thermodynamic models for asphaltene solubility and precipitation. *J Pet Sci Eng.* 1999 Jan;22(1-3):53–66.
7. Buenrostro-gonzalez E, Groenin H, Lira-galeana C, Mullins OC. The Overriding Chemical Principles that Define Asphaltene. *Energy & Fuels.* 2001;(13):972–8.
8. Groenin H, Mullins OC. Molecular Size and Structure of Asphaltenes from Various Sources. 2000;(12):677–84.
9. Groenin H, Mullins OC, Eser S, Mathews J, Yang M, Jones D. Molecular Size of Asphaltene Solubility Fractions. 2003;44(19):498–503.
10. Mullins OC, Martínez-Haya B, Marshall AG. Contrasting Perspective on Asphaltene Molecular Weight. This Comment vs the Overview of A. A. Herod, K. D. Bartle, and R. Kandiyoti. *Energy & Fuels.* 2008 May;22(3):1765–73.
11. Leontaritis KJ, Mansoori GA. Asphaltene Flocculation During Oil Production and Processing: A Thermodynamic Colloidal Model. 1987;149–58.
12. Chung T-H. Thermodynamic Modeling for Organic Solid Precipitation. *Proc SPE Annu Tech Conf Exhib.* Society of Petroleum Engineers; 1992 Oct;
13. Nghiem LX, Hassam MS, Nutakki R, Group CM. Efficient Modelling of Asphaltene Precipitation. 1993;375–84.
14. Pan H, Firoozabadi A, Engineering R. Thermodynamic Micellization Model for Asphaltene Aggregation and Precipitation in Petroleum Fluids. 1998;(May).

15. Pazuki GR. Prediction Phase Behaviour of Asphaltene in Heavy Oil With a New Cubic Equation of State. 2005;
16. Vargas FM, Gonzalez DL, Creek JL, Wang J, Buckley J, Hirasaki GJ, et al. Development of a General Method for Modeling Asphaltene Stability †. 2009;(2):1147–54.
17. Flory BPJ, Krigbaum WR. THERMODYNAMICS OF HIGH. Annu Rev phisical Chem. 1951;(6).
18. Mohammadi AH, Eslamimanesh A, Richon D. Monodisperse Thermodynamic Model Based on Chemical + Flory – Huggins Polymer Solution Theories for Predicting Asphaltene Precipitation. Ind Eng Chem Res. 2012;51:4041–55.
19. Zuo JY, Mullins OC, Freed D, Elshahawi H, Dong C, Seifert DJ. Advances in the Flory–Huggins–Zuo Equation of State for Asphaltene Gradients and Formation Evaluation. Energy Fuels 13th Int Conf Pet Phase Behav Fouling. 2013;
20. Jamshidnezhad M. Predicting Asphaltene Precipitation by Simple Algorithm Using Solubility Parameter Calculated Based on Peng-Robinson Equation of State. J Japan Pet Inst. 2008;51(4):217–24.
21. Leontaritis J, The I, Problem AD, Oil A, Company G, Where A, et al. SPE 18892 Asphaltene Deposition : A Comprehensive Description of Problem Manifestations and Modeling Approaches. 1989;
22. Boer RB De, Leerlooyer K, E KS, Laboratorium P, Eigner MRP, Inti S, et al. Precipitation : Theory , Practice , and the Selection of Inhibitors. 1995;(February):55–61.
23. Barreneche J de L. Modelamiento de partículas asfaltenicas en Hidrocarburos: Estudio del mecanismo de formación de agregados. Universidad Nacional de Colombia; 2013.
24. Chapman WG, Gubbins KE, Jackson G, Radosd M. New Reference Equation of State for Associating Liquids. 1990;1709–21.
25. Ting PD. Thermodynamic Stability and phase behavior of asphaltene in oil and of other highly asymmetric mixtures. Rice University; 2003.
26. Ting PD, Gonzalez DL, Hirasaki GJ, Chapman WG. Application of the PC-SAFT Equation of State to Asphaltene Phase Behavior. :1–4.
27. Pedersen KS, Calsøp AS, Sørensen CH. SPE 110483 PC-SAFT Equation of State Applied to Petroleum Reservoir Fluids. 2007;1(4):1–10.
28. Li Z, Firoozabadi A. Cubic-Plus-Association Equation of State for Asphaltene Precipitation in Live Oils. Energy & Fuels. 2010 May;24(5):2956–63.

29. Panuganti SR, Vargas FM, Gonzalez DL, Kurup AS, Chapman WG. PC-SAFT characterization of crude oils and modeling of asphaltene phase behavior. *Fuel*. Elsevier Ltd; 2012 Mar;93:658–69.
30. Punnapala S, Vargas FM. Revisiting the PC-SAFT characterization procedure for an improved asphaltene precipitation prediction. *Fuel*. Elsevier Ltd; 2013 Jun;108:417–29.
31. Saajanlehto M, Alopaeus V. Heavy oil characterization method for PC-SAFT. *Fuel*. Elsevier Ltd; 2014 Oct;133:216–23.
32. Zhang X, Pedrosa N. modeling asphaltene phase behavior. comparison of methods for flow assurance.pdf. 2012.
33. Gonzalez DL, Vargas FM, Hirasaki GJ, Chapman WG. Modeling Study of CO₂-Induced Asphaltene Precipitation †. 2008;(6):757–62.
34. Artola P-A, Pereira FE, Adjiman CS, Galindo A, Müller E a., Jackson G, et al. Understanding the fluid phase behaviour of crude oil: Asphaltene precipitation. *Fluid Phase Equilib.* Elsevier B.V.; 2011 Jul;306(1):129–36.
35. Jafari Behbahani T, Ghotbi C, Taghikhani V, Shahrabadi A. A modified scaling equation based on properties of bottom hole live oil for asphaltene precipitation estimation under pressure depletion and gas injection conditions. *Fluid Phase Equilib* [Internet]. Elsevier B.V.; 2013;358:212–9. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2013.08.027>
36. Panuganti SR, Tavakkoli M, Vargas FM, Gonzalez DL, Chapman WG. SAFT model for upstream asphaltene applications. Elsevier. Elsevier B.V.; 2013 Dec;www.elsevi.
37. Sedghi M, Goual L. PC-SAFT modeling of asphaltene phase behavior in the presence of nonionic dispersants. *Fluid Phase Equilib.* Elsevier B.V.; 2014 May;369:86–94.
38. Zirrahi M, Hassanzadeh H, Abedi J. Modelling of bitumen-and-solvent-mixture viscosity data using thermodynamic perturbation theory. *J Can Pet Technol.* 2014;53(October 2013):48–54.
39. Rassamdana H, Farhani M, Dabir B, Mozaffarian M, Sahimi M. Asphalt Flocculation and Deposition . V . Phase Behavior in Miscible and Immiscible Injections. 1999;(7):176–87.
40. Wang S, Civan F. Productivity Decline of Vertical and Horizontal Wells by Asphaltene Deposition in Petroleum Reservoirs. *Proc SPE Int Symp Oilf Chem.* Society of Petroleum Engineers; 2001 Feb;(1):1–16.
41. Nasri Z, Dabir B. Network modeling of asphaltene deposition during two-phase flow in carbonate. *J Pet Sci Eng* [Internet]. Elsevier; 2014;116:124–35. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.petrol.2013.08.054>

42. Wang Z, Guo P, Du J. A Flocculation and Deposit Model of Asphaltene. 2012;315–24.
43. Zendehboudi S, Shafiei A, Bahadori A, James L a., Elkamel A, Lohi A. Asphaltene precipitation and deposition in oil reservoirs – Technical aspects, experimental and hybrid neural network predictive tools. *Chem Eng Res Des. Institution of Chemical Engineers*; 2014 May;92(5):857–75.
44. Mullins OC, Zuo JY, Dong C, Elshahawi H, Seifert DJ, Cribbs ME. The Dynamics of Fluids In Reservoirs. *Soc Pet Eng*. 2013;SPE 166083.
45. Da Silva Oliveira EC, Neto ÁC, Júnior VL, De Castro EVR, De Menezes SMC. Study of Brazilian asphaltene aggregation by Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy. *Fuel [Internet]*. Elsevier Ltd; 2014;117:146–51. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2013.09.022>
46. Arciniegas LM, Babadagli T. Asphaltene precipitation, flocculation and deposition during solvent injection at elevated temperatures for heavy oil recovery. *Fuel [Internet]*. Elsevier Ltd; 2014;124:202–11. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2014.02.003>
47. Franco C a., Nassar NN, Ruiz M a., Pereira-Almao P, Cortés FB. Nanoparticles for inhibition of asphaltenes damage: Adsorption study and displacement test on porous media. *Energy and Fuels*. 2013;27:2899–907.
48. Ahmed T. *Reservoir Engineering Handbook*. Third Edit. Elsevier; 2006.
49. Speight JG. *The Chemistry and Technology of Petroleum*. 2006.
50. Andrews a B, Guerra RE, Mullins OC, Sen PN. Diffusivity of asphaltene molecules by fluorescence correlation spectroscopy. *J Phys Chem A*. 2006 Jul;110(26):8093–7.
51. Mullins OC, Sheu EY, Hammami A, Marshall AG. *Heavy oils, and Petroleomics*. 2007.
52. Acevedo S, Escobar G, Antonieta M, Rizzo A. Molecular weight properties of data for octylated asphaltenes. *Elsevier*. 1997;77(8):853–8.
53. Romero C, Gomez A. determinacion del peso molecular de asfaltenos.pdf. 2002.
54. Badre S, Carla Goncalves C, Norinaga K, Gustavson G, Mullins OC. Molecular size and weight of asphaltene and asphaltene solubility fractions from coals, crude oils and bitumen. *Fuel*. 2006 Jan;85(1):1–11.
55. Tissot BP, Welte D. *Petroleum Formation and Occurrence*. Second. Springer-Verlag, editor. Berlin; 1984.
56. Painter PC, Veytsman BA, Youtcheff J. *Asphaltene Aggregation and Solubility*. 2015;

57. Flory PJ, Krigbaum WR. Thermodynamics of High Polymer Solutions. *Annu Rev Phys Chem.* 1951;2(6):383–402.
58. Tharanivasan AK, Yarranton HW, Taylor SD. Application of a regular solution-based model to asphaltene precipitation from live oils. *Energy and Fuels.* 2011;25(20):528–38.
59. Parameters S. Reference : Polymer Properties Reference : Polymer Properties. 1999;46–9.
60. Ali MF, Saleem M. Fuel Science and Technology International ASPHALTENES IN SAUDI ARABIAN HEAVY CRUDE OIL SOLUBILITY AND MOLECULAR WEIGHTS IN. 2007;(March 2013):37–41.
61. Buckley JS, Hirasaki GJ, Liu Y, Von Drasek S, Wang J-X, Gill BS. Asphaltene Precipitation and Solvent Properties of Crude Oils. *Pet Sci Technol.* 1998;16(3):251–85.
62. Creek JL, Energy C, Company T, Buckley JS. OTC 19690 Asphaltene Instability Induced by Light Hydrocarbons. 2008;904(1984):1–12.
63. Fan T, Wang J, Buckley JS. Evaluating Crude Oils by SARA Analysis. *Improv Oil Recover Symp.* 2002;1–7. SPE – 75228.
64. Verdier S, Plantier F, Bessières D, Andersen SI, Stenby EH, Carrier H. Study of asphaltene precipitation by calorimetry. *Energy and Fuels.* 2007;21(6):3583–7.
65. Sepúlveda JA, Bonilla JP, Medina Y. Predicción de la Estabilidad de los Asfaltenos Mediante la Utilización del Análisis SARA para Petróleos Puros . Stability Prediction for Asphaltenes Using SARA Analysis for Pure Petroleum .
66. Stankiewicz A. Foudation trogh member donations and a contribution from Offshore Europe. *Origin and Behavior of Oil Asphaltene - Integration of Disciplines.* 2011.
67. Peramanu S, Singh C, Agrawala M, Yarranton HW. Investigation on the reversibility of asphaltene precipitation. *Energy and Fuels.* 2001;15(5):910–7.
68. Beck J, Svrcek WY, Yarranton HW. Hysteresis in asphaltene precipitation and redissolution. *Energy and Fuels.* 2005;19(12):944–7.
69. Qin X, Wang P, K S, Pope G. Modeling Asphaltene Precipitation in Reservoir Simulation. *Ind Eng Chem Res.* 2000;
70. Negahban S, Willhite GP, Walas SM. Modeling of Three-Phase Liquid / Liquid Equilibria. *Soc Pet Eng.* 1988;14936(August):1017–24.
71. Ma Q, Chen G. Prediction of vapor-liquid-liquid-hydrate phase equilibrium for multicomponent systems containing tetrahydrofuran. *Sci China Chem.* 2013 Sep;56(12):1800–10.

72. Omidkhah MR, Nikookar M, U TM, Pazuki GR, Ashtar M, Technology U, et al. SPE 101920 Calculation of Phase Behavior of Asphaltene Precipitation by Using a New EOS. 2006;
73. Correra S, Enitecnologie SA, Donaggio F. SPE 58724 OCCAM : Onset-Constrained Colloidal Asphaltene Model. SPE Int Symp. 2000;SPE 58724.
74. Mullins OC, Sabbah H, Pomerantz AE, Barre L, Andrews a. B, Ruiz-Morales Y, et al. Advances in Asphaltene Science and the Yen – Mullins Model. Energy & Fuels [Internet]. 2012;26:3986–4003. Available from: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef300185p>
75. Mullins OC, Zuo JY, Freed DE, Elshahawi H, Cribbs ME, Mishra VK, et al. Downhole Fluid Analysis Coupled with Novel Asphaltene Science for Reservoir Evaluation. Symp A Q J Mod Foreign Lit. 2010;1–11.
76. Victorov AI, Firoozabadi A. Thermodynamic Micellization Model of Asphaltene Precipitation from Petroleum Fluids. AIChE J. 1996;42(6).
77. Peramanu S, Singh C, Agrawala M, Yarranton HW. Investigation on the Reversibility of Asphaltene Precipitation. Energy & Fuels. 2001;15(4):910–7.
78. Valderrama JO. The state of the cubic equations of state. Ind Eng Chem Res [Internet]. 2003;42:1603–18. Available from: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie020447b>
79. Gonzalez DL, Hirasaki GJ, Creek J, Chapman WG. Modeling of Asphaltene Precipitation Due to Changes in Composition Using the Perturbed Chain Statistical Associating Fluid Theory Equation of State †. 2007;(2):1231–42.
80. Mansoori GA. Modeling and Prevention of Asphaltene and Other Heavy Organic Deposition. 1994;1325–34.
81. Mohsen-Nia M, Moddaress H, Mansoori G a. A Simple Cubic Equation of State for Hydrocarbons and Other Compounds. Proc SPE Annu Tech Conf Exhib 3-6 Oct 1993, Houston, Texas [Internet]. 1993;651–9. Available from: <http://www.onepetro.org/mslib/servlet/onepetropreview?id=00026667&soc=SPE>
82. Pedersen KS, Christensen PL. Phase Behavior of Petroleum Reservoir Fluids. 1st ed. Chemistry & Boca Raton; 2007.
83. Isehunwa OS, Falade GK. Improved Characterization of Heptanes-Plus Fractions of Light Crudes. SPE. 2007;(111918):1–8.
84. Whitson CH. Characterizing Hydrocarbon Plus Fractions. SPE. 1983;1–12.
85. Escobedo J, Ali Mansoori G. Heavy-organic particle deposition from petroleum fluid flow in oil wells and pipelines. Pet Sci. 2010 Nov;7(4):502–8.

ANEXO 1. Termodinámica Detrás del Modelo de Solubilidad de Hirschberg.

El modelo termodinámico asume que la precipitación de asfalteno ocurre como un proceso reversible el cual permite encontrar el equilibrio termodinámico entre las fases líquido, vapor y asfalteno. Hirschberg considera que el modelo termodinámico de tres fases debe tomarse como una combinación entre el modelo líquido-vapor y el modelo líquido-líquido y por medio de las ecuaciones de estado encontrar los puntos de equilibrio. Combina dos teorías importantes en la termodinámica de polímeros (1) Modelo general de solución de Flory-Huggins y (2) el parámetro de solubilidad de Hilderbrand los cuales se detallan a continuación:

1. Teoría general de solución polimérica de Flory-Huggins

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

El modelo de malla considera los siguientes supuestos:

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

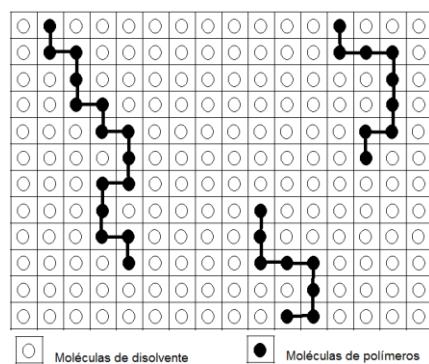


Figura A1.1. Distribución espacial de las moléculas poliméricas según la teoría Flory-Huggins

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

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

$$\phi_1 = \frac{N_1}{N_1 + N_2 r} \quad (I.1)$$

$$\phi_2 = \frac{N_2 r}{N_1 + N_2 r} \quad (I.2)$$

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

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (I.3)$$

Donde H_m y S_m se refieren a la entalpia y entropía de mezcla y T es la temperatura del sistema. La teoría general de soluciones asume que para moléculas de igual tamaño la entropía puede calcularse de forma similar a una mezcla ideal y que si $\Delta G_m < 0$ entonces la disolución será favorable y espontánea.

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

$$S = k \ln(\Omega) \quad (I.4)$$

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

El número de formas Ω esta dado por

$$\Omega = \frac{N!}{N_1! N_2!} \quad (I.5)$$

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

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

$$\Delta S_m = -k(N_1 \ln \phi_1 + N_2 \ln \phi_2) \quad (I.6)$$

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

$$\Delta H_m = (\sqrt{\Delta E_1} - \sqrt{\Delta E_2})^2 \phi_1 \phi_2 \quad (I.7)$$

Donde ΔE_1 y ΔE_2 corresponde a la energía de vaporización de los componentes 1 y 2. La Ecuación (I.7) solo es consistente en los que la solución se compone de componentes de igual tamaño en ausencia de fuerzas externas de interacción. El cálculo de la energía se realiza según las interacciones entre moléculas de solvente y los segmentos del soluto. Considerando un segmento del polímero y $z\phi_1$ moléculas de solvente vecinas al segmento, la energía de interacción se calcula de la forma:

$$\phi_1 z w_{12} + \phi_2 z w_{22} \quad (I.8)$$

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

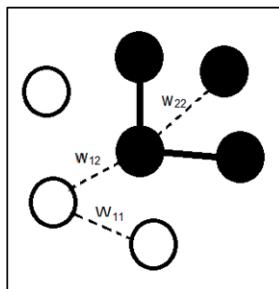


Figura A1.2. Ilustración esquemática de las energías de interacción entre polímero-solvente, solvente-solvente y polímero-polímero.

La energía total para el polímero es:

$$H_2 = \frac{1}{2} N \phi_2 (\phi_1 z w_{12} + \phi_2 z w_{22}) \quad (I.9)$$

Y para las moléculas del solvente:

$$H_1 = \frac{1}{2} N \phi_1 (\phi_1 z w_{11} + \phi_2 z w_{12}) \quad (I.10)$$

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

$$\Delta H_m = (H_1 + H_2) - (H_{01} + H_{02}) \quad (I.11)$$

Luego

$$\begin{aligned} \Delta H_m = & \frac{1}{2} Nz(\phi_2(\phi_1 z w_{12} + \phi_2 z w_{22}) + \phi_1(\phi_1 z w_{11} + \phi_2 z w_{12}) \\ & - \phi_1 w_{11} - \phi_2 w_{22}) \end{aligned} \quad (I.12)$$

Donde

$$\phi_1 + \phi_2 = 1 \quad (I.13)$$

Y se define Δw_{12} como:

$$\Delta w_{12} = w_{12} - \frac{1}{2}(w_{11} + w_{22}) \quad (I.14)$$

Incluyendo las ecuaciones (I.12) y (I.14) en la ecuación (I.11) se tiene que

$$\Delta H_m = NZ\phi_1 \phi_2 \Delta w_{12} = N_1 Z\phi_2 \Delta w_{12} \quad (I.15)$$

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

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

$$\chi_{12} = \frac{Z \Delta w_{12}}{RT} \quad (I.16)$$

Luego reescribiendo la ecuación (I.15)

$$\Delta H_m = RT\chi_{12}\phi_1\phi_2 \quad (\text{I.17})$$

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

$$\Delta G_m = RT \left[\left(N_1 \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{r} \ln \phi_2 \right) + \chi_{12} \phi_1 \phi_2 \right] \quad (\text{I.18})$$

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

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

$$\frac{\Delta G_m}{N} = x_1(\mu_1 - \mu_1^0) + x_2(\mu_2 - \mu_2^0) \quad (\text{I.19})$$

Luego el coeficiente de actividad para el soluto

$$\frac{\mu_1 - \mu_1^0}{RT} = \ln \gamma_1 = \ln \phi_1 + \left(1 - \frac{1}{r}\right) \phi_2 + \chi_{12} \phi_2^2 \quad (\text{I.20})$$

Y para el polímero

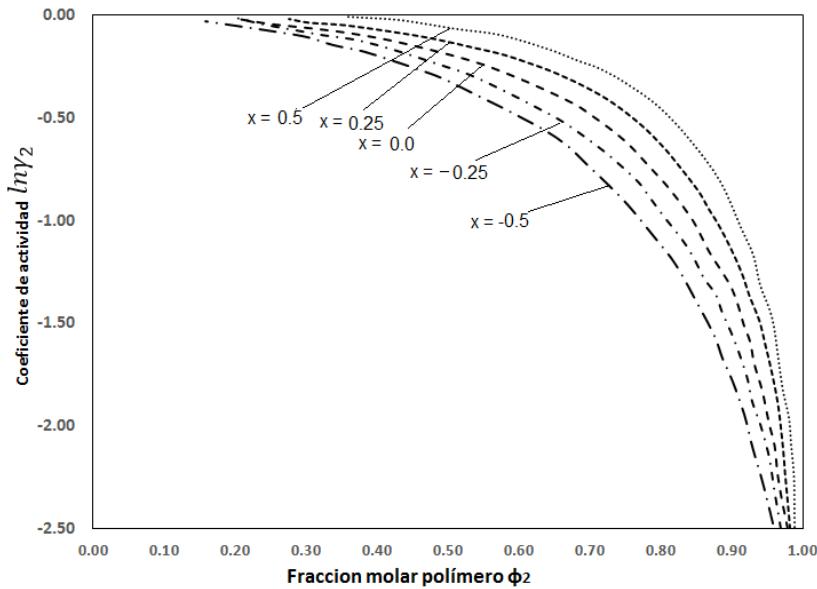
$$\frac{\mu_2 - \mu_2^0}{RT} = \ln \gamma_2 = \ln \phi_2 + (1 - r)\phi_1 + r\chi_{12}\phi_1^2 \quad (\text{I.21})$$

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

$$\frac{d^2(\Delta G_m/N)}{dx_1^2} = 0 \rightarrow \frac{d\mu_2}{dx_1} = 0 \quad (\text{I.22})$$

Se debe destacar que el término χ_{12} es un parámetro que no se conoce a priori si no que se obtiene de forma experimental. En la Figura (A1.3) se muestra el comportamiento del coeficiente de

fugacidad con diferentes parámetros de interacción. El parámetro de interacción de Flory-Huggins es independiente de la composición y se determina por las energías de interacción que caracterizan las fuerzas entre moléculas de polímeros y solvente. Si la masa del polímero es muy grande entonces el valor que puede tomar el coeficiente de interacción χ_{12} es de 0.5



En realidad la ecuación (I.18) no ofrece una buena descripción cuantitativa de soluciones poliméricas, pero si provee un buen criterio para el análisis cualitativo de la solubilidad del sistema. En [año] Hildebrand propone calcular este parámetro usando valores aproximados de solubilidad, los cuales se describen a continuación:

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

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

$$\chi = \frac{V_2}{RT} (\delta_2 - \delta_1)^2 \quad (I.24)$$

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

$$\chi = \chi_s + \frac{V_2}{RT} (\delta_2 - \delta_1)^2 \quad (I.25)$$

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

1.2. Parámetro de Solubilidad de Hildebrand

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

La energía interna de vaporización se calcula de la siguiente forma:

$$\Delta U^{vap} = \Delta H - RT \quad (I.26)$$

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

$$c = \frac{\Delta H - RT}{V_m} \quad (I.27)$$

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

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

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

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

Compuesto	Parámetro de solubilidad [Mpa ^{1/2}]
Hidrogeno	3.0
Etano	6.0

n-pentano	7.0
n-hexano	7.24
n-octano	7.6
ciclohexano	8.5
n-dodecano	8.57
Tolueno	8.91
Benceno	9.15
Agua	23.5

2. Teoría de Polímeros aplicado a una mezcla rica en asfaltenos.

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

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

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

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

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

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

Asumiendo que $\phi_s \gg \phi_a$, la Ecuación (I.28) toma la forma:

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

La ecuación (I.28) es una aproximación del modelo Flory-Huggins-Hildebrand para obtener la fracción volumétrica máxima de asfaltenos solubles en una mezcla simple de hidrocarburos en función del volumen molar y el parámetro de solubilidad de los asfaltenos.

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

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

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

ANEXO 2. RESULTADOS ALGORITMO EQUILIBRIO DE FASES. PARTE I

La rutina permite evaluar el comportamiento de cada una de las fases que presenta el hidrocarburo - Gas, Petróleo, Bifásico- por medio del cálculo de las constantes de equilibrio - K_i - mediante las ecuaciones de Wilson y Wilson Torp, luego se procede a realizar un análisis de estabilidad que incluye la verificación de fugacidades utilizando la energía libre de Gibbs.

Una vez escogida la fugacidad más estable se verifica el equilibrio líquido-vapor con el método de Rachford Rice y se encuentran los factores de compresibilidad tanto de líquido como de vapor y sus fracciones molares.

Para el cálculo de las propiedades físicas se utiliza una de tres subrutinas dependiendo del estado en el que se encuentre la mezcla a la temperatura y presión de trabajo, es decir, si el fluido es estable y se encuentra en estado gaseoso se evaluará la masa de gas y su viscosidad por medio de la correlación de Lee y González, el factor volumétrico con las propiedades físicas de la fase gaseosa y la densidad. **(En Prueba)**

A continuación se presentan los datos principales, composición y curva de equilibrio para los fluidos de catorce de los campos productores colombianos

1) Casabe

Junto con Casabe Sur son los únicos campos petroleros ubicados en el departamento de Antioquia. Fue descubierto en el año de 1941 y empezó su producción cuatro años más tarde en 1945, en el año de 1956 presentó su pico de producción con 46.000 BPD. Se caracteriza por tener un nivel bajo de recobro que solo alcanza el 24%, por lo que a finales de los 70's su producción declinó hasta llegar a producir 4.400 BPD, por esa razón Ecopetrol S.A. toma la decisión de comenzar un proceso para aumentar la cantidad de barriles recuperados, años más tarde con la llegada al país de nueva tecnología y en alianza con Schlumberger se presenta un nuevo proyecto de recobro en 2004 que pretende recuperar 10 millones de barriles adicionales.

• Datos Principales

Ubicación:	Departamento de Antioquia
Cuenca:	Valle Medio del Magdalena
Tipo de Crudo:	Crudo Pesado
Gravedad API:	15 a 22° API
Profundidad (ft):	5300
Producción Promedio:	Petróleo - 18137 BPD (2013) Gas - 1,21 MMPCD (Enero a Marzo 2013)
Prod. Prom. 2013:	18137 BPD
Empresa Operadora:	Ecopetrol S.A.
Contrato:	Casabe

- **Composición Molar - % -**

Tabla A2.1. Composición Molar Porcentual del Campo Casabe. Datos Ecopetrol

Dióxido de Carbono (CO2)	0,02	Pentadecanos (C15)	4,37
Nitrógeno (N2)	0,08	Hexadecanos (C16)	4,01
Metano (C1)	15,95	Heptadecanos (C17)	3,40
Etano (C2)	0,37	Octadecanos (C18)	3,56
Propano (C3)	0,33	Nonadecanos (C19)	3,23
i-Butano (I-C4)	0,11	Eicosanos (C20)	3,34
n-Butano (N-C4)	0,24	Henicosanos (C21)	2,88
i-Pentano (I-C5)	0,13	Docosanos (C22)	2,69
n-Pentano (N-C5)	0,16	Tricosanos (C23)	2,47
Hexanos (C6)	0,24	Tetracosanos (C24)	2,25
Heptanos (C7)	1,08	Pentacosanos (C25)	2,09
Octanos (C8)	1,38	Hexacosanos (C26)	1,84
Nonanos (C9)	1,66	Heptacosanos (C27)	1,53
Decanos (C10)	2,28	Octacosanos (C28)	1,71
Undecanos (C11)	2,83	Nonacosanos (C29)	1,57
Dodecanos (C12)	2,95	Triacontanos plus (C30+)	21,18
Tridecanos (C13)	4,16	Benceno	0,0009
Tetradecanos (C14)	3,90	Tolueno	0,03

En la Tabla A2.1 se tiene la composición del fluido de yacimiento del Campo Casabe en el que se destaca el alto contenido de componentes pesados - ~ 83% - lo que junto a la gravedad API - entre 15° y 22° API - permiten clasificarlo como un crudo pesado. El diagrama de fases P-T de la Figura A2.1. Muestra una curva amplia de puntos de burbujeo en comparación con otros crudos pesados - Caño Sur Este, Castilla, etc. - ya que esta se alcanza a presiones entre los 500 psi y 950 psi. En cuanto a las líneas de fracción de líquido se observa que son cercanas a la curva de puntos de rocío aunque existe una separación apreciable entre ellas.

- **Curva de Equilibrio Líquido-Vapor**

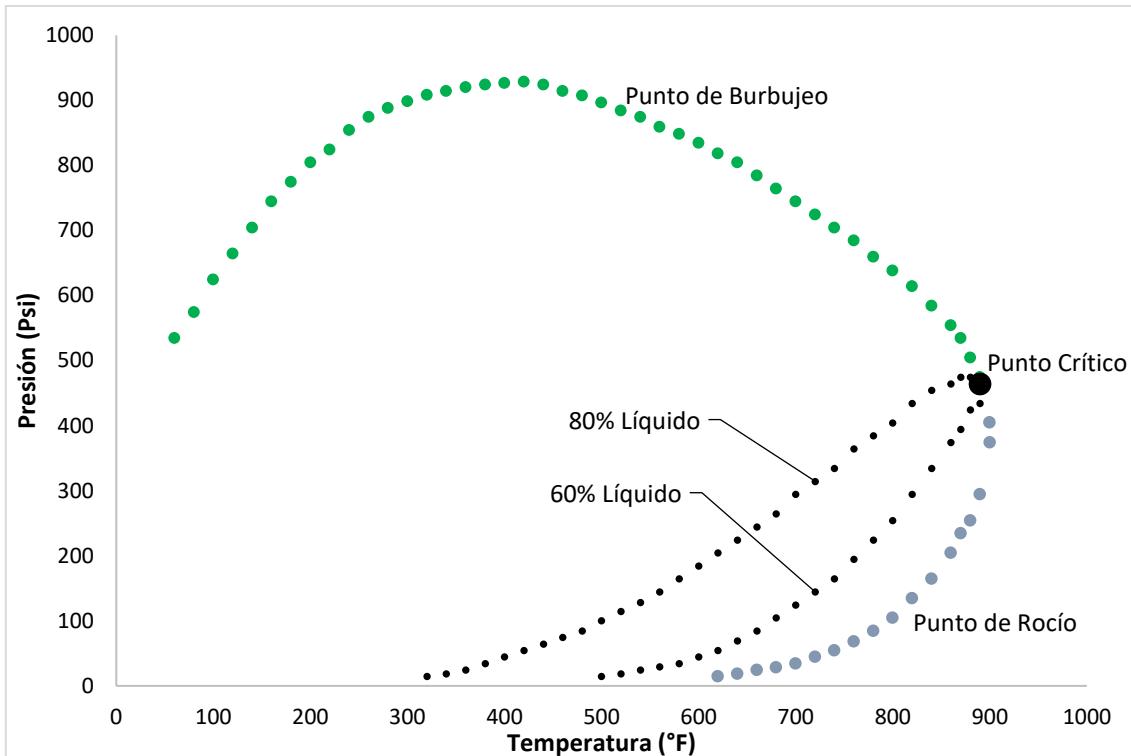


Figura A2.1. Diagrama de Fases P-T, Campo Casabe

2) Castilla

El campo fue descubierto por Chevron en 1969 y se encuentra ubicado dentro de la formación Guadalupe en la cuenca de los Llanos Orientales. En el año 2000 Ecopetrol asume el control del campo tomando consigo alrededor de 10300 acres de yacimiento de crudos pesados que gracias a planes de operación de la empresa operadora logran alcanzar una cifra record de producción de 95 mil BPD en el año 2009.

- **Datos Principales**

Ubicación:	Departamento del Meta
Cuenca:	Llanos Orientales
Tipo de Crudo:	Crudo Pesado
Gravedad API:	12° API
Profundidad (ft):	9600
Temperatura (°F):	175
Producción Promedio:	Petróleo - 63841 BPD (2013) Gas - 0 MMPCD (Enero a Marzo 2013)
Empresa Operadora:	Ecopetrol S.A.
Contrato:	Cubarral

- **Composición Molar - % -**

Tabla A2.3. Composición Molar Porcentual del Campo Castilla. Datos Ecopetrol

Dióxido de Carbono (CO2)	0,13	Pentadecanos (C15)	3,44
Nitrógeno (N2)	0,08	Hexadecanos (C16)	3,18
Metano (C1)	1,23	Heptadecanos (C17)	3,01
Etano (C2)	0,65	Octadecanos (C18)	2,97
Propano (C3)	1,04	Nonadecanos (C19)	2,85
i-Butano (I-C4)	0,55	Eicosanos (C20)	2,61
n-Butano (N-C4)	1,22	Henicosanos (C21)	2,41
i-Pentano (I-C5)	1,04	Docosanos (C22)	2,21
n-Pentano (N-C5)	1,08	Tricosanos (C23)	2,10
Hexanos (C6)	2,16	Tetracosanos (C24)	1,95
Heptanos (C7)	3,32	Pentacosanos (C25)	1,85
Octanos (C8)	4,71	Hexacosanos (C26)	1,75
Nonanos (C9)	3,48	Heptacosanos (C27)	1,71
Decanos (C10)	3,24	Octacosanos (C28)	1,68
Undecanos (C11)	2,62	Nonacosanos (C29)	1,67
Dodecanos (C12)	2,69	Triacontanos plus (C30+)	28,63
Tridecanos (C13)	3,30	Benceno	0,0005
Tetradecanos (C14)	3,41	Tolueno	0,002

El crudo del Campo Castilla tiene una alta composición de componentes pesados - ~ 91% - presentada en la Tabla A2.3. Que se refleja en presiones de burbujeo entre 45 psi y 350 psi y una curva de puntos de burbujeo baja por lo que la presión de saturación en relación a la isotermia de yacimiento es igual a 60 psi - Ver Figura A2.3 -. La presión más alta del diagrama de fases se encuentra en el punto crítico - ~315 psi -. En cuanto a las líneas de fracción de líquido de 80% y 60% son muy cercanas entre sí y se aproximan a la curva de puntos de rocío.

- **Curva de Equilibrio Líquido-Vapor**

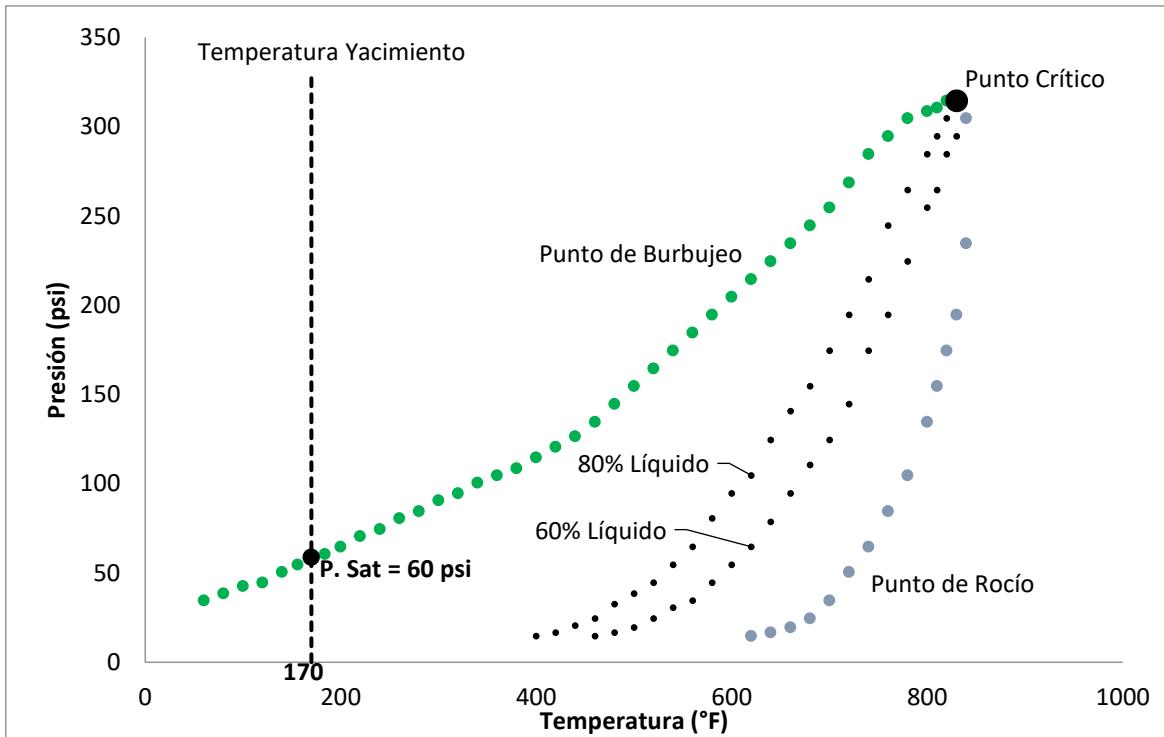


Figura A2.3. Diagrama de Fases P-T, Campo Castilla

3) Ortega

Ortega hace parte de los 18 campos ubicados en el departamento del Tolima que en conjunto producen cerca de 26000 BPD que corresponde al 3% del petróleo producido en el país, de este porcentaje, el 66% es manejado por Ecopetrol S.A. ya sea por operación directa o en asociación, lo que equivale a cerca de 17000 BPD.

- **Datos Principales**

Ubicación:	Departamento del Tolima
Cuenca:	Valle Superior del Magdalena
Tipo de Crudo:	Crudo Pesado
Gravedad API:	28° API
Temperatura (°F):	150
Producción Promedio:	Petróleo - 217 BPD (2013) Gas - 0,01 MMPCD (Enero a Marzo 2013)
Empresa Operadora:	Ecopetrol S.A.
Contrato:	Ortega

- **Composición Molar - % -**

Tabla A2.5. Composición Molar Porcentual del Campo Ortega. Datos Ecopetrol

Dióxido de Carbono (CO2)	0,2	Octadecanos (C18)	2,12
Nitrógeno (N2)	0,24	Nonadecanos (C19)	1,97
Metano (C1)	12,08	Eicosanos (C20)	1,54
Etano (C2)	2,92	Henicosanos (C21)	1,4
Propano (C3)	4,02	Docosanos (C22)	1,29
i-Butano (I-C4)	0,71	Tricosanos (C23)	1,2
n-Butano (N-C4)	2,46	Tetracosanos (C24)	1,06
i-Pentano (I-C5)	1,22	Pentacosanos (C25)	1,01
n-Pentano (N-C5)	2,11	Hexacosanos (C26)	0,91
Hexanos (C6)	4,01	Heptacosanos (C27)	0,83
Heptanos (C7)	4,7	Octacosanos (C28)	0,83
Octanos (C8)	5,66	Nonacosanos (C29)	0,78
Nonanos (C9)	4,3	Triacontanos (C30)	0,75
Decanos (C10)	4,12	Hentriacontanos (C31)	0,72
Undecanos (C11)	3,94	Dotriacontanos (C32)	0,62
Dodecanos (C12)	3,36	Triatriacontanos (C33)	0,58
Tridecanos (C13)	3,58	Tetratriacontanos (C34)	0,52
Tetradecanos (C14)	2,93	Pentatriacontanos (C35)	0,51
Pentadecanos (C15)	2,79	Hexatriacontanos (C36+)	11,07
Hexadecanos (C16)	2,35	Benceno	0,12
Heptadecanos (C17)	2,09	Tolueno	0,38

- **Curva de Equilibrio Líquido-Vapor**

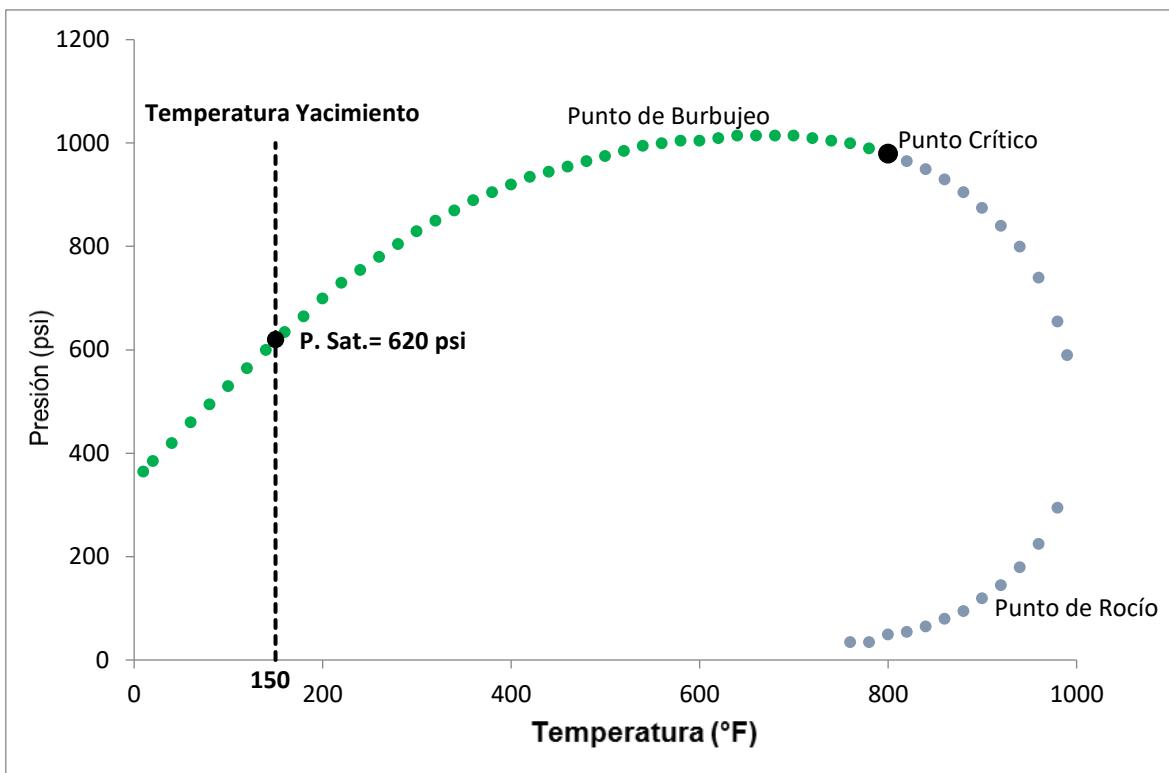


Figura 14. Diagrama de Fases P-T, Campo Ortega

En la composición química del Campo Ortega se encuentra un elevado porcentaje de componentes livianos e intermedios de alrededor de 30% que influyen en la amplitud de la envolvente de fases, de forma específica en la curva de puntos de burbujeo y un contenido de componentes pesados de ~ 69% presentados en la Tabla A2.5. Lo que permite clasificarlo como un crudo pesado, sin embargo la gravedad API del crudo es de 28° API clasificándolo como un Black Oil intermedio. La construcción del diagrama de fases P-T en la Figura A2.5. Para el Campo muestra una envolvente de fases con presiones de saturación entre 390 psi y 1000 psi con una presión de saturación sobre la isotermia de yacimiento igual a 620 psi

4) Balcón

Balcón, junto a los campos San Francisco y Palermo, fueron descubiertos en 1984 a raíz del contrato de asociación Palermo firmado entre Hocol S.A. y Ecopetrol S.A., dicho acuerdo estipuló un 50% de participación para cada compañía, siendo Hocol S.A. la empresa operadora. Para el 2012, año en el que se finalizó el contrato, Balcón tenía un promedio de producción de 2118 BPD y durante todo el tiempo de ejecución del contrato, entre los tres campos se produjeron aproximadamente 200 millones de barriles, cifra muy superior a los 82,5 millones pronosticados para producción por flujo natural, debido a las tecnologías pioneras que Hocol S.A. introdujo al país. Se ha anunciado que se tiene como meta para el 2015 la producción de medio millón de barriles.

- **Datos Principales**

Ubicación: Departamento del Huila
 Cuenca: Valle Superior del Magdalena
 Tipo de Crudo: Petróleo Volátil
 Gravedad API: 31° API
 Profundidad (ft): 10300
 Temperatura (°F): 210
 Producción Promedio: Petróleo - 1732 BPD (2013)
 Gas - 0,96 MMPCD (Enero a Marzo 2013)
 Empresa Operadora: Hocol S.A.
 Contrato: Palermo

- **Composición Molar - % -**

Tabla A2.7. Composición Molar Porcentual del Campo Balcón. Datos Ecopetrol

Dióxido de Carbono (CO2)	1,04
Nitrógeno (N2)	1,75
Metano (C1)	25,31
Etano (C2)	6,12
C3 - C4	14,81
C5 - C6	8,33
C7-C10	18,16
C11-C15	10,26
Hexadecanos plus (C16+)	14,22

El diagrama de fases P-T mostrado en la Figura A2.7. Del Campo Balcón presenta una envolvente de fases amplia ya que es el resultado de una gran cantidad de componentes livianos de alrededor de 54% observados en la Tabla A2.7. Por lo tanto la presión de burbujeo a condiciones de burbujeo es ~ 1570 psi. Las líneas de calidad de 80% y 60% de fracción líquida tiene un rango de separación máxima de ~400 psi.

- **Curva de Equilibrio Líquido-Vapor**

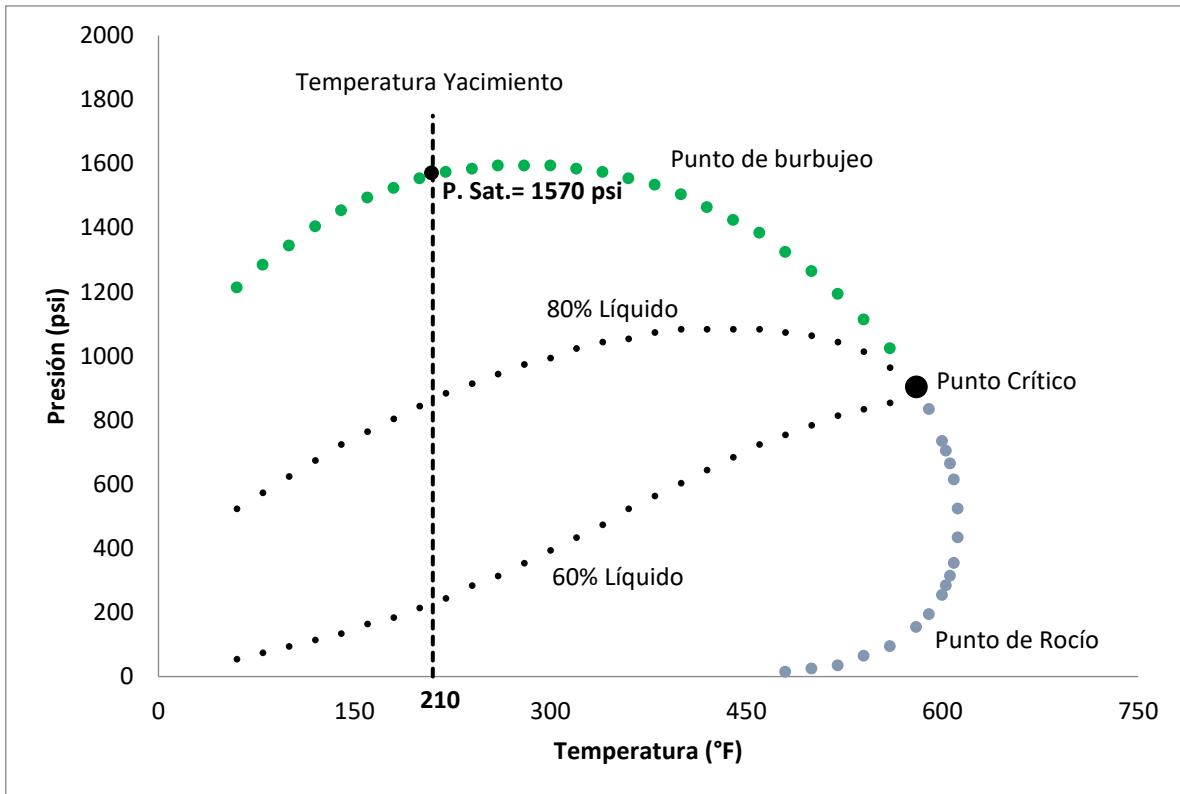


Figura A2.7. Diagrama de Fases P-T, Campo Balcón. Datos Ecopetrol

5) CUPIAGUA SUR

Con la adquisición de varios terrenos en el piedemonte Llanero por parte de la empresa British Petroleum en 1986 se dio comienzo a las labores de exploración que tuvieron como resultado el descubrimiento de Cupiagua y Cupiagua Sur en el año de 1993 que fue considerado uno de los descubrimientos más importantes del país. Con la venta de activos de BP en Colombia, Ecopetrol S.A. se encarga de su operación en 2010 teniendo como uno de sus retos más importantes la realización de evaluaciones técnicas del estado del yacimiento y el conocimiento de las razones que llevaron a que la producción haya decaído de forma abrupta.

- **Datos Principales**

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

Empresa Operadora: Ecopetrol S.A.
 Contrato: Operación Directa Cupiagua

- **Composición Molar - % -**

Tabla 1. Composición Molar Porcentual del Campo Cupiagua Sur. Datos Ecopetrol

Dióxido de Carbono (CO2)	0,15	Pentadecanos (C15)	0,89
Nitrógeno (N2)	4,10	Hexadecanos (C16)	0,68
Metano (C1)	49,86	Heptadecanos (C17)	0,61
Etano (C2)	9,03	Octadecanos (C18)	0,64
Propano (C3)	6,57	Nonadecanos (C19)	0,54
i-Butano (I-C4)	2,01	Eicosanos (C20)	0,47
n-Butano (N-C4)	3,54	Henicosanos (C21)	0,42
i-Pentano (I-C5)	1,55	Docosanos (C22)	0,40
n-Pentano (N-C5)	1,24	Tricosanos (C23)	0,37
Hexanos (C6)	1,32	Tetracosanos (C24)	0,34
Heptanos (C7)	2,03	Pentacosanos (C25)	0,32
Octanos (C8)	2,22	Hexacosanos (C26)	0,30
Nonanos (C9)	1,81	Heptacosanos (C27)	0,29
Decanos (C10)	1,45	Octacosanos (C28)	0,26
Undecanos (C11)	1,05	Nonacosanos (C29)	0,26
Dodecanos (C12)	0,91	Triacontanos plus (C30+)	1,88
Tridecanos (C13)	0,99	Benceno	0,17
Tetradecanos (C14)	0,83	Tolueno	0,51

En la Figura A2.8. Se observa el comportamiento del equilibrio líquido - vapor para el fluido de yacimiento del Campo Cupiagua Sur. En el diagrama se observa una envolvente de fases con presiones de saturación que oscilan entre 2000 psi y 4500 psi además de una presión de saturación a condiciones de yacimiento cercana a los 4300 psi. En cuanto a las líneas de calidad se analiza una separación apreciable entre ellas con un acercamiento hacia la curva de puntos de burbujeo. Con relación a la gravedad API del crudo - entre 38° y 43° API - y la composición del crudo observada en la Tabla A2.8. En la que los componentes livianos abarcan alrededor del 71% y los componentes livianos ~19% del total de componentes en la mezcla de hidrocarburos se corrobora que el comportamiento de fases del fluido de yacimiento corresponde a la de un petróleo volátil.

- **Curva de Equilibrio Líquido-Vapor**

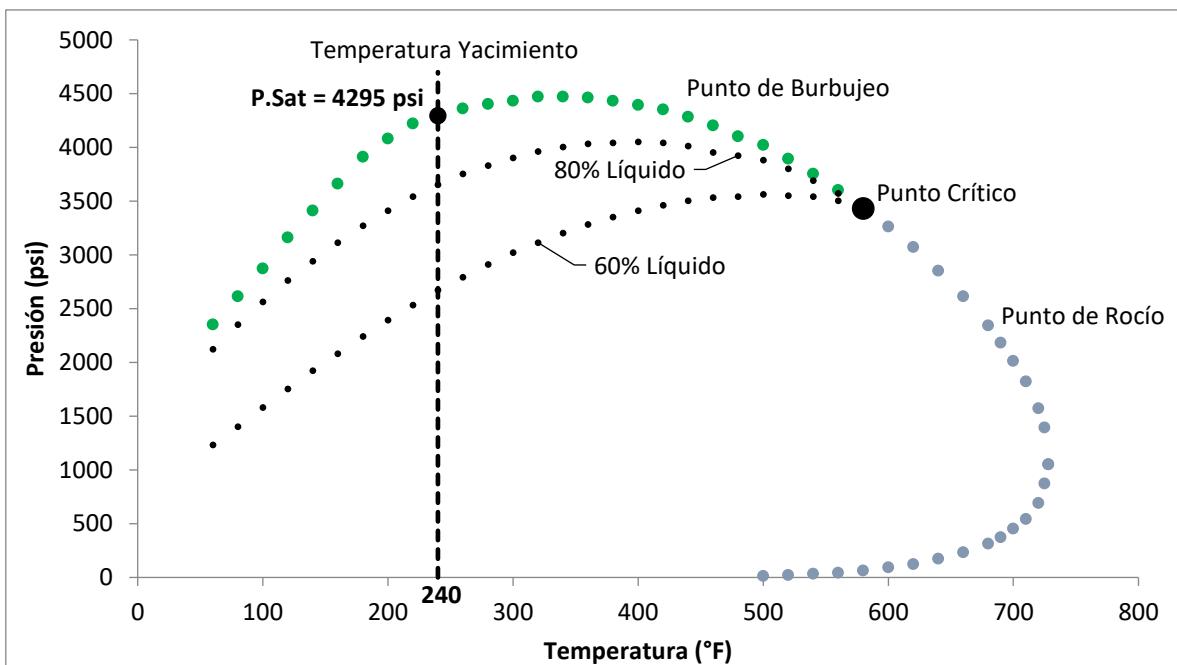


Figura A2.8. Diagrama de Fases P-T, Campo Cupiagua Sur

6) Sucumbíos

Es el único campo petrolero presente en el departamento de Nariño, específicamente en el municipio de Ipiales en la frontera con Ecuador. Desde el año 2011 presenta una disminución en su producción que lo ha llevado de 1016 BPD a menos de la mitad de su producción, con 425 BPD como producción promedio en el año 2013.

- **Datos Principales**

Ubicación:	Departamento de Nariño
Cuenca:	Putumayo
Tipo de Crudo:	Petróleo Volátil
Gravedad API:	27° API
Temperatura (°F):	218
Profundidad (Ft):	7500
Producción Promedio:	Petróleo - 425 BPD (2013) Gas - 2,16 MMPCD (Enero a Marzo 2013)
Empresa Operadora:	Ecopetrol S.A.
Contrato:	Orito

- **Composición Molar - % -**

Tabla A2.10. Composición Molar Porcentual del Campo Sucumbíos. Datos Ecopetrol

Dióxido de Carbono (CO ₂)	63,63
Nitrógeno (N ₂)	0,79
Metano (C1)	2,4
Etano (C2)	0,83
Propano (C3)	1,99
i-Butano (I-C4)	0,5
n-Butano (N-C4)	1,51
i-Pentano (I-C5)	0,46
n-Pentano (N-C5)	0,7
Hexanos (C6)	1,03
Heptanos plus (C7)	26,16

El fluido de yacimiento del Campo Sucumbíos tiene una composición química atípica - Ver Tabla A.2.10 - relacionada con el alto contenido de CO₂ - ~64% - que afecta el comportamiento del equilibrio líquido - vapor ya que las presiones de la curva de burbujeo desciende hasta los 2000 psi y empieza a crecer llegando a los 5000 psi - Ver Figura A2.10 - para luego tomar la forma de una envolvente de fases tradicional de un petróleo volátil. La presión de saturación a condiciones de yacimiento es de alrededor de 3561 psi.

- **Curva de Equilibrio Líquido-Vapor**

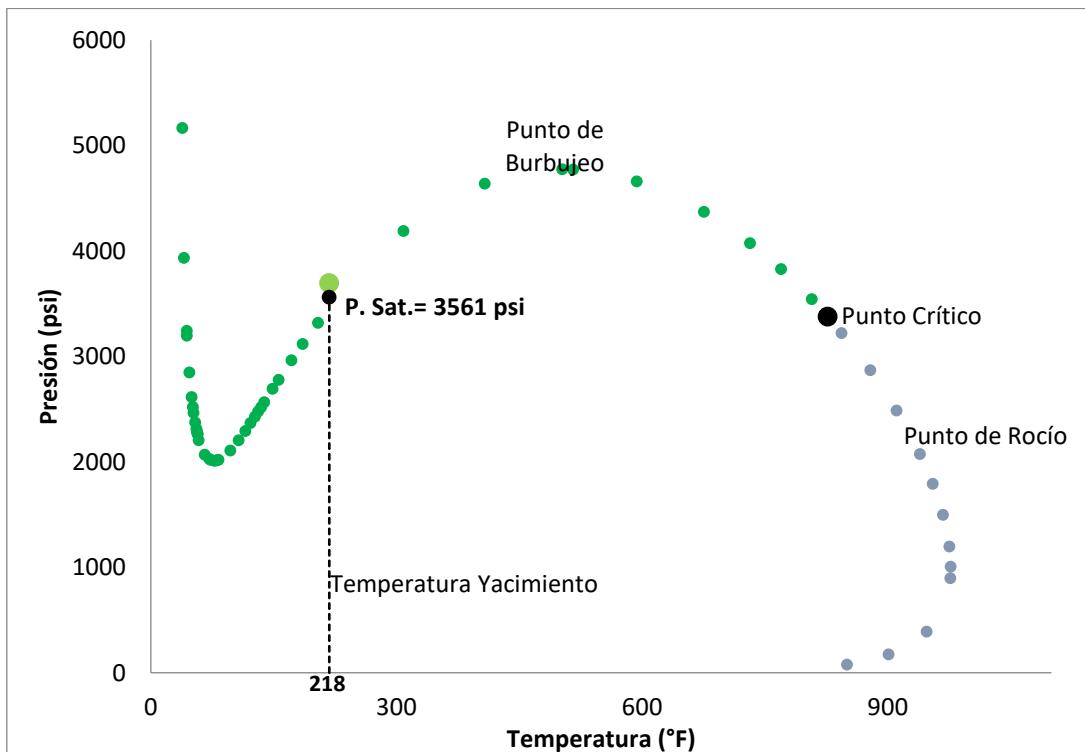


Figura A2.10. Diagrama de Fases P-T, Campo Sucumbíos

7) Tello

En el año de 1971 la empresa Petrocol en su momento colombiana, decidió vender sus acciones a la empresa estadounidense Peltro Oil, acción que permitió realizar inversiones en exploración que dieron como resultado el descubrimiento del campo. Ocho años más tarde pasó a manos de la compañía Hocol S.A. hasta el año 2006 cuando se reversionó a la nación por medio de la Agencia Nacional de Hidrocarburos. Como caso particular, el campo ha superado su pico de producción después de realizar trabajos de estimulación con inyección de agua en el que se obtuvieron 15.551 BPD en 2001, cifra que superó el máximo de producción de 14.000 BPD en 1985.

• Datos Principales

Ubicación:	Departamento del Huila
Cuenca:	Valle Superior del Magdalena
Tipo de Crudo:	Petróleo Volátil
Gravedad API:	20° API
Profundidad (ft):	8000
Temperatura (°F):	190
Producción Promedio:	Petróleo - 5050 BPD (2013) Gas - 0,65 MMPCD (Enero a Marzo 2013)
Empresa Operadora:	Ecopetrol S.A.
Contrato:	CEE Tello

• Composición Molar - % -

Tabla A2.11. Composición Molar Porcentual del Campo Tello. Datos Ecopetrol

Dióxido de Carbono (CO2)	0,02
Nitrógeno (N2)	0,39
Metano (C1)	15,32
Etano (C2)	3,07
Propano (C3)	4,05
i-Butano (I-C4)	0,93
n-Butano (N-C4)	2,86
i-Pentano (I-C5)	1,69
n-Pentano (N-C5)	1,61
Hexanos (C6)	3,23
Heptanos plus (C7)	66,83

El diagrama de fases P-T representado en la Figura A2.11 pertenece al Campo Tello cuya forma se relaciona con la composición química del fluido de yacimiento y su alto contenido de componentes pesados de alrededor de 67% - C7+ - además de la presencia de componentes livianos e intermedios ~ 33% que se visualizan en un rango de presiones de saturación que van desde los 600 psi hasta 1300 psi con una presión de saturación a condiciones de yacimiento de 1050 psi. Las líneas de fracción líquida son espaciadas con un rango de presiones de ~ 400 psi y se aproximan hacia la curva de puntos de rocío. En cuanto al punto crítico se observa que tiene la menor presión crítica - 545 psi – y la mayor temperatura crítica - 920 ° F - en comparación a otros campos de petróleo volátil como Cupiagua Sur, Balcón, Cusiana, etc. Cuyas presiones críticas superan en muchos casos los 800 psi y las temperaturas oscilan entre los 580° F y los 830° F.

- **Curva de Equilibrio Líquido-Vapor**

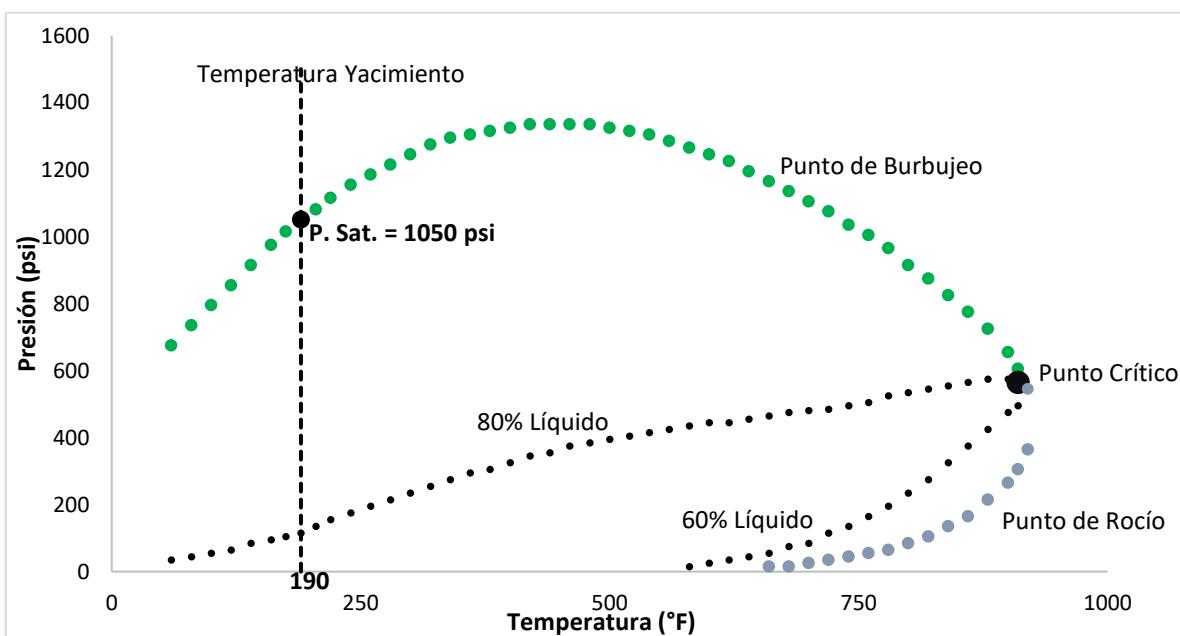


Figura A2.11. Diagrama de Fases P-T, Campo Tello

8) Tenay

El Campo fue descubierto con la perforación del pozo Tenay-1 sobre un monocinal en el año de 1985 en el que se tuvo como producción inicial cerca de 2.000 bpd. Se han hecho esfuerzos por mejorar su recobro lo que ha llevado a aumentar su producción en un 59% mediante la reinyección alterna de agua y gas.

- **Datos Principales**

Ubicación: Departamento del Huila
 Cuenca: Valle Superior del Magdalena
 Tipo de Crudo: Petróleo Volátil
 Gravedad API: 30 a 40° API
 Profundidad (ft): 12000
 Temperatura (°F): 231
 Producción Promedio: Petróleo - 726 BPD (2013)
 Gas - 1,40 MMPCD (Enero a Marzo 2013)
 Empresa Operadora: Ecopetrol S.A.
 Contrato: Neiva

Tabla A2.12. Composición Molar Porcentual del Campo Tenay. Datos Ecopetrol

Dióxido de Carbono (CO2)	3,06
Nitrógeno (N2)	0,16
Metano (C1)	8,87
Etano (C2)	4,4
Propano (C3)	5,5
i-Butano (I-C4)	1,31
n-Butano (N-C4)	3,96
i-Pentano (I-C5)	1,21
n-Pentano (N-C5)	1,19
Hexanos (C6)	4,07
Heptanos plus (C7)	66,27

En la Figura A2.12. Se observa el comportamiento del equilibrio líquido - vapor para el fluido de yacimiento del Campo Tenay. En el diagrama de fases P-T se muestra la curva de puntos de burbujeo con un rango de presiones entre 500 psi y 1000 psi, además de una presión de saturación sobre la isoterma de yacimiento de 825 psi. La curva de puntos de burbujeo es amplia debido al alto porcentaje de componentes livianos e intermedios ~ 31% aunque los componentes pesados dominan dentro de la composición química de la mezcla de hidrocarburos - ~ 66% -. Las líneas de fracción líquida representadas muestran dos porcentajes de líquido separadas con un rango de presiones de ~200 psi y una tendencia a acercarse hacia la curva de puntos de rocío.

- **Curva de Equilibrio Líquido-Vapor**

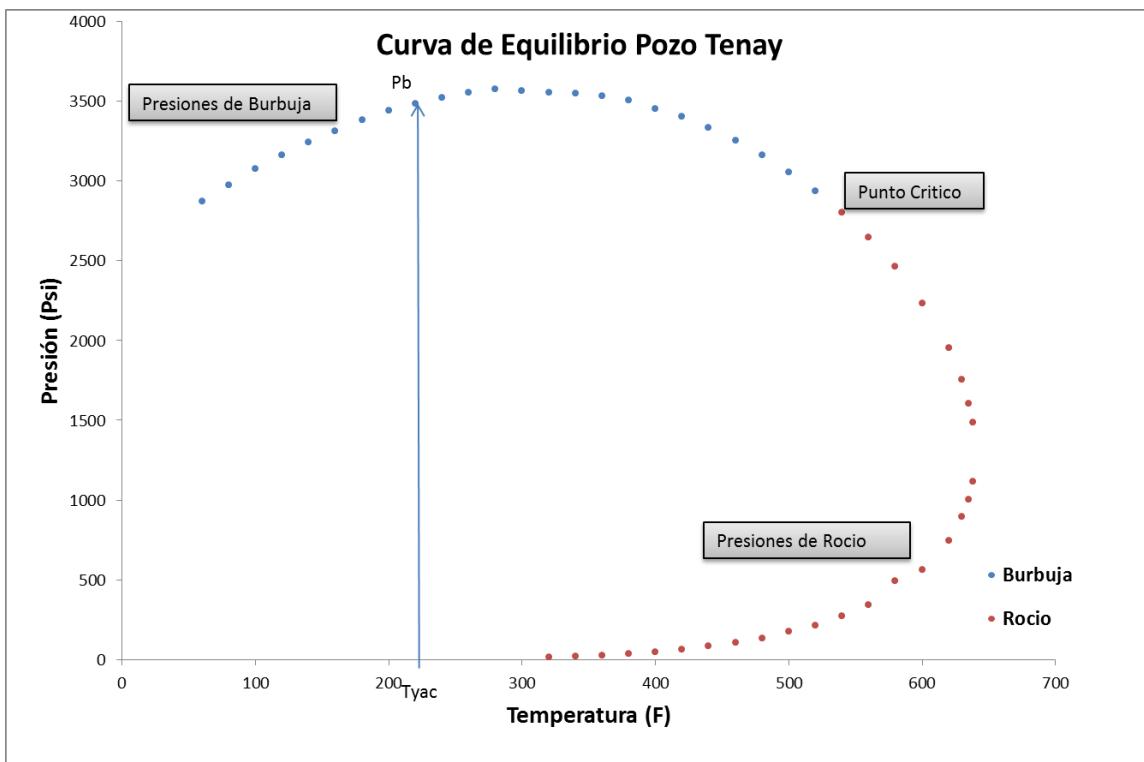


Figura A2.2. Diagrama de Fases P-T, Campo Tenay

9) Apiay

Luego de comenzar su exploración en la Orinoquía y con el descubrimiento de Castilla y Chichimene, Ecopetrol S.A. descubrió en el año de 1981 el Campo Apiay con la perforación del pozo Apiay 1 que produjo 1500 BPD en etapa de prueba.

El hallazgo permitió además seguir la exploración en la zona, como resultado se dio el descubrimiento de otros tres campos, Guatiquía, Libertad y Sunia, lo que hizo pertinente la construcción de tres estaciones recolectoras que permiten tratar aproximadamente 45000 BPD y almacenar 150000 BPD, estas son Apiay, Surja y Libertad-Reforma.

- **Datos Principales**

Ubicación:	Departamento del Meta
Cuenca:	Llanos Orientales
Tipo de Crudo:	Gas Condensado
Gravedad API:	30° API
Temperatura (°F):	252
Producción Promedio:	Petróleo - 6550 BPD (2013) Gas – 3,66 MMPCD (Enero a Marzo 2013)
Empresa Operadora:	Ecopetrol S.A.
Contrato:	Apiay

- **Composición Molar - % -**

Tabla A2.13. Composición Molar Porcentual del Campo Apiay. Datos Ecopetrol

Dióxido de Carbono (CO2)	3,941
Nitrógeno (N2)	0,393
Metano (C1)	65,541
Etano (C2)	12,665
Propano (C3)	7,668
i-Butano (I-C4)	1,938
n-Butano (N-C4)	2,709
i-Pentano (I-C5)	1,186
n-Pentano (N-C5)	0,927
Hexanos (C6)	1,006
Heptanos (C7)	0,702
Octanos (C8)	0,832
Nonanos (C9)	0,349
Decanos (C10)	0,002
Undecanos plus (C11+)	0,002
Benceno	0,041
Tolueno	0,098

En la Figura A2.13. Se observa el comportamiento del equilibrio líquido - vapor para el fluido de yacimiento del Campo Apiay. Se aprecian dos presiones de rocío a la temperatura de yacimiento - 252° F - en la envolvente que se conforma por la curva de puntos de rocío.

- **Curva de Equilibrio Líquido-Vapor**

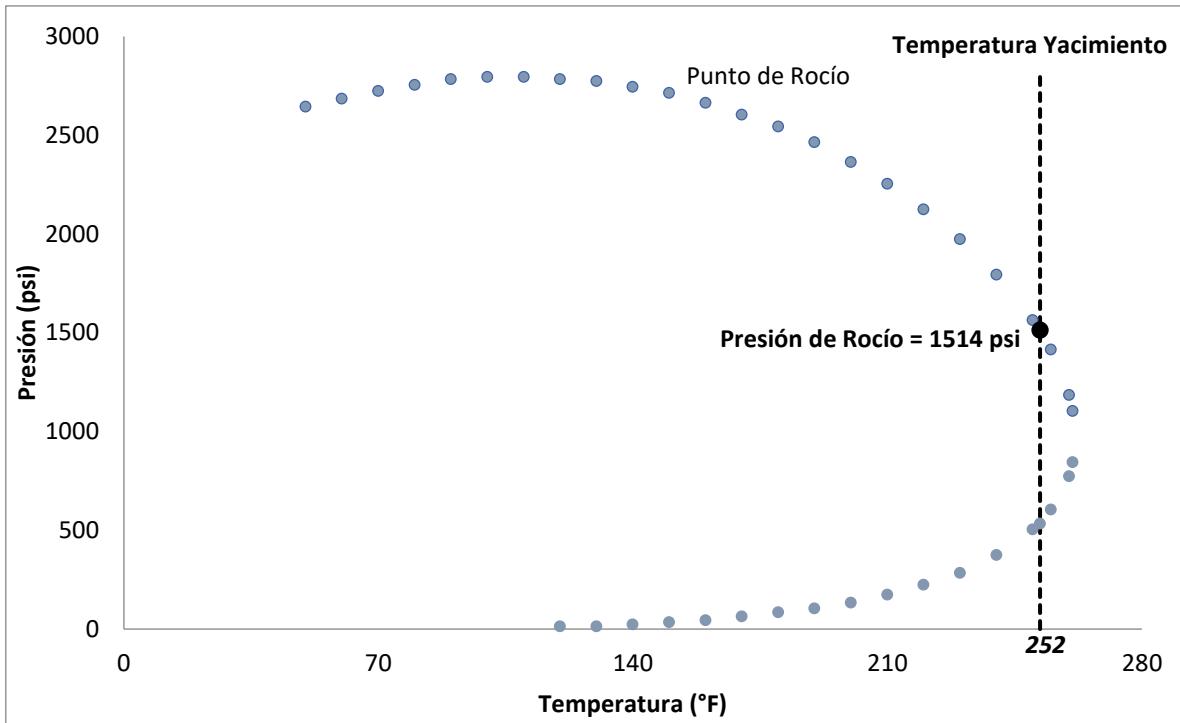


Figura 3. Diagrama de Fases P-T, Campo Apiay

10) Gibraltar

En un comienzo los derechos de exploración de este campo pertenecían a Occidental, empresa que invirtió más de 70 millones de dólares en perforación pero tras varios años de trabajo no encontró la formación productora, por lo que el campo fue devuelto en 2002 a Ecopetrol quienes con una inversión de 10 millones de dólares lo descubrieron un año más tarde con una capacidad de al menos 15 millones de barriles de crudo y más de 600 giga pies cúbicos de gas. Dada la gran cantidad de gas producida, Ecopetrol decide construir una planta de manejo de gas que lleva el mismo nombre del campo y que se conecta a la red de distribución nacional.

- **Datos Principales**

Ubicación:	Departamentos de Boyacá y Norte de Santander
Cuenca:	Llanos Orientales
Tipo de Crudo:	Gas Condensado
Gravedad API:	50° a 53° API
Profundidad (ft):	2200
Temperatura (°F):	280
Producción Promedio:	Petróleo - 0 BPD (2013) Gas - 32,05 MMPCD (Enero a Marzo 2013)
Empresa Operadora:	Ecopetrol S.A.

- **Composición**

Tabla A2.14. Composición Molar Porcentual del Campo Gibraltar. Datos Ecopetrol

Dióxido de Carbono (CO2)	0,38	Pentadecanos (C15)	0,04
Nitrógeno (N2)	1,81	Hexadecanos (C16)	0,03
Metano (C1)	86,87	Heptadecanos (C17)	0,02
Etano (C2)	5,89	Octadecanos (C18)	0,02
Propano (C3)	1,95	Nonadecanos (C19)	0,01
i-Butano (I-C4)	0,56	Eicosanos (C20)	0,008
n-Butano (N-C4)	0,55	Henicosanos (C21)	0,005
i-Pentano (I-C5)	0,31	Docosanos (C22)	0,004
n-Pentano (N-C5)	0,19	Tricosanos (C23)	0,002
Hexanos (C6)	0,28	Tetracosanos (C24)	0,002
Heptanos (C7)	0,19	Pentacosanos (C25)	0,001
Octanos (C8)	0,20	Hexacosanos (C26)	0,0007
Nonanos (C9)	0,19	Heptacosanos (C27)	0,0004
Decanos (C10)	0,14	Octacosanos (C28)	0,0003
Undecanos (C11)	0,10	Nonacosanos (C29)	0,0002
Dodecanos (C12)	0,07	Triacontanos plus (C30+)	0,0002
Tridecanos (C13)	0,07	Benceno	0,02
Tetradecanos (C14)	0,05	Tolueno	0,05

El fluido de yacimiento del Campo Gibraltar tiene una gravedad API superior a los 50° lo que permite clasificarlo como un gas condensado con predominio de componentes livianos - ~96% - dentro de la composición de la mezcla de hidrocarburos como se observa en la Tabla A2.14. A su vez el diagrama de fases P-T de la Figura A2.14. Muestra únicamente la curva de puntos de rocío con una presión de rocío a condiciones de yacimiento igual a 3105 psi.

- **Curva de Equilibrio Líquido-Vapor**

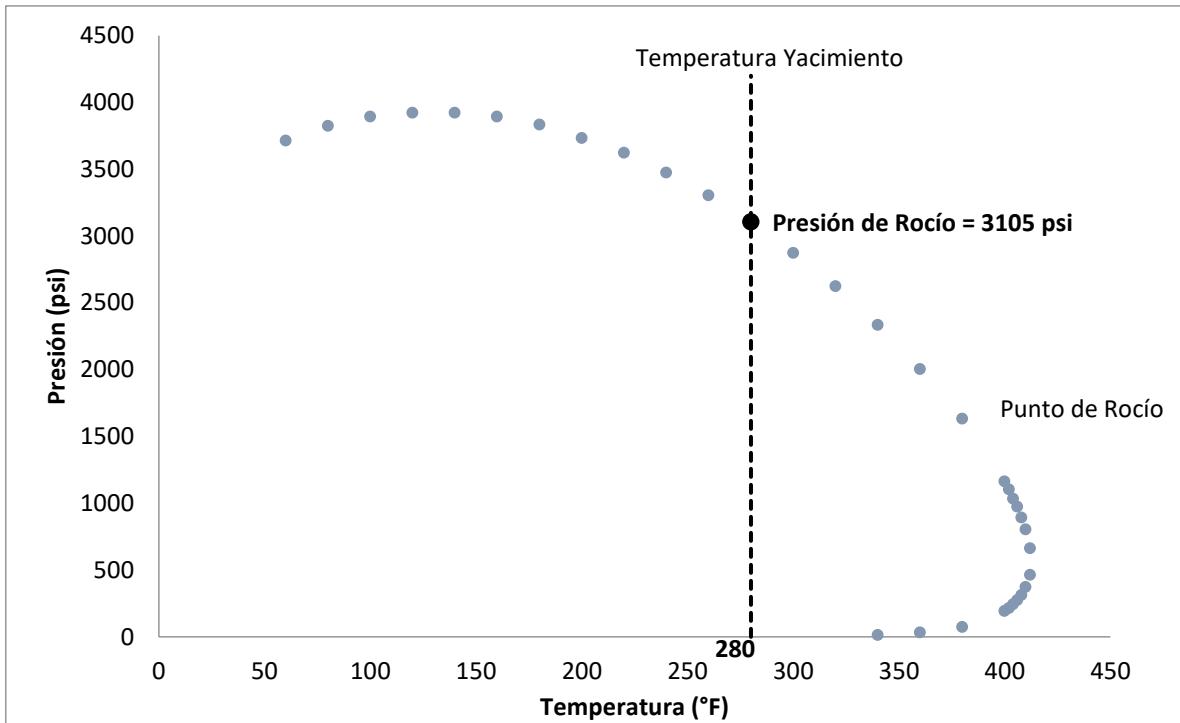


Figura A2.14. Diagrama de Fases P-T, Campo Gibraltar