

# CURSO MODELAMIENTO INTEGRADO DE DAÑO DE FORMACIÓN

## CURSO DE DIAGNÓSTICO Y MODELAMIENTO DE DAÑO DE FORMACIÓN

### DIAGNOSTICO DEL DAÑO POR DEPOSITACIÓN DE ASFALTENOS.

Cristian Herrera Pérez

Estudiante de Doctorado en Sistemas Energéticos

Grupo de Investigación Fenómenos de Superficie – Grupo de Investigación KIMERA

Email: cdherrer@gmail.com

Contacto: 304 6171600

DICIEMBRE DE 2016



# DAÑO POR ASFALTENOS | Introducción

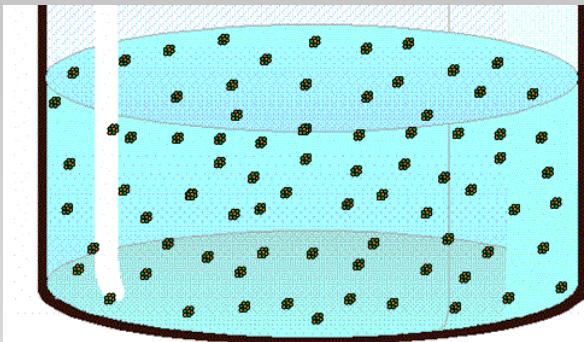


Figura 1. Precipitación de sólidos en el fluido



Figura 2. Problemas por precipitación de asfaltenos

El fenómeno de precipitación conlleva a una depositación de una parte de los asfaltenos en el medio poroso lo que reduce la porosidad, la permeabilidad y altera la humectabilidad de la formación

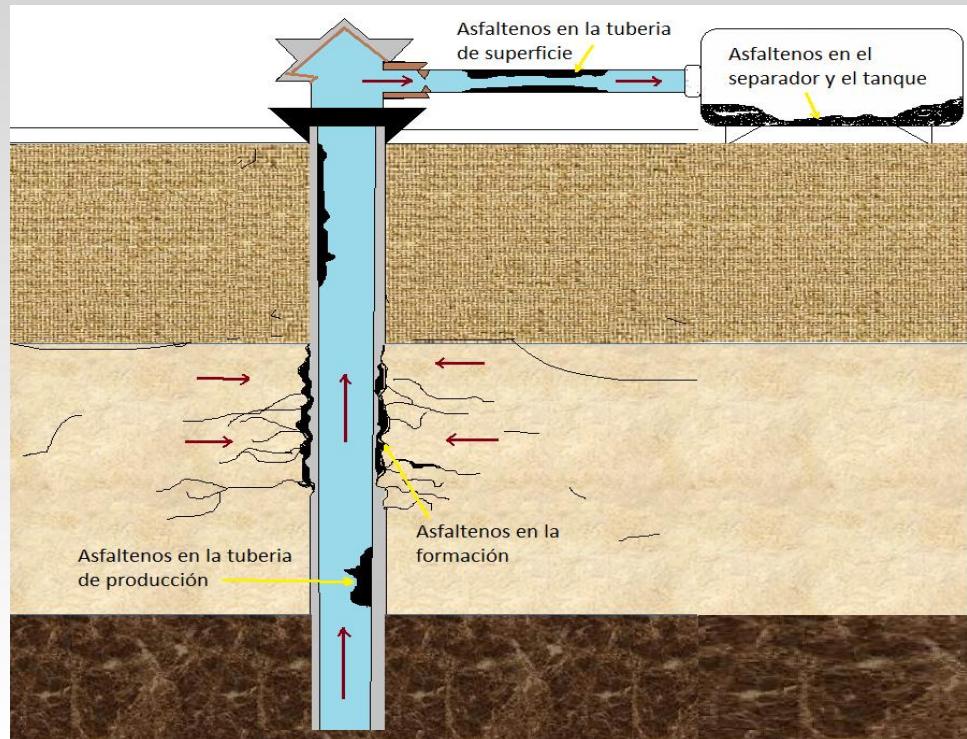


Figura 3. Precipitación de asfaltenos en facilidades de producción

# DAÑO POR ASFALTENOS | Conceptos

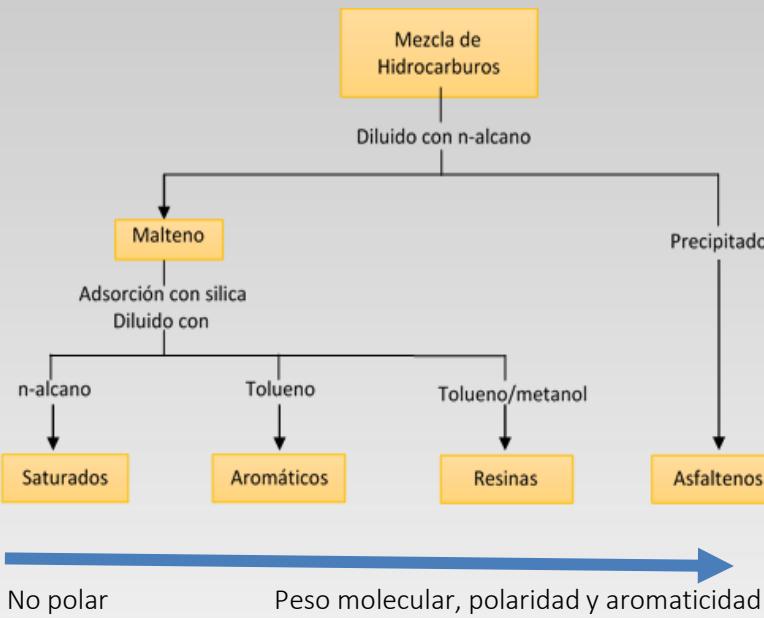


Figura 4. Análisis SARA. [1]



Norma IP -143  
Norma ASTM D2007-80

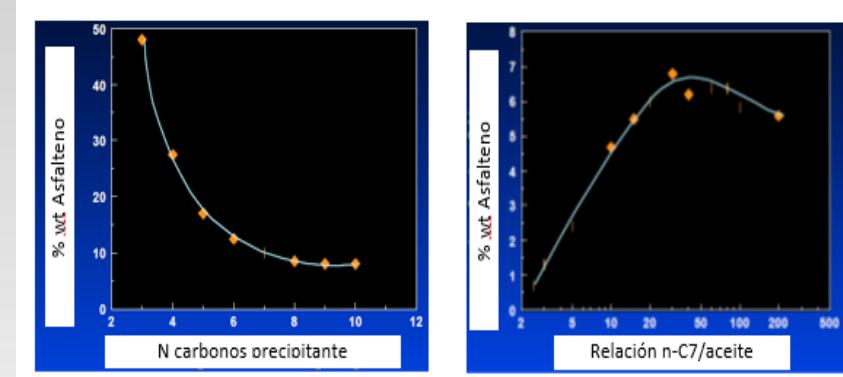


Figura 5. Precipitado de asfaltenos en función del precipitante y la relación heptano/ aceite



- “El contenido de asfaltenos del petróleo es el porcentaje por peso libre de parafinas insoluble en n-heptano pero soluble en benceno caliente”. [1]
- Los asfaltenos son complejos moleculares de alto peso molecular.

# DAÑO POR ASFALTENOS | Conceptos

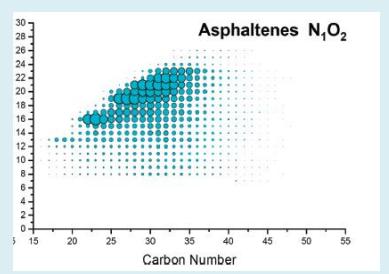
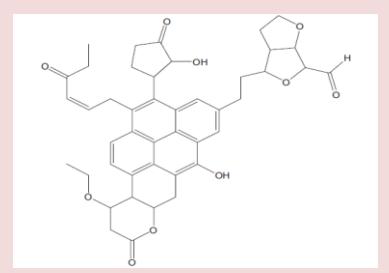
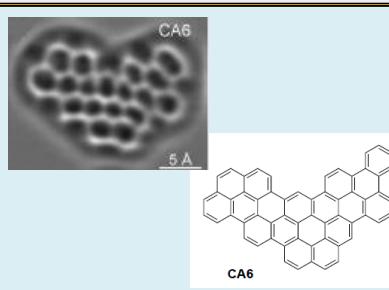
Año	Autor	Estructura	Resultados	Método
2010	Quan Shi. State Key Laboratory Beijing		Las resinas y los asfaltenos contienen alta aromaticidad y diferentes especies acidas, enriquecidas con oxígeno y nitrógeno. La distribución de N <sub>1</sub> , N <sub>1</sub> O <sub>1</sub> y O <sub>1</sub> son similares.	<ul style="list-style-type: none"><li>FT-ICR MS</li></ul>
2014	Qingli Xu East China University		Los asfaltenos son moléculas monoméricas con relativo pequeño peso molecular.	<ul style="list-style-type: none"><li>FD</li><li>C13 NMR</li></ul>
2015	Bruno Schuler IBM Research; Suiza		Usa resolución atomística en AFM y STM para estudiar más de 100 moléculas de asfalteno. La diferencia entre asfaltenos del carbón y del petróleo es la presencia de largas cadenas laterales.	<ul style="list-style-type: none"><li>AFM</li><li>STM</li></ul>

Tabla 1. Técnicas para identificar estructuras moleculares en los asfaltenos

Difracción de rayos X (DRX), Proton Magnetic Resonance Spectroscopy (PMSR), Nuclear Magnetic Resonance (NMR), Vapor Pressure osmometry (VPO), SMALL ANGLE X-ray Scattering (SAXS), Small angle neutrón scattering (SANS), Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance (FTICR), Fluorescense depolarizante (FD), Atomic Force Microscopy (AFM), Scanning Tunelling Microscopy (STM).



# DAÑO POR ASFALTENOS | Conceptos

## Construcción de la estructura molecular

Tabla 2. Análisis elemental de los asfaltenos crudo castilla. [2]

Muestra	%C	%H	%S	%N	%O	H/C
Asfaltenos	83.66	7.48	4.22	1.65	2.98	1.07

Aromaticidad  $f_A = 1.132 - 0.56 \left( \frac{H}{C} \right)$

Número de carbonos aromáticos

$$C_A = C_T f_A$$

Número de anillos aromáticos

$$R_A = \frac{C_A - 4}{3}$$

Número de anillos totales

$$R_T = C_T + 1 - \frac{H_T}{2} - \frac{C_A}{2}$$

Número de anillos naftenicos

$$R_N = R_T - R_A$$

Número de carbonos naftenicos

$$C_N = 3R_N$$

Número de carbonos saturados

$$C_S = C_T - C_A$$

Número de carbonos parafinicos

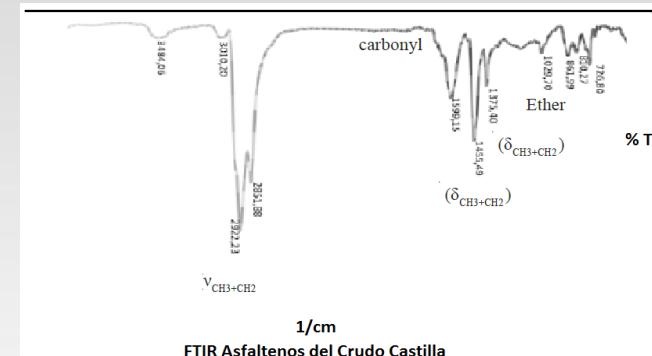
$$C_P = C_S - C_N$$

## Formula Empírica



$H_T$  Hidrógenos totales

$C_T$  Carbonos totales



Cadenas cortas parafínicas

Cadenas largas parafínicas

Carbonilos, éteres, esteres ...

# DAÑO POR ASFALTENOS | Conceptos

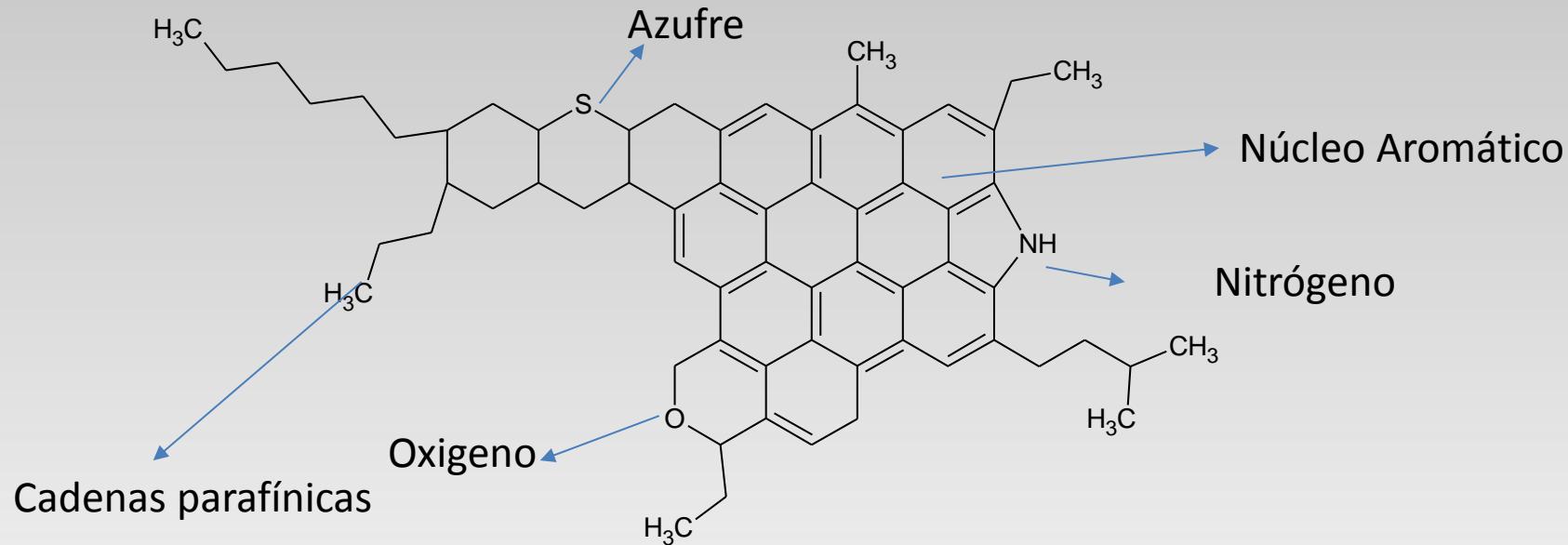


Figura 6. Construcción hipotética de la molécula de asfalteno.

- Tamaño y peso
- Número de PAH
- Cadenas alifáticas laterales
- Presencia de heteroátomos

>>> Definen la solubilidad >>>

$$\delta = \frac{[\Delta H - RT]}{V_m}^{1/2}$$

Energía Interna  
Calor de vaporización      Volumen molar

# DAÑO POR ASFALTENOS | Conceptos

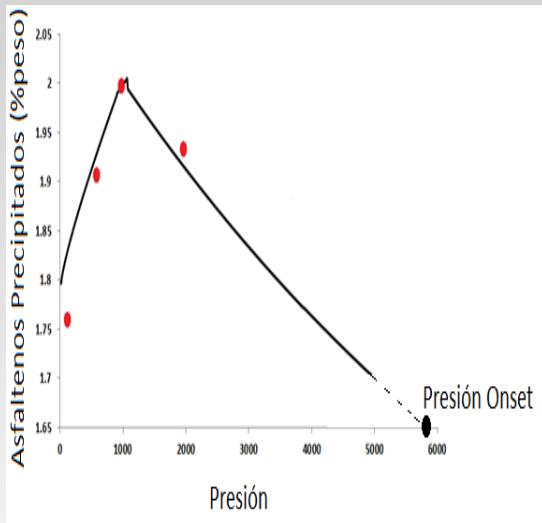


Figura 7b. Efecto de la presión

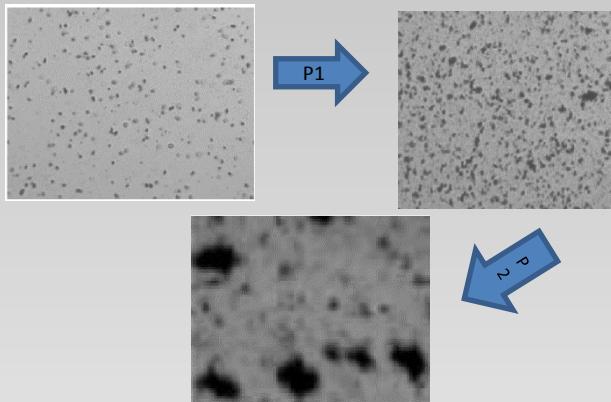


Figura 7a. Agregación de asfaltenos

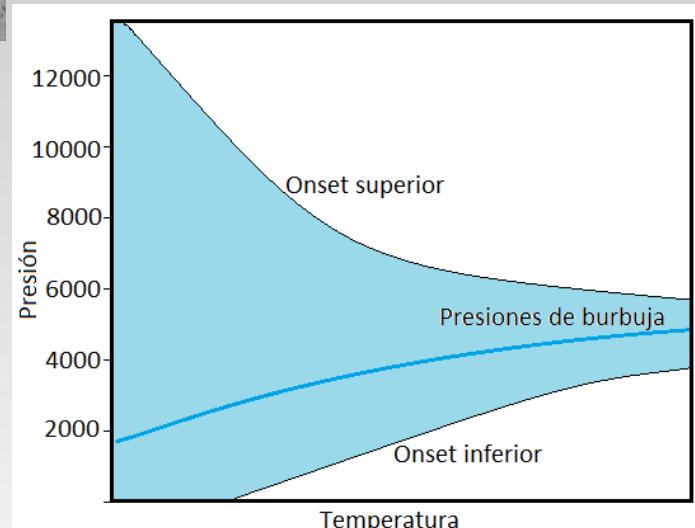


Figura 7c. Efecto de la temperatura

- *Temperatura*
- *Presión*
- *Composición*
- *Concentración*
- *Resinas*
- *Solvencia*

- *Fluidos*
- *Tiempo*

# DAÑO POR ASFALTENOS | Problema



## Caracterización del problema.



## Estrategia de solución



# DAÑO POR ASFALTENOS | Análisis de Riesgo



Figura 8. Análisis de riesgo en un pozo productor.

# DAÑO POR ASFALTENOS | Presión onset

## NIR Near Infrared Spectroscopy

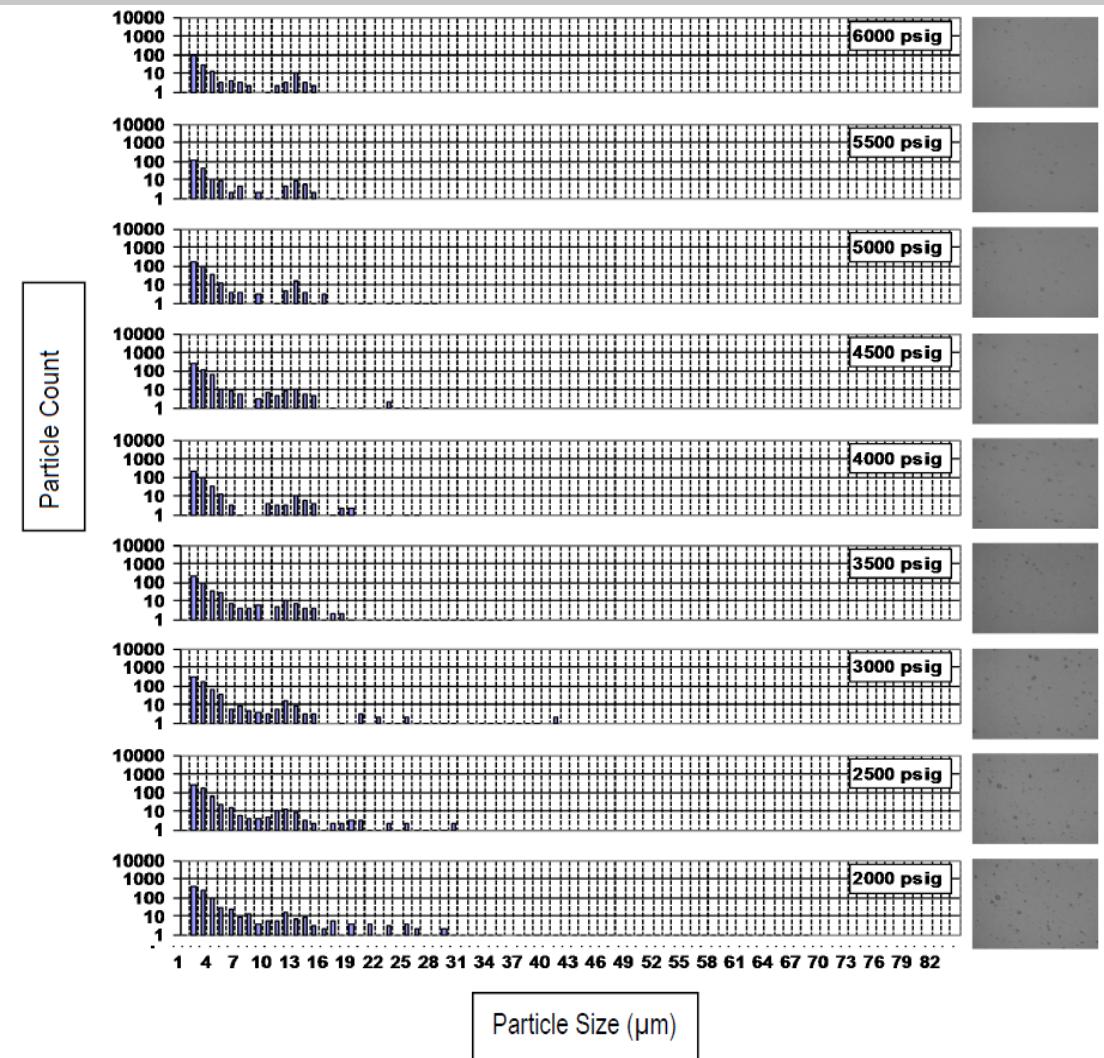
La espectroscopia infrarroja cercana reporta la absorción de la energía en las moléculas en una franja de 780 a 2500 nm.

## HPM High Pressure Microscopy

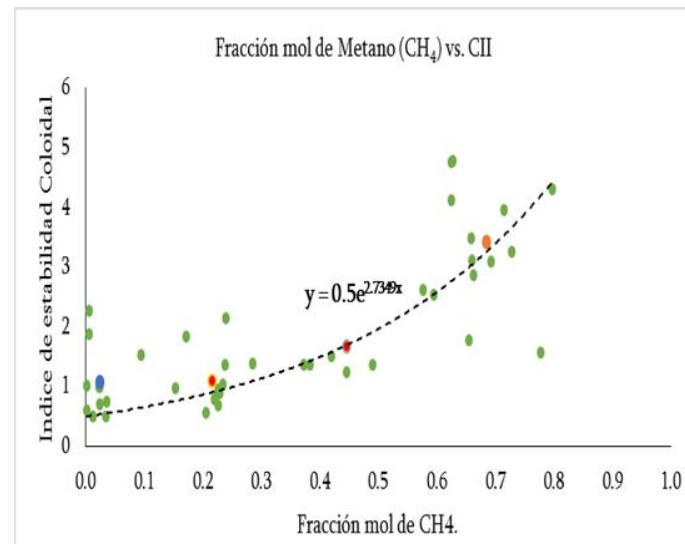
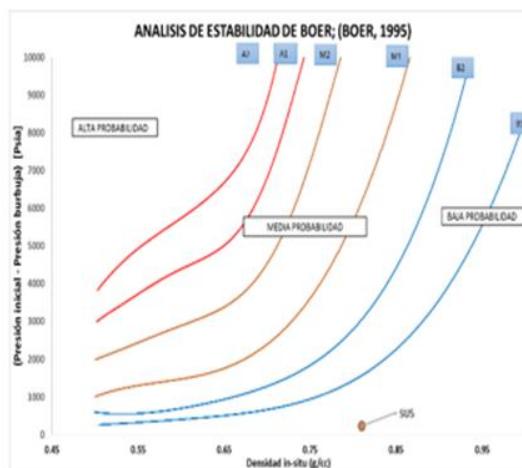
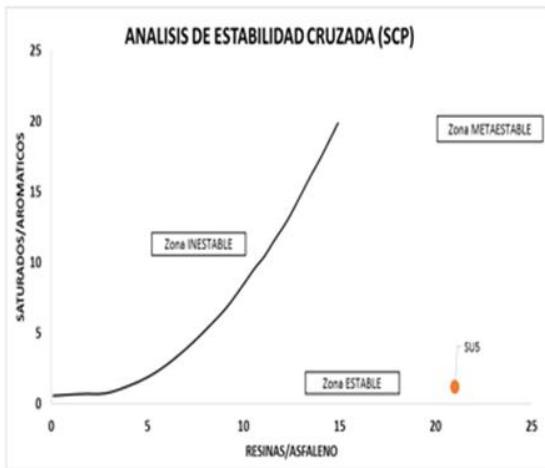
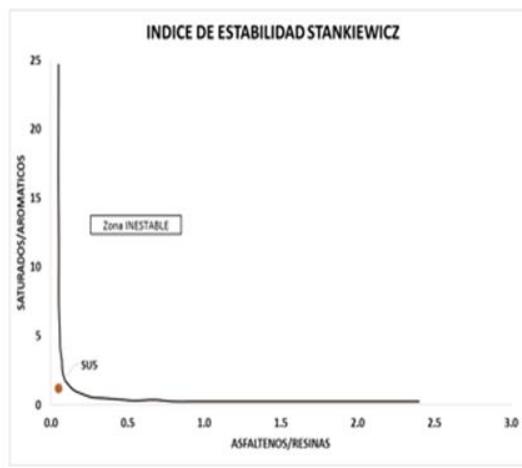
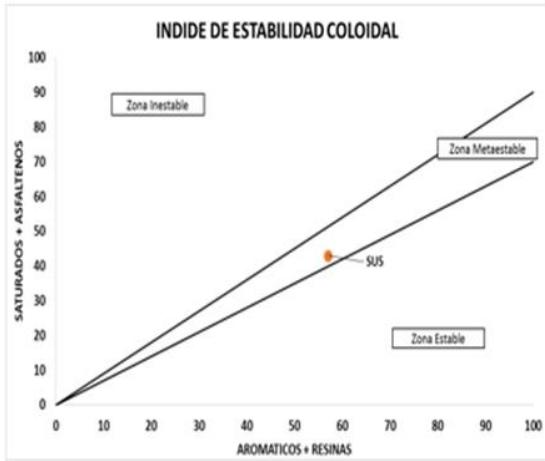
Monitorea la celda de la muestra y las macromoléculas a alta presión. Se usa un microscopio para observar el cambio dinámico de las estructuras.

## PSA Particle Size Analysis

Estima el tamaño y la cantidad de partículas en cada muestra en una distribución volumétrica. También registra esfericidad.



# DAÑO POR ASFALTENOS | Pre-diagnóstico



# DAÑO POR ASFALTENOS | Diagnóstico

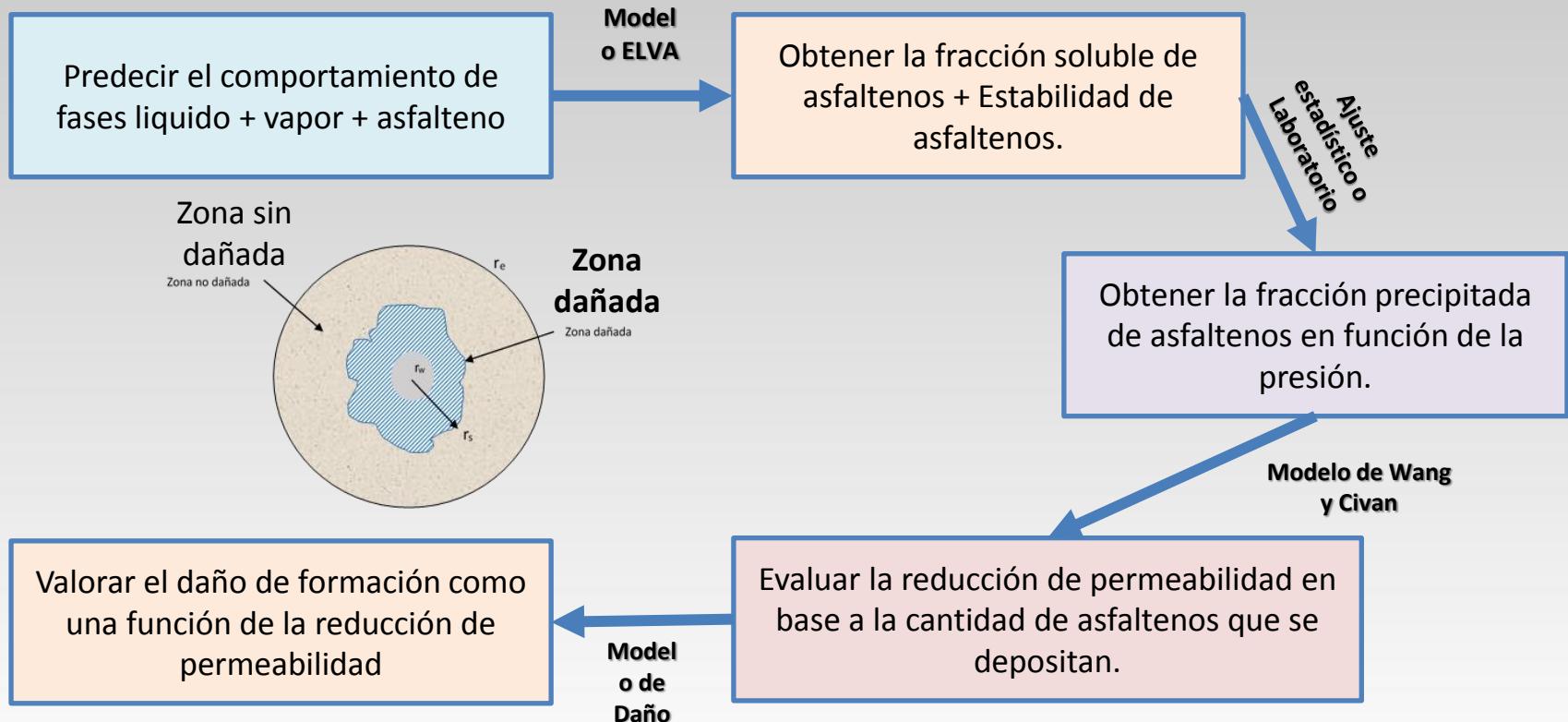
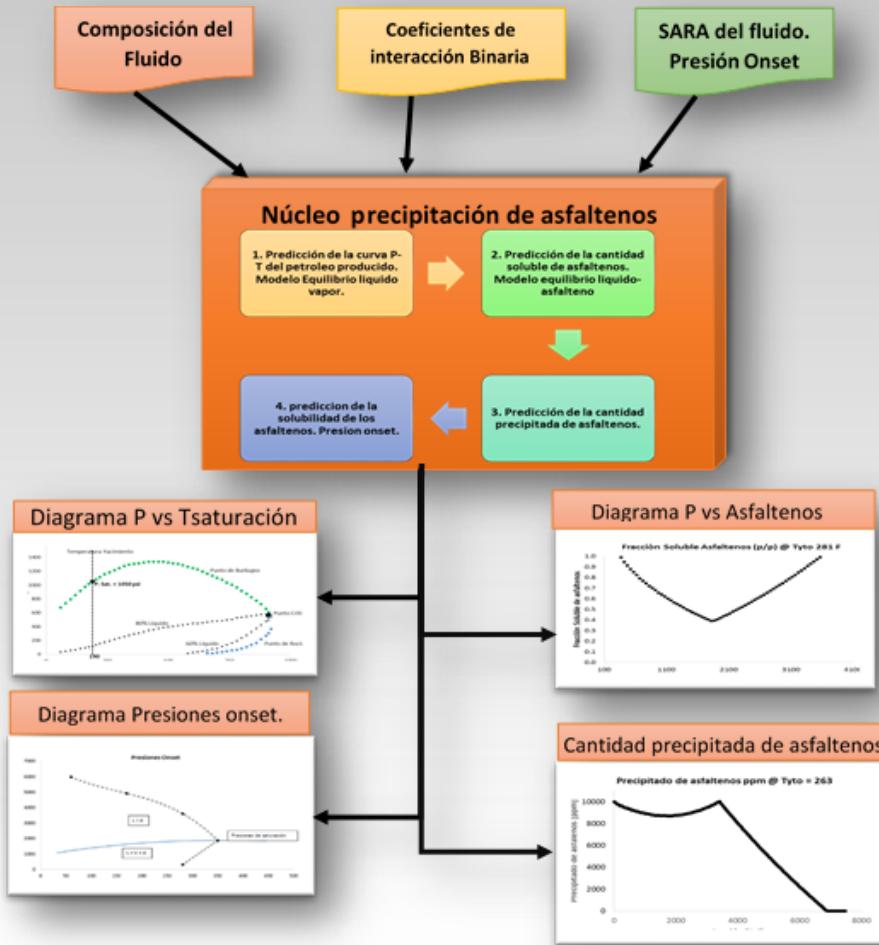


Figura 12. Metodología de diagnóstico del daño de formación

# DAÑO POR ASFALTENOS | Diagnóstico



## Diagnóstico.

- Pre-diagnóstico
- Propiedades del fluido.
- Propiedades de los asfaltenos.
- Parámetro de solubilidad.
- Cantidad Soluble.
- Fracción precipitada.
- Presiones onset.
- Cantidad depositada.
- Reducción de permeabilidad
- Daño de formación

Figura 13. Diagrama de Flujo Modelo Precipitación

# DAÑO POR ASFALTENOS | Diagnóstico

Comportamiento de Fases. ELVA



Fugacidad

Análisis de estabilidad

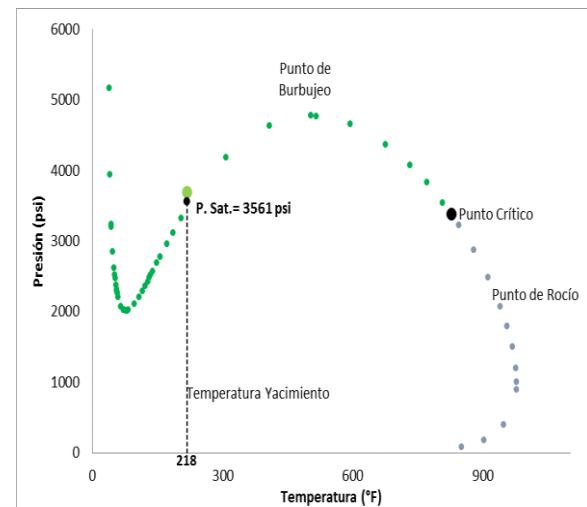
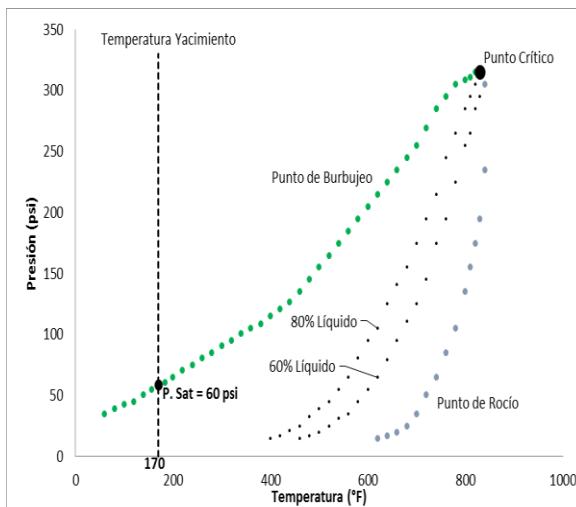
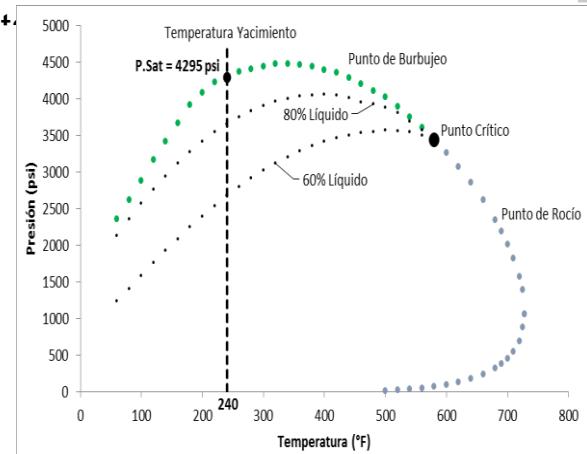
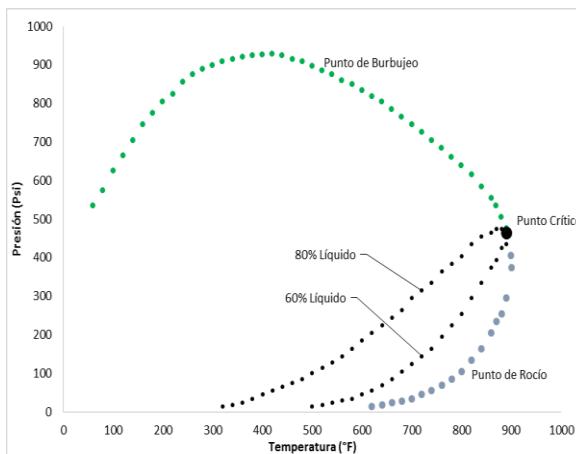
Factor de compresibilidad.

Presiones de saturación.

Fracciones de liquido y vapor.

Propiedades físicas del liquido y vapor

Curva de equilibrio. Diagrama de fases



# DAÑO POR ASFALTENOS | Precipitación

Modulo 2.  
Comportamiento  
Asfaltenos



Parámetro de solubilidad

Volumen de asfaltenos.

Equilibrio liquido - Asfalteno.

Presiones onset.

Masa de asfaltenos

Fracción soluble en el liquido.

Fracciones precipitada en el liquido

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

$$M_{AD} = M_{AT} - \rho_A \phi_A^L V_T^L$$

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

$M_{AD}$  es la masa asfaltenos precipitados depositados

$M_{AT}$  es la masa de asfaltenos totales disueltos inicialmente en la fase liquida.

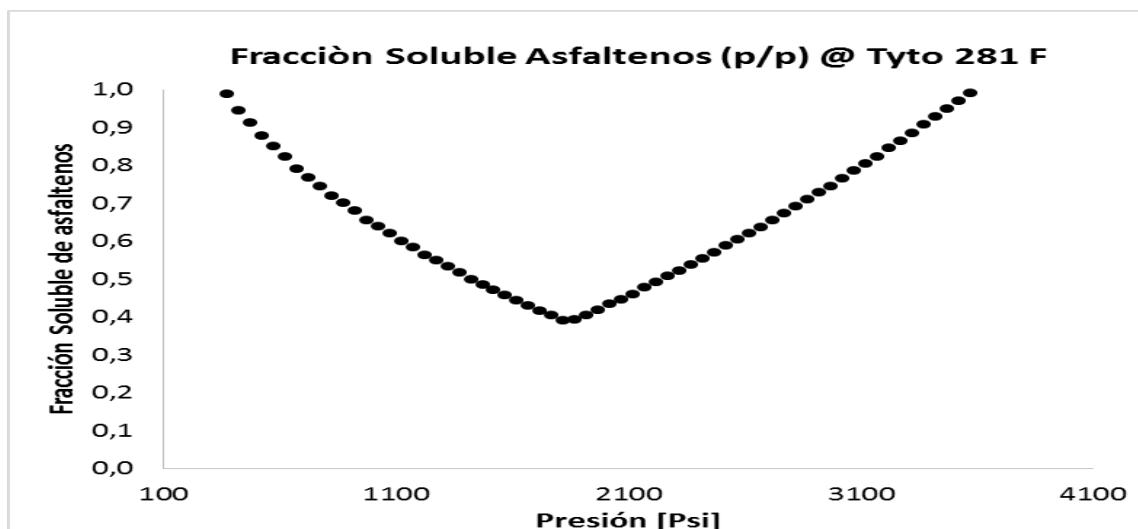


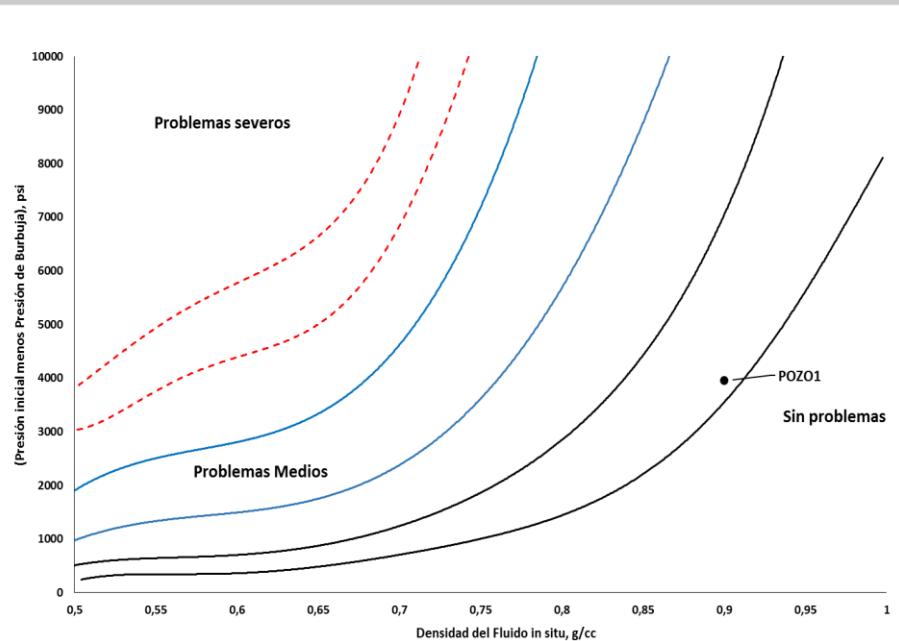
Figura 15: Fracción soluble asfalteno,

# DAÑO POR ASFALTENOS | Ejemplo

Resumen			
Composición			
Component	Mol Per Cent	Weigth Per Cent	Fraction SARA (% peso)
Carbon Dioxide	2,74	0,75	Asfaltenos 15,65 %
Nitrogen	0,30	0,05	Saturados 42,03 %
Methane	23,87	2,40	Resinas 13,62 %
Ethane	3,80	0,71	Aromaticos 28,7 %
Propane	3,78	1,04	
i-Butane	1,32	0,48	
n-Butane	2,36	0,86	
Neo-Pentane	0,02	0,01	
i-Pentane	1,47	0,67	
n-Pentane	1,53	0,69	
Hexanes	2,62	1,41	
Havier	56,19	89,7916	
		0,5619	
			Propiedades fisicas
			T Yto 281 F
			Pb 1858 Psi
			Pyto 5830 psi
			densidad Tyto 0,9052 g/cc
			densidad pb 0,746 g/cc
			c7+
			56,19 % molar
			83,87 % peso
			0,9023 Densidad
			27,4 API
			258,6 MW
			Cf 1,05E-05
			Bo 1,393
			uob 0,848
			uoyto 1,21
			Uosup 1,707

Figura 16. Datos Ejemplo simulación de asfalto

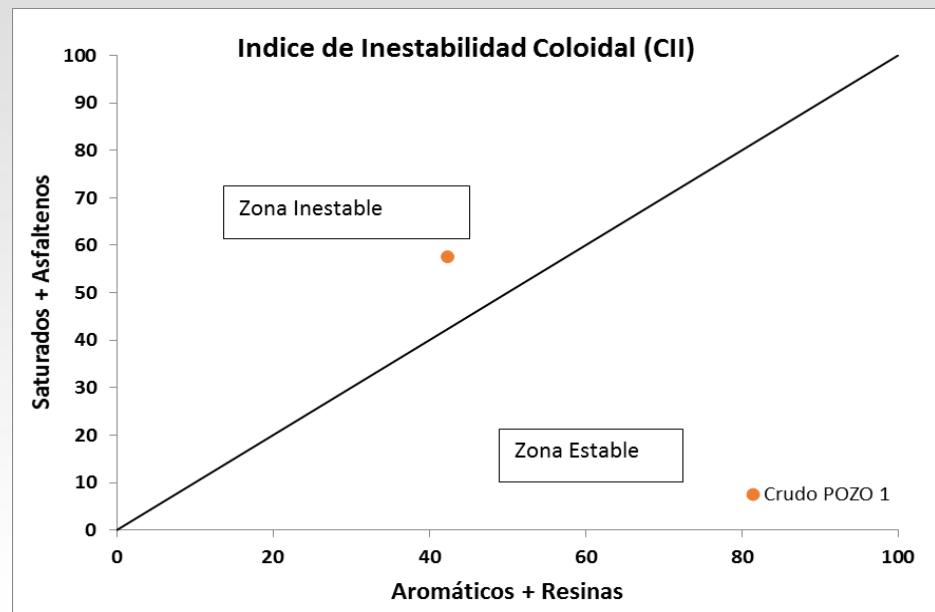
# DAÑO POR ASFALTENOS | Ejemplo



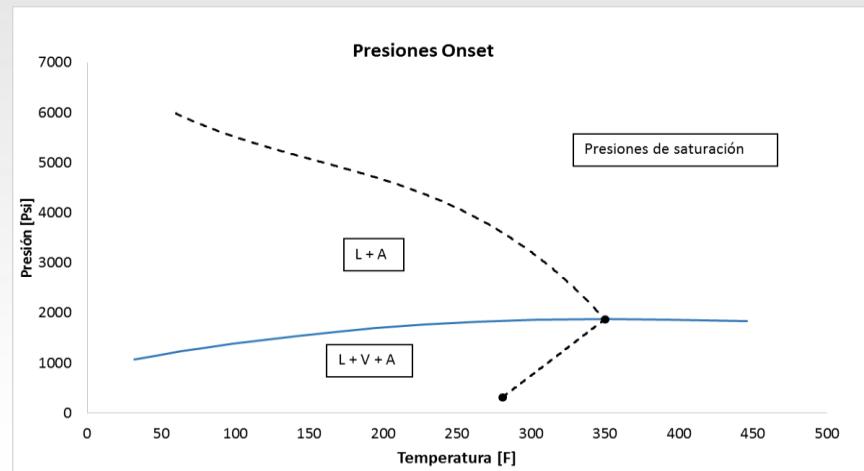
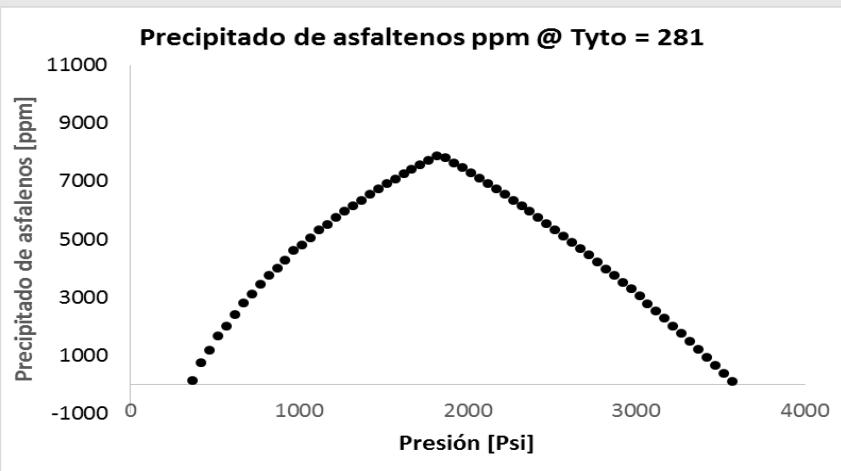
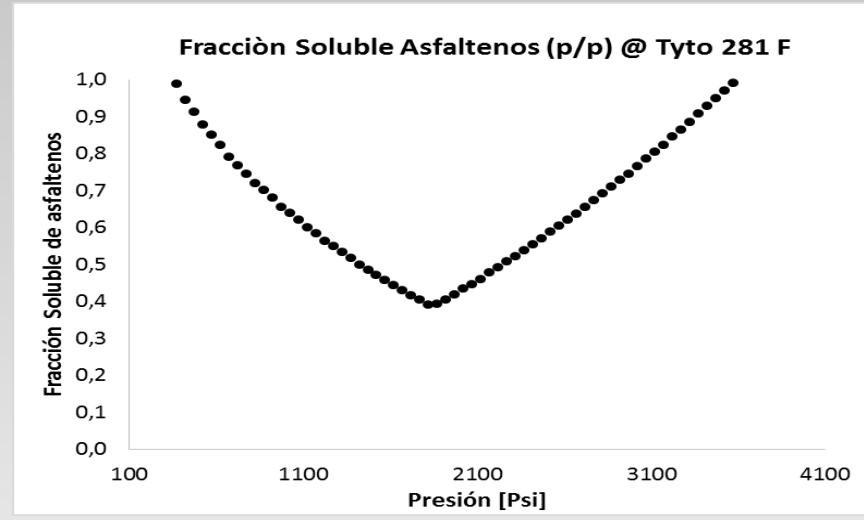
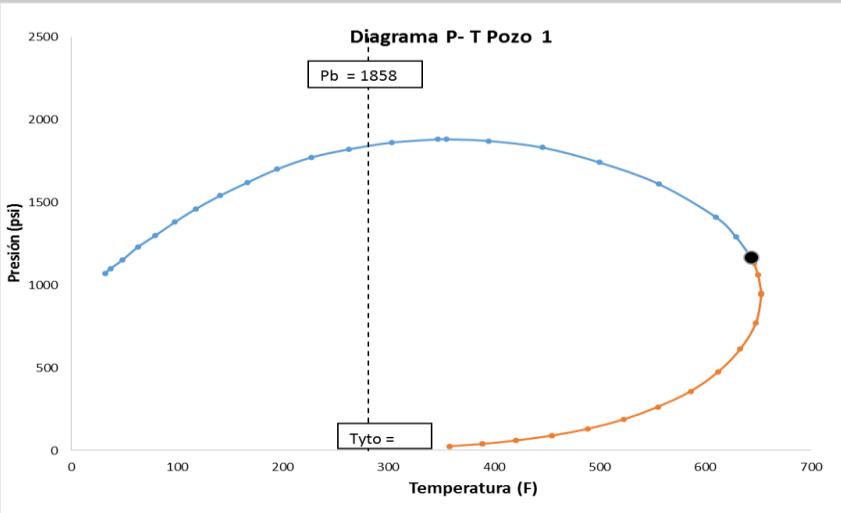
**$(P_i - P_{sat})$  vs. densidad in situ**

$$CII = \frac{\% Sat + \% Asf}{\% Aro + \% Res}$$

**$CII < 0.7$  Estables**  
 **$CII > 0.9$  Inestables**



# DAÑO POR ASFALTENOS | Ejemplo



# DAÑO POR ASFALTENOS | Depositación

## Modulo 3. Depositación de asfaltenos



Cantidad Precipitada de asfaltenos

Cantidad depositada de asfaltenos

Cambio de porosidad.

Cambio de permeabilidad

Cantidad adsorbida

Daño de formación

Radio de daño

Tiempo de exposición

## Modelo de Depositación.

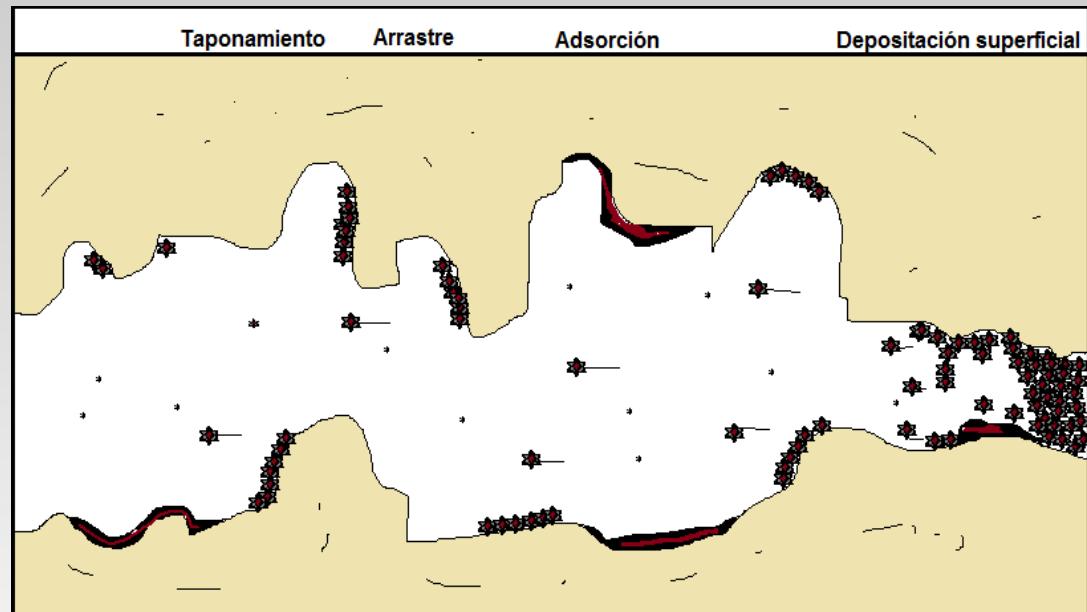


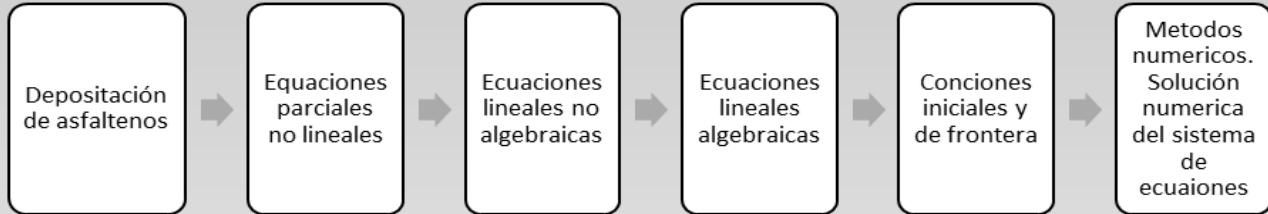
Figura 16. Datos Ejemplo simulación de asfalteno

$$\frac{\partial E_{AD}}{\partial t} = \underbrace{\alpha C_A \phi}_{\text{Depositación superficial}} - \underbrace{\beta E_{AD} (v_l - v_{crl})}_{\text{Arrastre de partículas.}} + \underbrace{\gamma u_l C_A}_{\text{Taponamiento de gargantas de poro}}$$

# DAÑO POR ASFALTENOS | Depositación



## Modelo de Depositación. Modelo de Flujo.



Cantidad Precipitada de asfaltenos

$$\frac{\partial}{\partial x} (\rho_L u_L w_{a,L}) + \frac{\partial}{\partial t} (\phi S_L \rho_L w_{a,L} + \varepsilon_A \rho_a) + \phi (S_L \dot{m}_{a,L}) = 0$$

Cantidad depositada de asfaltenos

Cambio de porosidad.

Cambio de porosidad

$$\phi_p = \phi_0 - \varepsilon_A$$

Cambio de permeabilidad

Cambio de permeabilidad

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

Cantidad adsorbida

Daño de formación

Daño de formación

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

Radio de daño

Tiempo de exposición

# DAÑO POR ASFALTENOS | Depositación

## Modulo 3. Depositación de asfaltenos



Cantidad Precipitada de asfaltenos

Cantidad depositada de asfaltenos

Cambio de porosidad.

Cambio de permeabilidad

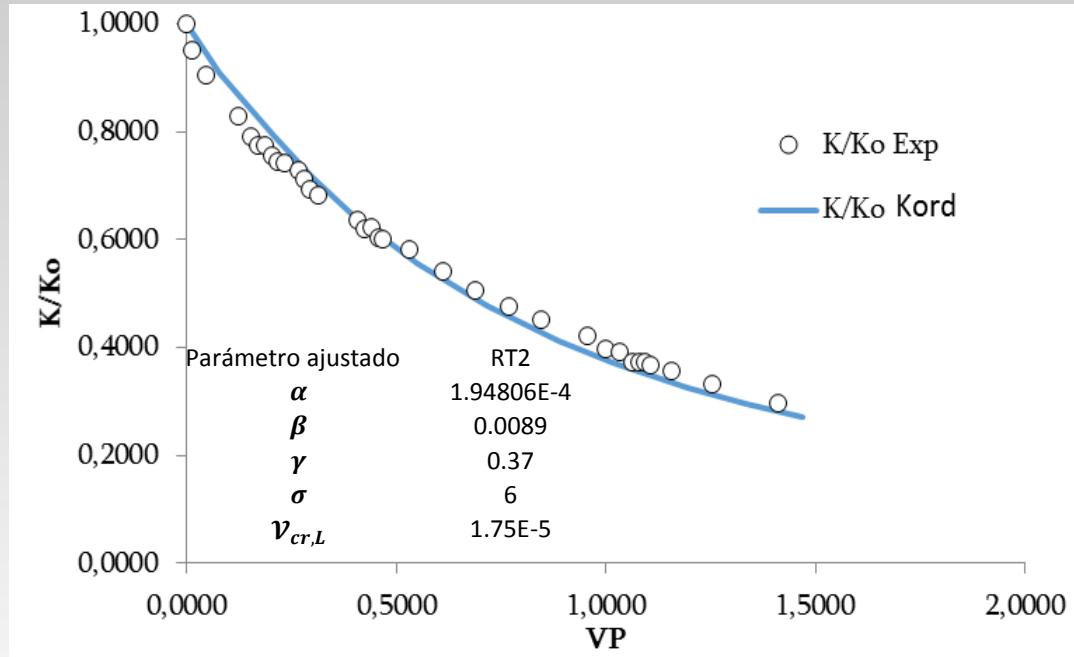
Cantidad adsorbida

Daño de formación

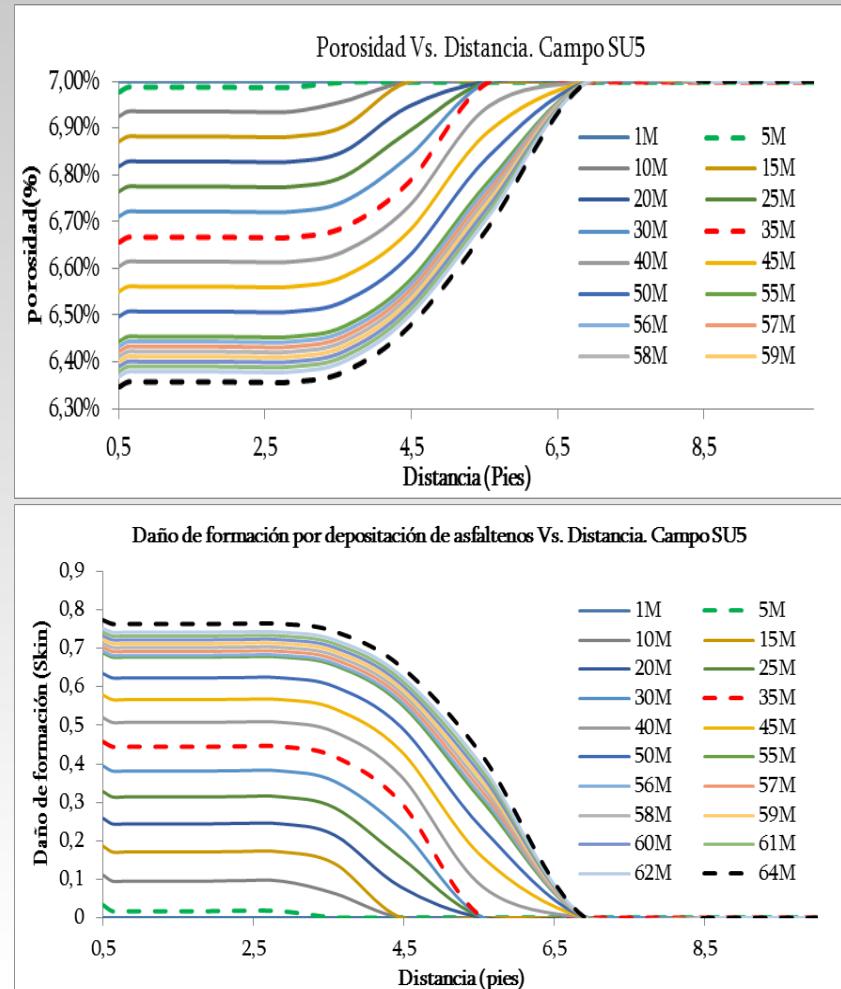
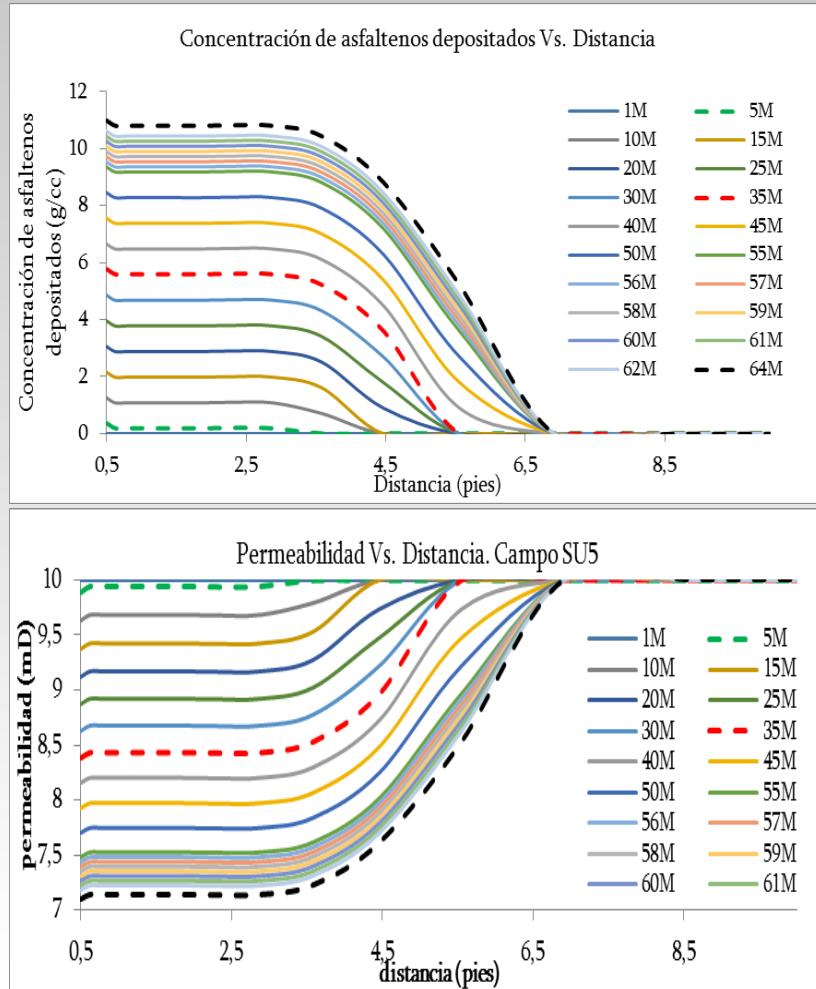
Radio de daño

Tiempo de exposición

Modelo de Depositación. Ajuste Experimental



# DAÑO POR ASFALTENOS | Depositación



# DAÑO POR ASFALTENOS | Análisis de riesgo

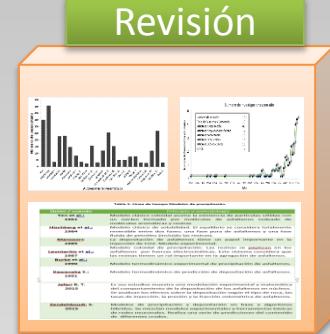
## Diagnóstico

- Caracterización del fluido
- Caracterización de los asfaltenos.
- Pruebas de laboratorio.
- Herramientas de pre-diagnóstico.
- Análisis diagnóstico
- Modelamiento.
- Predicción.
- Análisis predicción.

- **Composición del fluido**
- **Fracción SARA**
- **Presión de burbuja exp.**
- **Densidad del fluido**
- **Gravedad API**
- **Viscosidad del fluido**
- **Presión onset**
- **Presión del fluido en yacimiento**
- **Temperatura fluido en yacimiento**
- **Tamaño de Garganta vs tamaño de agregado.**
- **Fracción de resinas**

El estudio de precipitación de asfaltenos debe efectuarse antes de cualquier proceso de estimulación que afecte las propiedades físicas del fluido de yacimiento, tales como composición, densidad, viscosidad, relación de gas en el líquido, entre otras.

## Revisión



## Análisis



## Simulación



# DAÑO POR ASFALTENOS | En Colombia

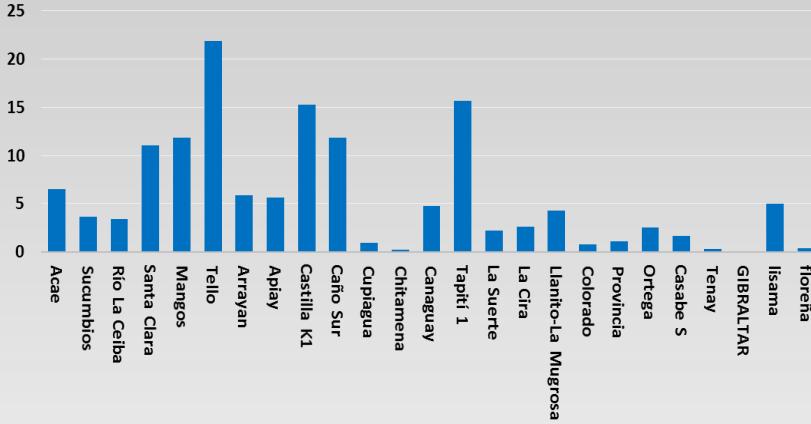


Figura 18. Asfaltenos en Colombia

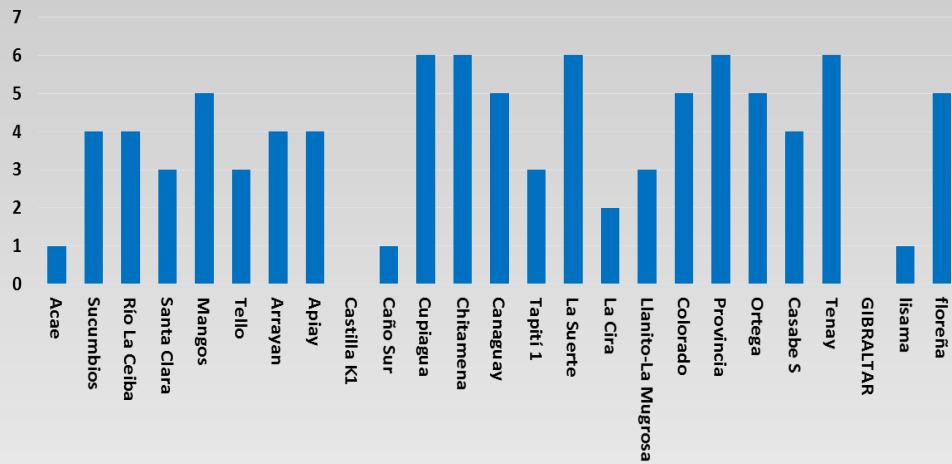
campo/formación	% wt ASF	ICC
BARCO	0,82	1,81
CUPIAGUA	0,38	2,11
CUSIANA	0,66	2,06
DELE	0,20	3,17
LIRIA	0,53	3,06
PAUTO S.	0,77	5,24
RIO CHIT.	0,45	2,11
SUCUMBIOS	2,36	0,80
LISAMA	3,30	1,04
LLANITO	3,23	0,81
LORO	4,15	1,02
TIBU	2,59	1,09
YARIGUI	5,63	0,83
ACAE	5,32	1,02
TENAY	0,80	1,68

# DAÑO POR ASFALTENOS | En Colombia

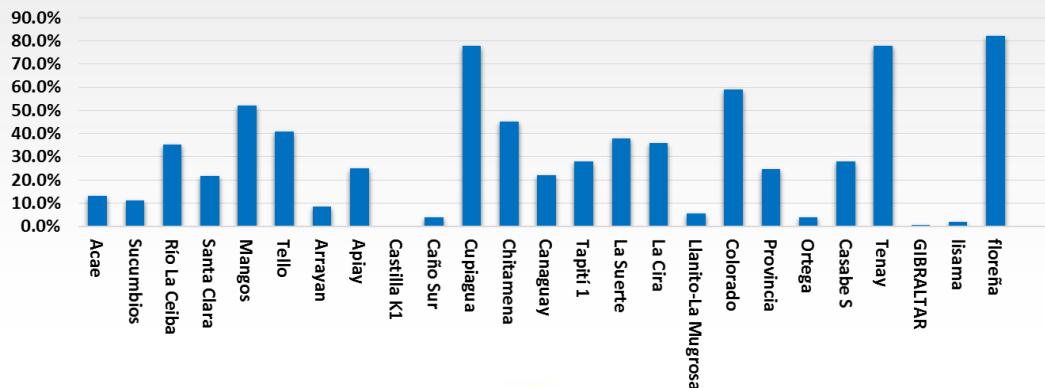
Porcentaje en Peso de Asfaltenos en Diferentes Campos Productores Colombianos



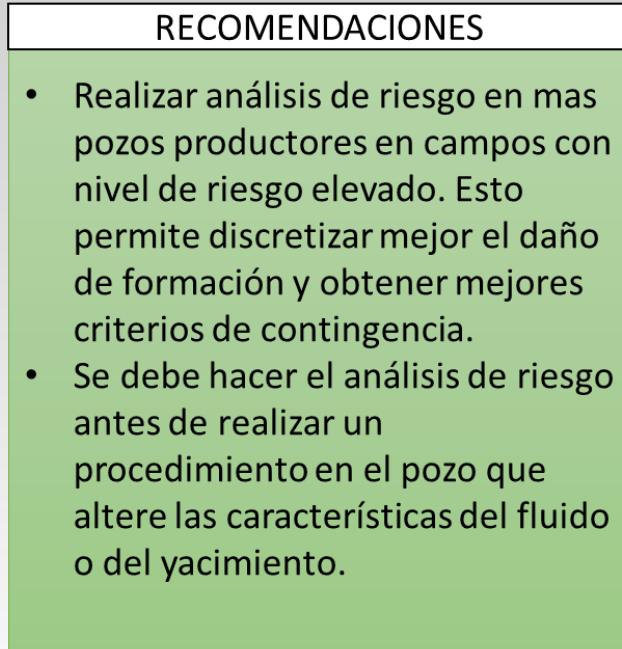
NIVEL DE RIESGO DE DAÑO EN LA FORMACIÓN



% asfaltenos precipitados en el punto de saturación



# DAÑO POR ASFALTENOS | Recomendaciones



# DAÑO POR ASFALTENOS | Bibliografía

1. Hirschberg, A.; DeJong, L. N. J; Chipper, B. A. : *Influence of Temperature and Pressure and Asphaltene Flocculation.* SPE Journal. 1984
2. Moreno L., Babadagli T. *Asphaltene precipitation, flocculation and deposition during solvent injection at elevated temperatures for heavy oil recovery.* 2014
3. Mullins O.C. *Review of the Molecular Structure and Aggregation of Asphaltenes and Petroleomics.* , October 2007
4. Leontaritis KJ, Mansoori GA. Asphaltene Flocculation During Oil Production and Processing: A Thermodynamic Colloidal Model. Soc Pet Eng. 1987;SPE 16258.
5. Vargas FM, Gonzalez DL, Creek JL, Wang J, Buckley J, Hirasaki GJ, et al. Development of a General Method for Modeling Asphaltene Stability †. Energy & Fuels. 2009;23:1147–54.
6. Mullins, O.C.; Pomerantz A.; Zuo J.; Dong C. Downhole Fluid Analysis and Asphaltene Science for Petroleum Reservoir Evaluation. Annual Review of chemical and Biochemical. 2014
7. Oliveira E., Neto A., Júnior V., Ribeiro de Castro E. Cabral de Meneses S. *Study of Brazilian asphaltene aggregation by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy.* 2013
8. Srivastava R., Huang S., Dyer S., Mourits F., *Quantification of asphaltene Flocculation During Miscible CO<sub>2</sub> Flooding in the Weyburn Reservoir.* 1995
9. Andersen SI, Speight JG. Thermodynamic models for asphaltene solubility and precipitation. J Pet Sci Eng. 1999 Jan;22(1-3):53–66.
10. Boer RB De, Leerlooyer K, E KS, Laboratorium P, Eigner MRP, Inti S, et al. Precipitation : Theory , Practice , and the Selection of Inhibitors. Soc Pet Eng. 1995;SPE 24987(February):55–61