UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

MODELO FENOMENOLÓGICO Y SIMULACIÓN DE LA DISOLUCIÓN DE LOS ASFALTENOS DEPOSITADOS EN FORMACIÓN USANDO UN SOLVENTE QUÍMICO PURO

Cindy Natalia Isaza Toro

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Minas, Departamento de Procesos y Energía
Medellín, Colombia
2017

MODELO FENOMENOLÓGICO Y SIMULACIÓN DE LA DISOLUCIÓN DE LOS ASFALTENOS DEPOSITADOS EN FORMACIÓN USANDO UN SOLVENTE QUÍMICO PURO

Cindy Natalia Isaza Toro

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:
Magister en Ingeniería de Petróleos

Director (a):
Ph.D., Pedro Nel Benjumea Hernandez
Codirector (a):
Ph.D., Juan Manuel Mejía Cardenas

Grupo de Investigación:
Dinámicas de flujo y transporte en medios porosos
Yacimientos de Hidrocarburos

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Minas, Departamento de Procesos y Energía
Medellín, Colombia
2017

A todos aquellos que me acompañaron
durante este proceso

Agradecimientos

Muchísimas gracias a mi familia por confiar siempre en mí, los amo.

A mis amigos y profesores por hacer más amena mi estancia en la universidad

Muchas gracias a Ivan Mozo por tanta ayuda, sin vos no habría sido posible.

Especiales gracias al profesor Juan Manuel Mejía por guiarme durante todo el desarrollo de la tesis.

Por último, pero no menos importante mis infinitas gracias al profesor Pedro Nel Benjumea por toda la paciencia, los consejos, el tiempo y todos esos cafés. Por ser un excelente profesor y aún mejor persona tiene mi eterna gratitud y cariño.

Resumen

La obstrucción mecánica de los canales de flujo debido a la depositación de asfaltenos generada por disturbios en el equilibrio termodinámico en el yacimiento durante los procesos de producción primaria y procesos EOR es una de las principales causas de pérdida de permeabilidad y, por tanto, de la reducción de producción en yacimientos de hidrocarburos.

Aunque se han publicado varios modelos de precipitación y deposición de asfaltenos en medios porosos, la complejidad de los fenómenos involucrados en la interacción de asfaltenos con tratamientos químicos y su impacto sobre la permeabilidad de la roca ha dado lugar a escasos modelos de remediación. Por este motivo, la selección de tratamientos aún depende principalmente en extensas y costosas pruebas de laboratorio.

El presente estudio propone un modelo matemático de disolución de asfaltenos por inyección de solventes aromáticos considerando los fenómenos de advección y transferencia de masa. Adicionalmente, se considera la removilización de los asfaltenos de la superficie y gargantas de poro y el arrastre debido a efectos hidrodinámicos. El modelo de disolución de asfaltenos propuesto se ajustó con base en información obtenida de pruebas de laboratorio en las que se evaluó las cinéticas de disolución para varias concentraciones de tratamiento. Para evaluar la remediación con solventes se utilizó un simulador Single Well 1D en coordenadas cilíndricas en el cual se acopló un modelo de depositación reportado en literatura con el modelo de disolución propuesto.

El modelo acoplado logró reproducir el comportamiento de los caudales de aceite, gas y agua de un caso real proporcionado por el Grupo Ecopetrol antes, durante y después de la aplicación del tratamiento. El modelo de disolución se ajustó de manera lógica al comportamiento de la presión, porosidad, permeabilidad, saturaciones de las fases, fracciones volumétricas de asfaltenos disueltos, precipitados y depositadas y fracción volumétrica de solvente durante la aplicación del tratamiento en las cercanías del pozo.

Palabras clave: Yacimientos, asfaltenos, daño de formación, remediación, disolución.

Abstract

The mechanical obstruction of flowing channels in reservoir rocks due to the deposition of asphaltenes generated by disturbances in the thermodynamic equilibrium in the deposit during the primary production recovery and the EOR processes is one of the main causes of permeability reduction and therefore of formation damage and well productivity impairment.

Although several models of precipitation and deposition of asphaltenes on porous media have been published, the complexity of the phenomena involved in the interaction of asphaltenes with chemical treatments within the pore spaces and their impact on rock permeability has resulted in scarce remediation models, and so treatment selection still relies mainly on extensive and costly laboratory tests.

This study presents a mathematical model of asphaltenes dissolution by injection of aromatic solvents. The dissolution process is governed by advection and mass transfer phenomena. Furthermore, it considers asphaltene mobilization of both asphaltenes deposited on plugging and nonplugging pathways and adds asphaltenes drag due to hydrodynamic effects.

The proposed model of asphaltenes dissolution was adjusted based on data obtained from laboratory tests in which dissolution kinetics was evaluated for various treatment concentrations. To evaluate remediation, a Single Well 1D simulator in cylindrical coordinates was used in which the deposition model reported in literature was coupled with the proposed dissolution model.

The coupled model was able to reproduce the behavior of the oil, gas and water flows of a real case provided by the Ecopetrol Business Group before, during and after the application of the treatment. The dissolution model is able to logically fit the behavior of pressure, porosity, permeability, phase saturations, volumetric fractions of dissolved, precipitated and deposited asphaltenes and volumetric fraction of solvent during the treatment application near the wellbore.

Keywords: Reservoir, asphaltene, formation damage, remediation, dissolution.

Contenido

1. Marco Teórico 17
1.1. Modelos Físicos de Asfaltenos 19
1.2. Tratamientos Químicos 20
1.3. Diseño de Tratamiento 23
1.4. Estado del Arte 25
2. Planteamiento del Modelo 27
2.1. Modelo Conceptual 27
2.2. Modelo Matemático 29
2.2.1. Ecuaciones Gobernantes 29
2.2.2. Ecuaciones Constitutivas 32
2.2.3. Modelo de transferencia de masa. 33
2.3. Modelo Numérico 35
3. Metodología 41
3.1. Trabajo experimental 41
3.2. Algoritmo de solución 42
3.3. Ajuste y validación del modelo de disolución 44
4. Resultados 47
4.1. Trabajo experimental 47
4.2. Ajuste y Validación del Modelo 49
4.3. Simulaciones 59
4.4. Análisis de Sensibilidad 71
5. Conclusiones y Recomendaciones 72
5.1. Conclusiones 72
5.2. Recomendaciones 73

Lista de Figuras

Figura 1-1 Asfaltenos en el medio poroso 18
Figura 1-2 Daños generados por los asfaltenos en el medio poroso 20
Figura 1-3 Funciones de los componentes de los tratamientos químicos 21
Figura 2-1 Transferencias de masa del componente asfalteno 28
Figura 2-2 Malla 1D radial 35
Figura 4-1 Curva de Calibración de asfaltenos en xileno puro 47
Figura 4-2 Cinética de disolución de asfaltenos en xileno puro 47
Figura 4-3 Cinéticas de disolución de asfaltenos en Heptol 48
Figura 4-4 Tamaño de agregado de asfaltenos en Heptol 50, 60 y 70 48
Figura 4-5 Ajuste de la permeabilidad vs volúmenes porosos inyectados Núcleo A 50
Figura 4-6 Ajuste de la permeabilidad vs volúmenes porosos inyectados Núcleo B 51
Figura 4-7 Ajuste de la permeabilidad vs volúmenes porosos inyectados Núcleo C 51
Figura 4-8 Curva de permeabilidad relativa gas – aceite 54
Figura 4-9 Curva de permeabilidad Relativa agua-aceite 54
Figura 4-10 curva de cantidad de asfaltenos disueltos vs presión 55
Figura 4-11 Cambio K con la concentración de tratamiento 56
Figura 4-12 Concentración de asfaltenos disuelto en el equilibrio vs concentración de solvente 56
Figura 4-13 Ajuste del caudal de producción de aceite con el tiempo 57
Figura 4-14 Ajuste del caudal de producción de agua con el tiempo 58
Figura 4-15 Ajuste del caudal de producción de gas con el tiempo 58
Figura 4-16 Variación de la presión con la distancia 59
Figura 4-17 Variación de la saturación de aceite con la distancia 60
Figura 4-18 Variación de la saturación de gas con la distancia 60
Figura 4-19 Variación de la saturación de agua con la distancia 61
Figura 4-20 Variación de la porosidad con la distancia 61
Figura 4-21 Variación de la permeabilidad absoluta con la distancia 62
Figura 4-22 Variación de la fracción volumétrica de asfaltenos precipitados con la distancia 63
Figura 4-23 Variación de la fracción volumétrica de asfaltenos depositados con la distancia 63
Figura 4-24 Variación de la fracción volumétrica de asfaltenos solubles con la distancia 64
Figura 4-25 Variación de la fracción volumétrica de solvente con la distancia 64
Figura 4-26 Variación de la presión con la distancia post-tratamiento 65
Figura 4-27 Variación de la saturación de aceite con la distancia post-tratamiento 66
Figura 4-28 Variación de la saturación del gas con la distancia post-operación 66
Figura 4-29 Variación de la saturación de agua con la distancia post-operación 67
Figura 4-30 Variación de la porosidad con la distancia post-operación 67
Figura 4-31 Variación de la permeabilidad absoluta con la distancia post-operación 68
Figura 4-32 Variación de la cantidad de asfaltenos precipitados en función de la distancia 68
Figura 4-33 Variación de la fracción volumétrica de los asfaltenos depositados en función de la distancia 69
Figura 4-34 Variación de la fracción volumétrica de asfaltenos disueltos en función de la distancia 69
Figura 4-35 Variación de la fracción volumétrica de solvente en función de la distancia .. 70
Figura 4-36 análisis de sensibilidad K_{mf} 71

Lista de Tablas

Tabla 2-1 Matriz de Fases y Componentes..... 27
Tabla 3-1 Algoritmo de solución del sistema de ecuaciones..... 43
Tabla 3-2 Operaciones simuladas para la validación del modelo..... 45
Tabla 3-3 Condiciones iniciales..... 45
Tabla 4-1 Análisis SARA..... 47
Tabla 4-2 propiedades de los núcleos de prueba..... 49
Tabla 4-3 Información de prueba..... 49
Tabla 4-4 Parámetros del modelo de depositación..... 50
Tabla 4-5 Información del yacimiento..... 51
Tabla 4-6 Parámetros del modelo de disolución..... 52
Tabla 4-7 Densidades de los fluidos a condiciones de yacimiento..... 52
Tabla 4-8 Datos PVT del fluido de yacimiento..... 52
Tabla 4-9 Propiedades del agua de yacimiento..... 53

Lista de Símbolos y Abreviaturas

Símbolos

Símbolo	Término
δ	Parámetro de solubilidad de Hildebrand
$\Delta_l^g H$	Entalpia de vaporización molar
R	Constante universal de los gases
E_D	Interacciones de dispersión
E_p	Interacciones dipolo-dipolo
E_H	Interacciones puentes de hidrógeno
$\phi_{a,\max}$	Fracción volumétrica máxima de asfaltenos soluble
V_a	Volumen molar de los asfaltenos
V_s	Volumen molar de solvente
X	Parámetro de interacción de Flory
ϕ_s	Fracción volumétrica del solvente
δ_a	Parámetro de solubilidad del asfalteno
δ_s	Parámetro de solubilidad del solvente
ε_j	Fracción volumétrica con respecto al bulk de la fase j
ρ_j	Densidad de la fase j
ρ_a	Densidad del asfalteno
x_{ij}	Fracción másica de i en j
u_j	Flux de la fase j
J	Flux de difusión/dispersión
$\dot{q}_{\mathrm{i,j}}$	Fuentes y sumideros
$\dot{m}_{i,j_1-j_2}$	Transferencia de masa del componente i de la fase 1 a la fase 2
$\dot{m}_A'''$	Modelo de doble sitio
ϕ	Porosidad
S_j	Saturación de la fase j
P_{cow}	Presión capilar aceite/agua
P_{cvo}	Presión capilar aceite/gas
P_j	Presión fase j
C_i	Concentración másica del componente i
C^{equi}	Concentración de i en el equilibrio
C^{act}	Concentración actual de i
K_{mt}	Constante del modelo de transf. de masa
K	Permeabilidad absoluta

Símbolo	Término
K_{rj}	Permeabilidad relativa de la fase j
$\nabla \cdot \Phi$	Gradiente de potencial
g	Gravedad
z_o	Distancia de referencia
z	Distancia ascendente medida desde un punto de referencia
P	Presión
P_y	Presión de yacimiento
P_b	Presión de burbuja
T_y	Temperatura de yacimiento
μ_j	Viscosidad de la fase j
S_j	Saturación de la fase j
E_A	Fracción volumétrica de asfaltenos depositados en la roca
C_A	Fracción volumétrica de asfaltenos precipitados
v_l	Velocidad intersticial
$v_{cr,l}$	Velocidad intersticial crítica
α	Parámetro de depositación en superficie rocosa
β	Parámetro de depositación en gargantas de poro
γ	Parámetro de arrastre
V_j	Volumen de la fase j
V_{br}	Volumen *Bulk*
R_s	Gas disuelto en aceite
R_v	aceite disuelto en el gas libre
r_w	Radio del pozo
r_e	Radio externo o radio de drenaje
ρ_m	Densidad de la matriz
C_p	Compresibilidad de la roca
$C_{\bar{a}}$	Fracción volumétrica de asfaltenos precipitados
G	Factor geométrico
G_w	Factor de forma para un arreglo
P_r	Presión en el bloque del pozo
P_{wf}	presión de fondo de pozo
h	Espesor de la formación productora
P^o	presión de referencia
B_w^o	factor volumétrico del agua a P^o a T_y
μ_w^o	viscosidad del agua a P^o a T_y
C_w	compresibilidad del agua
C_μ	cambio fraccional de la viscosidad con respecto a la presión
D_a	fracción volumétrica de asfaltenos disueltos
C_s	fracción volumétrica de solvente

N_p	volumen de petróleo producido

Subíndices

Subídice	Término
i	Componente i
j	Fase j
$\overline{a}$	Componente asfalteno
$\overline{o}$	Componente CDA
$\overline{g}$	Componente gas
$\overline{w}$	Componente salmuera
$\overline{s}$	Componente solvente
o	Fase oleica
v	Fase volátil
p	Fase precipitada
dp	Fase depositada
w	Fase acuosa
m	Fase matriz
cy	Condiciones yacimiento
ce	Condiciones estandar
n	Tiempo n
$n+1$	Tiempo n+1
r	Número de bloque

Superíndices

Superindice	Término
Equi	Equilibrio
Act	Actual

Abreviaturas

Abreviatura	Término
SARA	Saturados, Aromáticos, Resinas, Asfaltenos
CDA	Crudo Desasfaltado
PVT	Presión/Volumen/Temperatura
BETX	Benceno/Tolueno/Xileno
HSE	Health, Safety & Enviromental
DAO	De-asphalted Oil
CII	Índice de Inestabilidad Coloida
LGO	Light gasoline oil
VPI	Volúmenes porosos inyectados
Heptol	Relación nheptano/Tolueno
Phi	porosidad
BY	Barril yacimiento
BE	Barril estandar
PCE	Pie cúbico estandar
PCY	Pie cúbico yacimiento

Introducción

La optimización de la operación de remediación del daño de formación por depositación de asfaltenos, maximizando el recobro de hidrocarburos y minimizando el impacto ambiental requiere mayor entendimiento de los fenómenos asociados que permitan modelar y simular el proceso. Sin embargo, la alta complejidad de estos fenómenos ha derivado en escases de modelos.

Es necesario desarrollar modelos de disolución de asfaltenos que permitan comprender mejor la interacción de los tratamientos con los fluidos en el medio poroso y seleccionar tratamientos que sean efectivos y eficientes. El esfuerzo investigativo que se propone está orientada a la generación y simulación de un modelo de disolución de asfaltenos cuando se inyectan solventes químicos puros.

La metodología implementada incluye un marco teórico centrado en la identificación de los tratamientos químicos usados para remediación de asfaltenos, pruebas de laboratorio empleadas para el diseño y selección de los tratamientos y la revisión el estado del arte de modelos de remediación.

Seguidamente se plantea el modelo conceptual aplicando un modelo de transferencia de masa para simular la disolución de los asfaltenos y el posterior desarrollo del modelo matemático y numérico usando diferencias finitas como método de discretización.

Por último, se realizó la programación y ajuste del modelo en el lenguaje de programación Fortran. La validación se realizó usando datos de campo proporcionados por el Grupo Ecopetrol ajustando datos de caudal de aceite, gas y agua antes, durante y después de aplicado el tratamiento.

Hipótesis y objetivos

Es posible obtener un modelo matemático de la disolución de los asfaltenos que simule los fenómenos advectivos y de transferencia de masa asociados con la inyección de solventes químicos puros en el medio poroso.

Objetivos

Objetivo General

Desarrollar un modelo de disolución de asfaltenos que permita simular los fenómenos involucrados con las interacciones de los tratamientos químicos con los fluidos en el medio poroso cuando se inyecta un solvente químico puro en el medio poroso.

Objetivos Específicos

1. Construir un modelo conceptual del proceso de disolución de asfaltenos a partir de la identificación de los fenómenos más relevantes que lo gobiernan.
2. Desarrollar un modelo matemático que permita modelar y simular la fenomenología de la interacción del solvente químico puro en contacto con los asfaltenos, los fluidos y el medio poroso.
3. Realizar pruebas de ajuste del modelo y análisis de sensibilidad de los parámetros del modelo de disolución.

1. Marco Teórico

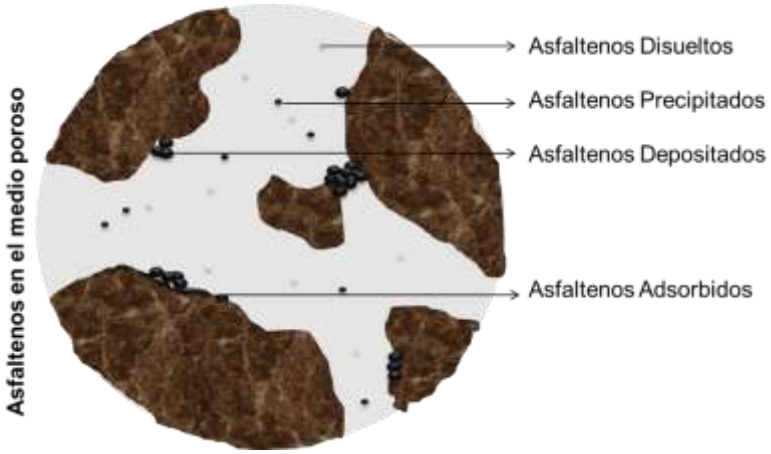
Los asfaltenos son definidos en función de su solubilidad como la fracción más pesada del crudo, insoluble en alcanos ligeros como el n-heptano o n-Pentano pero solubles en componentes aromáticos como el Benceno, Tolueno, o Xileno (Pacheco & Mansoori, 1997; Pereira et al., 2011). Consisten primordialmente de anillos aromáticos y minoritariamente de componentes como azufre, oxígeno y nitrógeno, y varios metales pesados como el vanadio y el níquel (Al-taq, Abou Zeid, Al-haji, & Saleem, 2013).

Al comienzo de la vida productiva del pozo el fluido se encuentran equilibrio termodinámico. Al iniciar la producción del hidrocarburos este equilibrio es roto principalmente por reducción de la presión, cambios composicionales en el fluido por inyección de fluidos inmiscibles durante procesos EOR, estimulaciones, entre otras operaciones de campo y en menor medida por cambios en la temperatura (Frost, Daussin, & Domelen, 2008; Newberry & Barker, 2000; Pacheco & Mansoori, 1997; Trbovich & King, 2013).

Una vez desestabilizados los asfaltenos se precipitan, floculan, depositan y adsorben (Civan, 2007; Sanada & Miyagawa, 2006) en el yacimiento, equipo de fondo de pozo, líneas de flujo y facilidades de superficie (Abdallah et al., 2010; Ijogbemeye & Ebhodaghe, 2011; Louis Minssieux, 2001). La **Figura 1-1** muestra los diferentes estados en los que se puede encontrar los asfaltenos en yacimiento. Además, puede estabilizar las emulsiones agua en aceite (Lightford et al., 2008; Murtaza et al., 2013). Sin embargo, son escasos los modelos de remediación de asfaltenos.

Un crudo que contenga asfaltenos no necesariamente genera problemas de asfaltenos. Crudos livianos o medianos que contienen pequeñas cantidades de asfaltenos tienen más problemas que crudos pesados con altas concentraciones de asfaltenos (Civan, 2007).

Figura 1-1 Asfaltenos en el medio poroso



El índice de inestabilidad coloidal (CII) alimentado del análisis SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas, Asfaltenos) se usa para evaluar la probabilidad de depositación de asfaltenos (Alian, Singh, Saidu, Ismail, & Anwar, 2013). Crudos con $CII \geq 0.9$ presentan problemas de depositación (Newberry & Barker, 2000).

$$CII = \frac{\%Saturados + \%Asfaltenos}{\%\mathrm{Resinas} + \%Aromáticos} \tag{1.1}$$

Yacimientos donde se identifique problemas por de asfaltenos seguirán teniéndolos a lo largo de toda su vida productiva. Diferentes métodos son aplicados para mitigar y reparar dicho daño. A continuación, se listan los métodos más comunes (Frost et al., 2008; Mansoori, G, 2010)

- Alteración del esquema de producción (Lightford et al., 2008; Pacheco & Mansoori, 1997). Consiste en el control de la presión y la eliminación de fluidos incompatible. Implicaciones económicas hacen inviable la aplicación de este método.
- Campos de fuerza externos. Fuerzas electroestáticas, electrodinámicas, campos magnéticos, ultrasonidos, microondas. Solo se pueden aplicar en equipo de superficie.
- Tratamientos mecánicos. Raspado manual, *pigging*, vibraciones mecánicas, etc.
- Tratamientos térmicos. Inyección de fluidos calientes.

- Métodos biológicos. Incluye aplicaciones *In-Situ* de microorganismos y bacterias.
- Nanopartículas. Se utilizan para inhibir y remediar la floculación de los asfaltenos. Pueden ser nanopartículas de alúmina, sílica, zeolitas, entre otros (Franco, Nassar, Ruiz, Pereira-Almao, & Cortés, 2013).
- Tratamientos químicos. Son los tratamientos más usados en yacimiento. Se componen principalmente de solventes aromáticos tipo BETX (Benceno, Tolueno, Xileno) con adición de cosolventes.

1.1. Modelos Físicos de Asfaltenos

Aún no se conoce con certeza el estado de los asfaltenos en el crudo. Diferentes propuestas de modelos han sido presentadas.

El primero fue el modelo de solución real (Khanifar, Demiral, & Darman, 2011) que asume que los asfaltenos se encuentran totalmente disueltos en el crudo. Posteriormente, se propuso el modelo coloidal (Khanifar et al., 2011; Pacheco & Mansoori, 1997) que considera los asfaltenos en yacimiento parcialmente disueltos y parcialmente dispersos en forma de coloide suspendido en el crudo estabilizados por moléculas de resinas.

Otros modelos más complejos son el modelo Yen Mullins (Mullins et al., 2012) y el modelo supramolecular (Gray, Tykwinski, Stryker, & Tan, 2011), los cuales son usados principalmente para el modelamiento molecular de los asfaltenos.

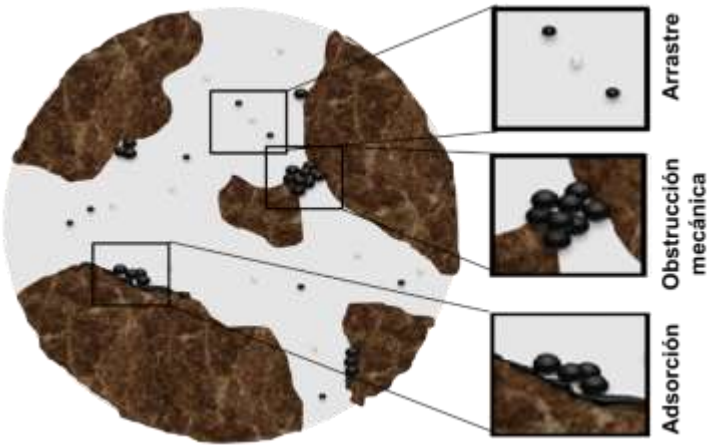
El modelo Yen Mullins propone la estructura molecular tipo isla como la arquitectura predominante en los asfaltenos con un peso molecular de aproximadamente 750 g / mol. Al aumentar la concentración de asfaltenos las moléculas forman nanoagregados con un número de agregación menor que 10. A concentraciones mayores, los nanoagregados forman *Clusters* nuevamente con números de agregación pequeños.

El Modelo supramolecular propone un paradigma alternativo basado en el ensamblaje supramolecular de moléculas, combinando enlaces cooperativos asociados a interacciones

ácido-base tipo Brønsted, enlaces de hidrógeno, compuestos de coordinación de metales e interacciones entre grupos alquílicos y cicloalquílicos para formar conjuntos hidrófobos.

La **Figura 1-2** está basada en el modelo coloidal y muestra los daños generados por la presencia de asfaltenos en el yacimiento. En primer lugar, el arrastre de los asfaltenos precipitados produce un aumento de la viscosidad del fluido, una vez depositados la viscosidad disminuye. Sin embargo, es poco el conocimiento que se tiene sobre la incidencia de los cambios de viscosidad en el aumento o reducción de la capacidad de flujo. El mayor daño se atribuye a la depositación de asfaltenos en la superficie y gargantas del poro, la cual genera la obstrucción mecánica de los canales de flujo y reduce la permeabilidad absoluta de la roca. Por otra parte, la adsorción de los asfaltenos en los sitios activos de la superficie rocosa es la principal causa de la humectabilidad mixta o humectabilidad al aceite en el yacimiento lo cual aumenta la velocidad de redepositación de los asfaltenos. (Lightford et al., 2008)

Figura 1-2 Daños generados por los asfaltenos en el medio poroso



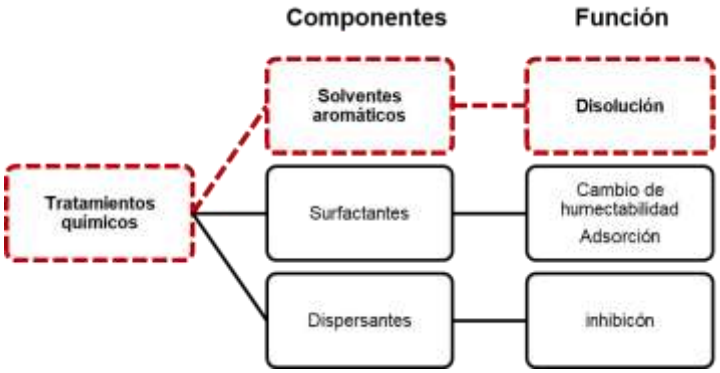
1.2. Tratamientos Químicos

Una serie de tratamientos químicos alternativos han sido desarrollados con el objetivo de mitigar las restricciones de manejo operacional y HSE (Healthy, Security & Environmental) de los tratamientos químicos tipo BETX (Benceno, Tolueno, Xileno) tradicionalmente usados en la industria petrolera. En literatura se encuentran principalmente propuestas de

solventes emulsificados con ácidos (Fatah & Nasr El Din, 2008), crudos desasfaltados (DAO) (Alkafeef, Al-medhadi, & Al-shammari, 2003; Jamaluddin, Nazarko, Sills, & Fuhr, 1996; Pereira et al., 2011) y sistemas de solventes emulsificados en agua (emulsiones solvente/agua) (Frost et al., 2008; Lightford et al., 2008; Salgaonkar & Danait, 2012). Otros disolventes de asfaltenos usados son la nafta aromática, diesel y el LGO, (Misra, Abdallah, Nuimi, & Dhabi, 2013; Rashed, et al., 2012). Sin embargo, los químicos aromáticos tipo BETX siguen siendo los más usados para prevenir y remediar el daño de formación por depositación de asfaltenos por su alta capacidad de disolución (Samuelson & Schlumberger, 1992).

Aunque los solventes aromáticos tienen buena solvencia de asfaltenos, en su estado puro no tienen la capacidad de inhibir su floculación ni de adsorberse sobre los asfaltenos adsorbidos en la roca yacimiento, por lo que su durabilidad es de pocos días/semanas (Lightford et al., 2008). Para mitigar estas falencias se agregan otros químicos comúnmente denominados cosolventes (Abdallah et al., 2010; Frost et al., 2008; L Minssieux, 1998). Los cosolventes disminuyen la eficiencia del solvente pero mejoran sus cualidades HSE, aumentan la duración del tratamiento y cambian la humectabilidad del medio (Trbovich & King, 2013) (Louis Minssieux, 2001; Samuelson & Schlumberger, 1992) y por tanto disminuyen la periodicidad de aplicación del tratamiento. La **Figura 1-3** muestran los componentes de los tratamientos químicos y las funciones que cumplen.

Figura 1-3 Funciones de los componentes de los tratamientos químicos



Los cosolventes son de dos tipos:

1. Dispersantes. Rodean las moléculas de asfaltenos formando un coloide estérico similar al de la resina natural. Su función principal es mantener estabilizados los coloides de asfáltenos actuando como agente peptizante (Pacheco & Mansoori, 1997), inhibiendo la floculación y posterior depositación. (Mansoori, G, 2010; Pereira et al., 2011).

2. Surfactantes. Se adsorben sobre los asfaltenos adsorbidos en la roca y cambian la humectabilidad de la roca yacimiento de humectable al aceite a humectable al agua (Franco et al., 2013). Formaciones con asfaltenos adsorbidos son más propensas a la redepositación de los asfaltenos (Frost et al., 2008; Groffe, Volle, & Ziada, 1995; Lightford et al., 2008; Salgaonkar & Danait, 2012)

La selección de los componentes de mezcla adecuados se hace con base en sus parámetros de solubilidad. (Frost et al., 2008; Louis Minssieux, 2001; Samuelson & Schlumberger, 1992). Los parámetros más usados para los asfaltenos son:

- *Parámetro de solubilidad de Hildebrand.* Es la energía necesaria para superar la energía cohesiva del líquido. Depende de la energía de vaporización molar del líquido como se muestra en la ecuación (1.2).
  Es un solo valor que abarca todas las interacciones de disolventes.

$$\delta = \left[\left(\Delta_l^g H - RT \right) / V \right]^{1/2} \tag{1.2}$$

Donde δ es el parámetro de solubilidad de Hildebrand, $\Delta_l^g H$ es la entalpia de vaporización molar, V es el volumen molar, R es la constante universal de los gases y T es la temperatura.

- Parámetro de solubilidad de Hansen. Incluye los tres principales tipos de interacciones entre los solventes que se pueden presentar en un medio complejo como los asfaltenos Ecuación (1.3).

$$E = E_D + E_P + E_H \tag{1.3}$$

Donde E_D son las interacciones de dispersión, E_p las interacciones dipolo-dipolo y E_H las interacciones puentes de hidrógeno.

- Modelo de Flory Huggins. Calcula la fracción volumétrica de asfaltenos solubles $\phi_{a,\max}$ de las propiedades de un componente puro (Andersen & Speight, 1999; Hirschberg, deJong, Schipper, & Meijer, 1984; Pacheco & Mansoori, 1997).

$$\ln \phi_{a,\max} = \left(V_a / V_s - 1\right)\left(\phi_s - X\phi_s^2\right) \tag{1.4}$$

Donde $\phi_{a,\max}$ es la fracción volumétrica máxima de asfaltenos soluble, V_a y V_s son el volumen molar de los asfaltenos y el solvente, respectivamente, X es el parámetro de interacción de Flory y ϕ_s es la fracción volumétrica del solvente.

El parámetro de interacción de Flory X puede ser estimado por:

$$X = V_a / RT\left(\delta_a - \delta_a\right)^2 \tag{1.5}$$

Donde δ_a y δ_s son los parámetros de solubilidad del asfalteno y el solvente, respectivamente.

1.3. Diseño de Tratamiento

No existe un tratamiento universal para el daño por asfaltenos. El diseño del tratamiento depende del lugar de depositación, del asfalteno, los fluidos del yacimiento, las condiciones de presión y temperatura del yacimiento, condiciones de superficie y en menor medida de las propiedades de la roca. (Murtaza et al., 2013). Por tanto, los tratamientos deben ser diseñados para cada caso específico.

El primer paso es obtener una muestra representativa de asfaltenos tiendo en cuenta que los asfaltenos difieren entre sí (Abdallah et al., 2010; Lightford et al., 2008) dependiendo del punto y las condiciones de extracción de los mismos:

1. Laboratorio. Se extraen siguiendo el protocolo ASTM D2007-80 para separar los asfaltenos del crudo muerto (Al-taq et al., 2013; Murtaza et al., 2013). La composición de los asfaltenos separados con n-Pentano es diferente a los asfaltenos separados con n-heptano (Civan, 2007). Se recomienda el uso de n-heptano para obtener los asfaltenos pues cadenas más pequeñas de n- alcanos precipitan las resinas junto con los asfaltenos y a temperatura ambiente es probable que también se precipiten parafinas (Khanifar et al., 2011).
2. Muestras de pozo o facilidades de superficie. Normalmente no son solo asfalténicos, sino también de otros depósitos orgánicos y agua.(Lightford et al., 2008).

Luego, se procede a realizar pruebas de laboratorio para estimar la efectividad del tratamiento en la muestra de asfalteno obtenida. De la revisión bibliográfica se identificaron tres tipos de métodos con pequeñas variaciones que se ajustan al objetivo de la prueba.

- Método gravimétrico: Usa filtros para determinar el cambio en la cantidad de asfaltenos antes y después de aplicado el tratamiento. (Al-taq et al., 2013; Louis Minssieux, 2001; Murtaza et al., 2013)
- Espectrofotometría (Pereira et al., 2011). Mide el cambio de concentración de asfaltenos en el tratamiento usando datos de transmitancia/dispersión de luz medidos con espectrofotómetros.
- Pruebas de Flujo (Becker, Thomas, Doddridge, & McDougall, 1992). Miden el cambio en la permeabilidad antes y después de aplicado el tratamiento.

La eficiencia de los tratamientos se evalúa de acuerdo con su capacidad de disolución, concentración de tratamiento, habilidad para restaurar la humectabilidad y durabilidad. Para esto se obtienen gráficos de solubilidad de los asfaltenos (wt%) vs concentración de tratamiento, solubilidad de los asfaltenos (wt%) vs tiempo de remojo (Abdallah et al., 2010; Houchin & Hudson, 1986) y curvas de permeabilidad relativa. Las pruebas se repiten para diferentes tratamientos y se selecciona el que muestre la mejor relación eficiencia/costo.

Por último, se debe identificar el método de colocación del tratamiento en yacimiento. Generalmente se llevan a fondo de pozo usando *coiled tubing* o equipo de *workover* forzando baches líquidos unos pocos pies adentro de los pozos productores (Murtaza et al., 2013; Sanada & Miyagawa, 2006). Los tratamientos deben ser aplicados periódicamente (Ijogbemeye & Ebhodaghe, 2011; Newberry & Barker, 2000)

1.4. Estado del Arte

Como se anotó en secciones anteriores, los modelos de remediación de asfaltenos son escasos en la literatura especializada. Dos propuestas de modelos fueron identificadas.

Binshan, et al (Binshan, Zhian, Zenggui, & Guangzhong, 2001) presentan un modelo de remoción de depósitos de asfaltenos en función de la difusión de los asfaltenos en el medio, 2D monofásico, que supone que los asfaltenos depositados son inmóviles y de forma y tamaño uniformes. Además, el modelo considera distribuciones de permeabilidad y porosidad heterogéneas.

Darabi et al (Darabi & Sepehrnoori, 2015) presentan una propuesta de modelo de remediación de asfaltenos en las cercanías del pozo cuya disolución es generada por inyección de dispersantes. La propuesta incluye un simulador composicional no isotérmico considerando cambios en la humectabilidad, porosidad y permeabilidad. Modela la precipitación con un modelo de sólidos y la floculación como una reacción química reversible. Tiene en cuenta la adsorción, el arrastre y el taponamiento de gargantas de poro como los principales mecanismos de depositación. El modelo asume que los dispersantes disuelven los asfaltenos floculados y depositados y los transforma a su estado coloidal en dos etapas: 1). Dispersante adsorbido en la superficie de las partículas de asfalteno. 2). Interacción dispersante adsorbido/asfaltenos es dominante. En este modelo la remediación es modelada

Esta tesis propone un modelo de disolución de asfaltenos por inyección de solventes químicos que tiene en cuenta los fenómenos dispersivos y de transferencia de masa asociados a la interacción de los asfaltenos disueltos, precipitados y depositados con

solventes químicos puros. EL modelo es ajustado con información de cinéticas de disolución obtenidas a partir de pruebas de laboratorio en un simulador *single well* 1D en coordenadas cilíndricas. En el modelo computacional se programó tanto un modelo de depositación (Solaimany-Nazar & Zonnouri, 2011) validado con información de literatura (S. Wang, 2000) como el modelo de disolución validado con datos de campo proporcionados por el Grupo Ecopetrol. La eficiencia del tratamiento se evalúa midiendo el cambio en las curvas de permeabilidad y la porosidad antes y después de la aplicación del tratamiento.

2. Planteamiento del Modelo

Debido a la escases de modelos de disolución de asfaltenos se propuso un modelo que tiene en cuenta diferentes fenómenos involucrados en el proceso. A continuación, se muestra el modelo planteado.

2.1. Modelo Conceptual

Para facilitar el análisis, el sistema bajo estudio se divide en fases y componentes especificado en la Tabla 2-1. Se determinó en cuales fases se puede encontrar cada uno de los componentes. A los componentes crudo, gas y salmuera presentes en el modelo *Black Oil* tradicional se les agregaron los componentes asfalteno y solvente. Además, se dividió el componente crudo en los componentes asfalteno y crudo desasfaltado (CDA). En este contexto, el CDA se define como el componente que contiene todos los constituyentes químicos del crudo, excepto los asfaltenos. El componente asfaltenos se divide en tres fases coexistentes: oleica, precipitada y depositada.

Componentes \ **Fases**		**Oleica (o)**	**Volátil (v)**	**Acuosa (w)**	**Precipitada (p)**	**Depositada (dp)**
Crudo	**Asfalteno** $\bar{a}$	X			X	X
	CDA* $\bar{o}$	X	X			
Gas $\bar{g}$		X	X			
Solvente $\bar{s}$		X				
Salmuera $\bar{w}$				X		

Tabla 2-1 Matriz de Fases y Componentes

Durante el proceso de disolución ocurren fenómenos advectivos (Sheng, 2011), debido al flujo de fluidos en el medio porosos, fenómenos de transferencia de masa (Y. Wang, Abrahamsson, Lindfors, & Brasseur, 2012) por el intercambio de masa del componente

asfalteno de una fase a otra durante la disolución y fenómenos dispersivo/difusivo (Houchin & Hudson, 1986; Liu et al., 2012).

Figura 2-1 Transferencias de masa del componente asfalteno

La Figura 2-1 muestra las transferencias de masa para el componente asfalteno. Inicialmente los asfaltenos se encuentran estables disueltos en la fase oleica, un desequilibrio en el estado termodinámico del sistema genera su precipitación. Los asfaltenos precipitados permanecen en el seno del crudo, posteriormente, se floculan y depositan en el medio poroso. Los asfaltenos también se pueden adsorber en la roca desde la fase oleica o por un proceso de añejamiento de los asfaltenos depositados. Al inyectar solventes aromáticos los asfaltenos comienzan un proceso de disolución. Los asfaltenos depositados y precipitados pasan a formar parte de la fase oleica.

El modelo supone:

- Solvente solo interactúa con la fase oleica.
- Desprecia el efecto difusivo/dispersivo.
- Equilibrio entre las fases móviles de los asfaltenos (oleica y precipitada)
- La ley de Darcy es válida para estimar la velocidad de los fluidos
- Los asfaltenos precipitados se mueven a la misma velocidad que la fase oleica $\mathbf{u}_p = \mathbf{u}_o$
- Equilibrio termodinámico del componente gas en las fases oleica y volátil
- Equilibrio termodinámico del componente crudo en las fases oleica y volátil

- La densidad de los asfaltenos precipitados es igual a la densidad de los asfaltenos depositados
- No tiene en cuenta los asfaltenos adsorbidos en la roca.
- No adsorción del solvente sobre la roca.

2.2. Modelo Matemático

El modelo matemático genera un sistema de ecuaciones diferenciales parciales no-lineales e incluye las ecuaciones constitutivas que hacen consistente el modelo.

2.2.1. Ecuaciones Gobernantes

De acuerdo con el modelo conceptual previamente explicado, se debe plantear una ecuación de conservación de masa por cada uno de los componentes. La ecuación de balance de masa del componente i en la fase j está dada por la ecuación (2.1) (Civan, 2007)

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_j \rho_j x_{\bar{i}j}) + \nabla \cdot (\rho_j x_{\bar{i}j} u_j) + \rho_j x_{\bar{i}j} \dot{q}_{\bar{i}j} = \dot{m}_{\bar{i},j-j_1} \qquad (2.1)$$

Donde, el subíndice $\bar{i}$ denota el componente y j denota la fase, ε_j es la fracción volumétrica de la fase j en el medio poroso, ρ_j la densidad, x_{ij} la fracción másica del componente i en la fase j, u_j el *flux* del fluido, $\dot{q}_{\mathrm{i,j}}$ el término de fuentes y sumideros que en la simulación de yacimientos es el pozo, $\dot{m}_{i,j_1-j_2}$ las transferencia de masa del componente $\bar{i}$ de la fase j_1 a la fase j_2. A partir de la ecuación (2.1) se plantea el balance de masa para cada uno de los componentes presentados en la Tabla 2-2.

Componente crudo desasfaltado.

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\rho_o \varepsilon_o x_{\bar{o}o} + \rho_v \varepsilon_v x_{\bar{o}v}\right) + \vec{\nabla}\cdot\left(\rho_o x_{\bar{o}o} u_o + \rho_v x_{\bar{o}v} u_v\right) + \rho_o x_{\bar{o}o}\dot{q}_{\bar{o}o} + \rho_v x_{\bar{o}v}\dot{q}_{\bar{o}v} = 0 \qquad (2.2)$$

Donde $x_{\bar{o}o}$ y $x_{\bar{o}v}$ son las fracciones másicas de crudo en la fase oleica y en la fase volátil, respectivamente.

Componente gas.

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\rho_o \varepsilon_o x_{\bar{g}o} + \rho_v \varepsilon_v x_{\bar{g}v}\right) + \vec{\nabla}\cdot\left(\rho_o x_{\bar{g}o} u_o + \rho_v x_{\bar{g}v} u_v\right) + \rho_o x_{\bar{g}o} q_o + \rho_v x_{\bar{g}v} q_v = 0 \qquad (2.3)$$

Donde $x_{\bar{g}o}$ y $x_{\bar{g}v}$ son las fracciones másicas de gas en la fase oleica y en la fase volátil, respectivamente.

Componente salmuera.

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\rho_w \varepsilon_w x_{\bar{w}w}\right) + \vec{\nabla}\cdot\left(\rho_w x_{\bar{w}w} u_w\right) + \rho_w x_{\bar{w}w} q_w = 0 \qquad (2.4)$$

Donde $x_{\bar{w}w}$ es la fracción másica de salmuera en la fase acuosa.

Componente asfalteno en la fase oleica. La ecuación (2.5) presenta el balance de los asfaltenos móviles asumiendo equilibrio termodinámico entre el asfalteno soluble y el asfalteno precipitado en la fase oleica.

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\rho_a \varepsilon_o C_{\bar{a}} + \rho_o \varepsilon_o x_{\bar{a}o}\right) + \vec{\nabla}\cdot\left(\rho_o \mathbf{u_o} x_{\bar{a}p} + \rho_o \mathbf{u_o} x_{\bar{a}o}\right) + \rho_o x_{\bar{a}p} q_o + \rho_o x_{\bar{a}o} q_o = \dot{m}'''_{\bar{a},o-dp} + \dot{m}'''_A \qquad (2.5)$$

Donde $x_{\bar{a}p}$ es fracción másica de asfaltenos precipitados en la fase oleica, $x_{\bar{a}o}$ es fracción másica de asfaltenos estables, $C_{\bar{a}}$ es la fracción volumétrica de asfaltenos precipitados, $\dot{m}'''_{\bar{a},o-dp}$ es la transferencia de masa de asfaltenos de la fase oleica a la fase depositada, $\dot{m}'''_{A}$ tiene en cuenta los términos de arrastre, depositación en superficie de poro y depositación en gargantas de poro de los asfaltenos.

Componente asfalteno depositado. Considera los asfaltenos que se depositan sobre la superficie de la roca.

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\rho_a E_a\right) = \dot{m}'''_{\bar{a},dp-o} + \dot{m}'''_{A'} \tag{2.6}$$

Donde $E_{\bar{a}}$ es la fracción volumétrica de asfaltenos depositados.

Componente Solvente

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\rho_o \varepsilon_o x_{\bar{s}o}\right) + \nabla \cdot \left(\rho_o x_{\bar{s}o} u_o\right) + \rho_o x_{\bar{s}o} \dot{q}_{\bar{s}\,o} = 0 \tag{2.7}$$

Donde $x_{\bar{s}o}$ es la fracción másica de solvente en la fase oleica.

El sistema de ecuaciones formado por las ecuaciones (2.2) a (2.7) describen matemáticamente el modelo conceptual planteado.

2.2.2. Ecuaciones Constitutivas

El sistema de ecuaciones mostrado requiere de las siguientes ecuaciones para obtener un sistema consistente.

$$P_{cow} = P_o - P_w \tag{2.8}$$

$$P_{cvo} = P_v - P_o \tag{2.9}$$

$$\sum_{i=1}^{Np} x_{ij} = 1 \tag{2.10}$$

$$\sum \varepsilon_j = 1 \tag{2.11}$$

Donde P_{cow} y P_{cvo} son las presiones capilares (Sheng, 2011) entre las interfaces aceite/agua y aceite/gas, respectivamente.

El *velocidad volumétrica* u_j se modela de manera tradicional usando la ley de Darcy (Sheng, 2011) que describe las tasas de flujo volumétrico del fluido a condiciones estándar entre bloques vecinos.

$$u_j = -\frac{k_{rj}}{\mu_j}\mathbf{K}\left(\nabla \cdot \Phi_j\right) \tag{2.12}$$

Donde K es la permeabilidad absoluta, $\nabla \cdot \Phi$ es el gradiente de potencial, K_{rj} es la permeabilidad relativa y μ_j la viscosidad.

$$\Phi = \int_{p_o}^{p} \frac{dp}{\rho} + g\left(z - z_o\right) \tag{2.13}$$

Donde el primer término es el potencial dependiente del contenido de fluido o el negativo del del “estres efectivo” debido a la interacción de los fluidos con la superficie del poro, g es la aceleración de la gravedad, $g\left(z - z_o\right)$ es el potencial del fluido debido a la gravedad, z es la distancia ascendente medida desde un punto de referencia a z_o

La fracción volumétrica de la fase j en el medio poroso es descrita por la ecuación (2.14).

$$\varepsilon_j = \phi S_j \tag{2.14}$$

Donde S_j es la saturación o fracción volumétrica de la fase j en el espacio poroso y ϕ es la porosidad de la roca.

2.2.3. Modelo de transferencia de masa.

Modelo cinético de disolución (Y. Wang et al., 2012). El modelo de Noyes & Whitney (Ecuación (2.15)) es usado para describir el proceso de disolución de los asfaltenos.

$$\dot{m}'''_{i,j_1-j_2} = K_{mt} \cdot (X^{\max}_{\bar{a}o} - X^{act}_{\bar{a}o}) \tag{2.15}$$

Donde $\dot{m}'''_{i,j_1-j_2}$ es la transferencia de componente i de la fase j_1 a la fase j_2 , K_{mt} es la constante del modelo de transferencia de masa, C^{equi} y C^{act} son las concentraciones del componente i en el equilibrio y actual, respectivamente. Estos valores son obtenidos de forma experimental. $X^{act}_{\bar{a}o}$ es la fracción másica de asfáltenos disueltos en la fase oleica dada a un tiempo determinado a cierta concentración de tratamiento y $X^{\max}_{\bar{a}o}$ es la cantidad máxima que puede disolverse en el crudo a una concentración dada de tratamiento.

La fracción volumétrica de asfaltenos depositados en la roca $\dot{m}'''_A$ (Solaimany-Nazar & Zonnouri, 2011) descrita por la ecuación (2.16) tienen en cuenta los asfaltenos depositados en superficie rocosa, en las gargantas de poro y los arrastrados cuando la velocidad es superior a la velocidad intersticial crítica.

$$\dot{m}'''_A = \alpha C_{\bar{a}} S_o \phi - \beta E_{\bar{a}} \left(\nu_l - \nu_{cr,l} \right) + \gamma \mathbf{u}_l S_o C_{\bar{a}} \tag{2.16}$$

Donde $E_{\bar{a}}$ es la fracción volumétrica de asfaltenos depositados en la roca, $C_{\bar{a}}$ es la fracción volumétrica de asfaltenos precipitados, ϕ es la porosidad de la roca, v_l y $v_{cr,l}$ son la velocidad intersticial del aceite y su valor crítico, respectivamente, y $\mathbf{u}_l$ es la velocidad superficial,. α es el parámetro de depositación en la superficie rocosa, β es el parámetro de depositación en gargantas de poro y γ es el parámetro de arrastre.

Las transferencias inversas están dadas por las ecuaciones (2.17) y (2.18) y son el negativo de la transferencia de masa de asfaltenos de la fase oleica a la precipitada y de la fracción volumétrica de asfaltenos depositados.

$$\dot{m}'''_{A'} = -\dot{m}'''_{A} \tag{2.17}$$

$$\dot{m}'''_{\bar{a},dp-o} = -\dot{m}'''_{\bar{a},o-dp} \tag{2.18}$$

Modelamiento de la remediación (S. Wang, 2000)

La porosidad local instantánea ϕ durante la depositación es igual a la diferencia entre la porosidad inicial y la fracción del poro ocupada por los depósitos de asfaltenos (Ecuación (2.19))

La reducción de la permeabilidad como función de la porosidad se modela usando la ecuación (2.20)

$$\phi = \phi_o - E_a \tag{2.19}$$

$$\mathbf{K} = \mathbf{K}_o \left(\frac{\phi}{\phi_o} \right)^3 \tag{2.20}$$

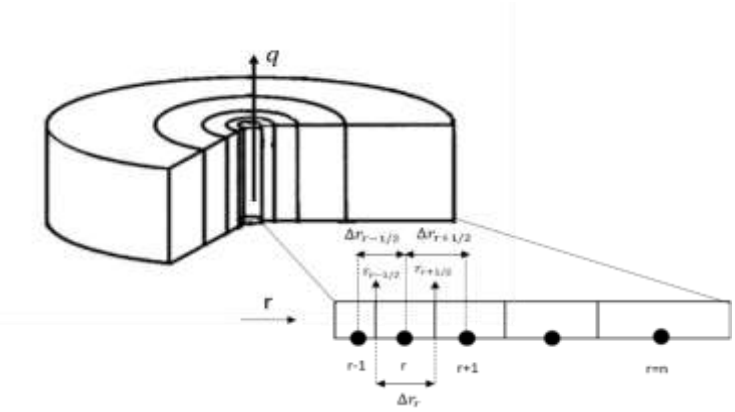
Donde K_o y ϕ_o son la permeabilidad y la porosidad inicial, respectivamente.

2.3. Modelo Numérico

Para el desarrollo del modelo numérico se usó el método de las diferencias finitas para discretizar las ecuaciones diferenciales obtenidas.

La Figura 2-2 muestra la malla logarítimica 1D utilizada como referencia para la discretización de las ecuaciones-

Figura 2-2 Malla 1D radial



El término acumulativo se discretiza utilizando el método progresivo, como se muestra en la ecuación (2.21)

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_j \rho_j x_{\bar{ij}}) = \left(\frac{\varepsilon_j \rho_j x_{\bar{ij}}\Big|_r^{n+1} - \varepsilon_j \rho_j x_{\bar{ij}}\Big|_r^{n}}{\Delta t} \right) \tag{2.21}$$

Donde V_{br} es el volumen *bulk* del bloque r , n y $n+1$ el tiempo.

El término de divergencia se discretiza utilizando una aproximación progresiva implícita en el tiempo.

$$\nabla\cdot(\rho_j x_{\bar{i}\bar{j}} u_j)=\frac{\partial\left(\rho_j x_{\bar{i}\bar{j}} u_j\right)}{\partial r_r}=\frac{\rho_j x_{\bar{i}\bar{j}} u_j A\Big|_{r+1/2}^{n+1}-\rho_j x_{\bar{i}\bar{j}} u_j A\Big|_{r-1/2}^{n+1}}{\Delta r}=\frac{\rho_j x_{\bar{i}\bar{j}} A\Big|_{r+1/2}^{n+1} u_j\Big|_{r+1/2}^{n+1}-\rho_j x_{\bar{i}\bar{j}} A\Big|_{r-1/2}^{n+1} u_j\Big|_{r-1/2}^{n+1}}{\Delta r} \tag{2.22}$$

Donde A es el área transversal normal a la dirección de flujo r.

Reemplazando el término de flux obtenemos,

$$u_j\Big|_{r\pm1/2}=-\frac{k_{rj}}{\mu_j}\mathbf{K}\Big|_{r\pm1/2}^{n+1}\left(\nabla\cdot\Phi_j\right)\Big|_{r\pm1/2}^{n+1} \tag{2.23}$$

Donde, el gradiente de potencial $\nabla\cdot\Phi$ evaluados en las caras del bloque $r\pm1/2$ son calculados con las ecuaciones (2.24) y (2.25)

$$\left(\nabla\cdot\Phi_j\right)\Big|_{r+1/2}=\frac{\partial\Phi_j}{\partial r}=\frac{\Phi_j\Big|_{r+1}-\Phi_j\Big|_r}{\Delta r_{r+1/2}} \tag{2.24}$$

$$\left(\nabla\cdot\Phi_j\right)\Big|_{r-1/2}=\frac{\partial\Phi_j}{\partial r}=\frac{\Phi_j\Big|_r-\Phi_j\Big|_{r-1}}{\Delta r_{r-1/2}} \tag{2.25}$$

Reemplazando la ecuaciones (2.23), (2.24) y (2.25) en la ecuación (2.22)

$$\frac{\rho_j x_{\bar{i}\bar{j}} A\left(-\frac{k_{rj}}{\mu_j}\mathbf{K}\right)\Big|_{r+1/2}^{n+1}\left(\frac{\Phi_j\Big|_{r+1}-\Phi_j\Big|_r}{\Delta r_{r+1/2}}\right)\Big|^{n+1}-\rho_j x_{\bar{i}\bar{j}} A\left(-\frac{k_{rj}}{\mu_j}\mathbf{K}\right)\Big|_{r-1/2}^{n+1}\left(\frac{\Phi_j\Big|_r-\Phi_j\Big|_{r-1}}{\Delta r_{r-1/2}}\right)\Big|^{n+1}}{\Delta r} \tag{2.26}$$

$$\frac{\left(-\frac{\rho_j x_{\bar{i}\bar{j}} A k_{rj}}{\mu_j\Delta r_{r+1/2}}\mathbf{K}\right)\Big|_{r+1/2}^{n+1}\left(\Phi_j\Big|_{r+1}-\Phi_j\Big|_r\right)\Big|^{n+1}-\left(-\frac{\rho_j x_{\bar{i}\bar{j}} A k_{rj}}{\mu_j\Delta r_{r-1/2}}\mathbf{K}\right)\Big|_{r-1/2}^{n+1}\left(\Phi_j\Big|_r-\Phi_j\Big|_{r-1}\right)\Big|^{n+1}}{\Delta r} \tag{2.27}$$

Expresando la ecuación (2.27) en función de las transmisibilidades

$$\frac{T\big|_{r+1/2}^{n+1}\left(\Phi_j\big|_{r+1}-\Phi_j\big|_r\right)\Big|^{n+1}-T\big|_{r-1/2}^{n+1}\left(\Phi_j\big|_r-\Phi_j\big|_{r-1}\right)\Big|^{n+1}}{\Delta r}\Rightarrow$$

$$\frac{T\big|_{r+1/2}^{n+1}\Phi_j\big|_{r+1}^{n+1}-\Phi_j\big|_r^{n+1}\left(T\big|_{r+1/2}^{n+1}+T\big|_{r-1/2}^{n+1}\right)+T\big|_{r-1/2}^{n+1}\Phi_j\big|_{r-1}^{n+1}}{\Delta r} \tag{2.28}$$

Donde,

$$T\big|_{r+1/2}^{n+1}=\left(-\frac{\rho_j x_{\bar{i}\bar{j}} Ak_{rj}}{\mu_j \Delta r_{r+1/2}}\mathbf{K}\right)\Bigg|_{r+1/2}^{n+1} \tag{2.29}$$

$$T\big|_{r-1/2}^{n+1}=\left(-\frac{\rho_j x_{\bar{i}\bar{j}} Ak_{rj}}{\mu_j \Delta r_{r+1/2}}\mathbf{K}\right)\Bigg|_{r-1}^{n+1} \tag{2.30}$$

Para un arreglo cilíndrico 1D en la dirección r la transmisibilidad puede ser calculada con la ecuación (Abou-kassem, Ali, & Islam, 2006)

$$T_{r_{i\pm1/2}}=G_{r\pm1/2}\left(\frac{x_{\bar{i}\bar{j}}\rho_j}{\mu_j}\right)_{r\pm1/2} \tag{2.31}$$

Donde, G es el factor geométrico para un medio poroso anisotrópico y una distribución de malla irregular, tal y como se muestra en las ecuaciones (2.32) y (2.33).

$$G_{r-1/2}=\frac{\beta_c\Delta\theta_j}{\left\{\begin{matrix}\log_e\left[\alpha_{\lg}\log_e\left(\alpha_{\lg}\right)/\left(\alpha_{\lg}-1\right)\right]/\left(\Delta Z_i K_{r_i}\right)\\+\log_e\left(\alpha_{\lg}-1\right)/\log_e\left(\alpha_{\lg}\right)/\left(\Delta Z_{i-1}K_{r_{i-1}}\right)\end{matrix}\right\}} \tag{2.32}$$

$$G_{r+1/2}=\frac{\beta_c\Delta\theta_j}{\left\{\begin{matrix}\log_e\left[\left(\alpha_{\lg}-1\right)/\log_e\left(\alpha_{\lg}\right)\right]/\left(\Delta Z_i K_{r_i}\right)\\+\log_e\left[\alpha_{\lg}\log_e\left(\alpha_{\lg}\right)/\left(\alpha_{\lg}-1\right)\right]/\left(\Delta Z_{i+1}K_{r_{i+1}}\right)\end{matrix}\right\}} \tag{2.33}$$

$\alpha_{\lg}$ está definido por ecuación (2.34)

$$\alpha_{\lg} = \left(r_e / r_w\right)^{1/n_r} \tag{2.34}$$

Donde r_e es el radio externo del yacimiento y r_w es el radio del pozo y n_r es el número de bloques en la dirección r.

El término de fuentes y sumideros

$\rho_j x_{\bar{i}j} \dot{q}_{\bar{i}j}$

$$\dot{q}_{\bar{i}j} = -\frac{G_w}{\mu_j}\left(P_r - P_{wf}\right) \tag{2.35}$$

Donde G_w es un factor de forma para un arreglo 1D definido por la ecuación (2.36), P_r es la presión en el bloque del pozo, P_{wf} es la presión de fondo de pozo.

$$G_w = \frac{2\pi\beta_c r_w k_H h}{\left[\log_e\left(r_{eq} / r_w\right)\right]} \tag{2.36}$$

Donde β_c es el factor de conversión de la transmisibilidad, k_H es la permeabilidad, h es el espesor , r_w el radio del pozo y r_{eq} el radio equivalente.

Finalmente, la discretización del modelo de disolución propuesto está dada por las ecuaciones de la (2.37) a la (2.42)

Componente crudo desasfaltado.

$$V_{br}\frac{\left(\rho_o\varepsilon_o x_{\bar{o}o}+\rho_v\varepsilon_v x_{\bar{o}v}\right)_r^{n+1}-\left(\rho_o\varepsilon_o x_{\bar{o}o}+\rho_v\varepsilon_v x_{\bar{o}v}\right)_r^{n}}{\Delta t}+T_{\bar{o}o,r+1/2}\Phi_{o,r+1}^{n+1}-\left(T_{\bar{o}o,r-1/2}+T_{\bar{o}o,r+1/2}\right)\Phi_{o,r}^{n+1}+T_{\bar{o}o,r-1/2}\Phi_{o,r-1}^{n+1}+$$
$$T_{\bar{o}v,r+1/2}\Phi_{v,r+1}^{n+1}-\left(T_{\bar{o}v,r-1/2}+T_{\bar{o}v,r+1/2}\right)\Phi_{v,r}^{n+1}+T_{\bar{o}v,r-1/2}\Phi_{v,r-1}^{n+1}-\left(\rho_o x_{\bar{o}o}\frac{G_w}{\mu_o}+\rho_v x_{\bar{o}v}\frac{G_w}{\mu_v}\right)\left(P_r-P_{wf}\right)=0 \tag{2.37}$$

Componente gas.

$$V_{br}\frac{\left(\rho_o\varepsilon_o x_{\bar{g}o}R_s+\rho_v\varepsilon_v x_{\bar{g}v}\right)_r^{n+1}-\left(\rho_o\varepsilon_o x_{\bar{g}o}R_s+\rho_v\varepsilon_v x_{\bar{g}v}\right)_r^{n}}{\Delta t}+T_{\bar{g}o,r+1/2}\Phi_{o,r+1}^{n+1}-\left(T_{\bar{g}o,r-1/2}+T_{\bar{g}o,r+1/2}\right)\Phi_{o,r}^{n+1}+T_{\bar{g}o,r-1/2}\Phi_{o,r-1}^{n+1}+$$
$$T_{\bar{g}v,r+1/2}\Phi_{v,r+1}^{n+1}-\left(T_{\bar{g}v,r-1/2}+T_{\bar{g}v,r+1/2}\right)\Phi_{v,r}^{n+1}+T_{\bar{g}v,r-1/2}\Phi_{v,r-1}^{n+1}-\left(\rho_o x_{\bar{g}o}\frac{G_w}{\mu_o}+\rho_v x_{\bar{g}v}\frac{G_w}{\mu_v}\right)\left(P_r-P_{wf}\right)=0 \tag{2.38}$$

Componente salmuera.

$$V_{br}\frac{\left(\rho_w\varepsilon_w x_{\bar{w}w}\right)_r^{n+1}-\left(\rho_w\varepsilon_w x_{\bar{w}w}\right)_r^{n}}{\Delta t}+T_{\bar{w}w,r+1/2}\Phi_{o,r+1}^{n+1}-\left(T_{\bar{w}w,i-1/2}+T_{\bar{w}w,r+1/2}\right)\Phi_{o,r}^{n+1}+T_{\bar{w}w,r-1/2}\Phi_{o,r-1}^{n+1}$$
$$-\rho_w x_{\bar{w}w}\frac{G_w}{\mu_o}\left(P_r-P_{wf}\right)=0 \tag{2.39}$$

Componente asfalteno en la fase oleica.

$$V_{br}\frac{\left(\rho_a\varepsilon_o C_{\bar{a}}+\rho_o\varepsilon_o x_{\bar{a}o}\right)_r^{n+1}-\left(\rho_a\varepsilon_o C_{\bar{a}}+\rho_o\varepsilon_o x_{\bar{a}o}\right)_r^{n}}{\Delta t}+$$
$$T_{\bar{a}fm,r+1/2}\Phi_{o,r+1}^{n+1}-\left(T_{\bar{a}fm,r-1/2}+T_{\bar{a}fm,r+1/2}\right)\Phi_{o,r}^{n+1}+T_{\bar{a}fm,r-1/2}\Phi_{o,r-1}^{n+1}-\left(\rho_o x_{\bar{a}p}\frac{G_w}{\mu_o}+\rho_o x_{\bar{a}o}\frac{G_w}{\mu_o}\right)\left(P-P_{wf}\right)=$$
$$K_{\bar{a},p-dp}\cdot(C_{\bar{a},p-dp}^{equi}-C_{\bar{a},p-dp}^{act})V_{br}+\alpha C_A S_o\phi V_{br}-\beta E_A\left(\nu_l-\nu_{cr,l}\right)V_{br}+\gamma\mathbf{u}_l S_o C_A V_{br} \tag{2.40}$$

Componente asfalteno depositado.

$$V_{br}\frac{\left(\rho_a E_a\right)_r^{n+1}-\left(\rho_a E_a\right)_r^{n}}{\Delta t}=-K_{\bar{a},p-dp}\cdot(C_{\bar{a},p-dp}^{equi}-C_{\bar{a},p-dp}^{act})V_{br}-\alpha C_A S_o \phi V_{br}+\beta E_A\left(\nu_l-\nu_{cr,l}\right)V_{br}-\gamma \mathbf{u}_l S_o C_{AA} V_{br} \tag{2.41}$$

Componente Solvente

$$V_{br}\frac{\left(\rho_o \varepsilon_o x_{\bar{s}o}\right)_r^{n+1}-\left(\rho_o \varepsilon_o x_{\bar{s}o}\right)_r^{n}}{\Delta t}+T_{\bar{s}o,r+1/2}\Phi_{o,r+1}^{n+1}-\left(T_{\bar{s}o,r-1/2}+T_{\bar{s}o,r+1/2}\right)\Phi_{o,r}^{n+1}+T_{\bar{s}o,r-1/2}\Phi_{o,r-1}^{n+1}-$$
$$\rho_o x_{\bar{s}o}\frac{G_w}{\mu_o}\left(P_r-P_{wf}\right)=0 \tag{2.42}$$

Posteriormente, se presentan las metodologías planteadas para la solución del sistema de ecuaciones.

3. Metodología

La metodología incluye la descripción del trabajo experimental, el algoritmo de solución del sistema de ecuaciones obtenido y la estrategia de validación y ajuste del modelo.

3.1. Trabajo experimental

Las pruebas fueron realizadas en el laboratorio del grupo de investigación en Fenómenos de Superficie *Michael Polanyi* en la Facultad de Minas de la Universidad Nacional de Colombia.

El protocolo propuesto para la obtención de las cinéticas de disolución de asfaltenos se diseñó con el objetivo de obtener las variables de ajuste del modelo de transferencia de masa. Las pruebas se realizaron con y sin agitación para simular el proceso de inyección y de remojo, respectivamente. Se utilizó estequiometría de dispersión de luz con un espectrofotómetro Genesys 10S UV-VIS. El procedimiento seguido es descrito a continuación.

- Realizar análisis SARA al crudo.
- Extracción de asfaltenos. Los asfaltenos se obtuvieron de un crudo pesado siguiendo el protocolo ASTM D2007-80.
- Selección de solventes. Se usaron xileno puro y diferentes relaciones n-Heptano/Tolueno, por convección llamado Heptol %Vol.
- Determinación de la longitud de onda λ del solvente a probar
- Realizar curva de calibración. Medir la absorbancia del solvente a varias concentraciones conocidas de asfaltenos.

Sin agitación.

- Agregar 3.5 ml de tratamiento en la celda del espectrofotómetro.
- Agregar 10 mg/L de asfaltenos directamente en la celda.
- Medir la absorbancia mientras se registra el tiempo.
- Convertir absorbancia en concentración usando la curva de calibración

- Graficar concentración vs tiempo.

Con agitación a 100 y 200 rpm.

- Preparar el tratamiento y agitar
- Agregar 100 mg/L de asfaltenos
- Tomar alícuotas y medir la absorbancia
- Convertir absorbancia en concentración usando la curva de calibración
- Graficar concentración vs tiempo.
- Repetir para varias concentraciones de asfaltenos

Para determinar cuál tratamiento es más eficiente en términos de capacidad de disolución se comparan las cinéticas de disolución. Adicionalmente, se realizó una prueba de tamaño de agregado de los asfaltenos en Heptol usando un nanosizer Nanoplus-3 (Micromeritics-USA).

3.2. Algoritmo de solución

La Tabla 3-1 muestra los pasos seguidos para la solución del sistema de ecuaciones planteado.

Inicialmente, se leen los datos de simulación que incluyen las constantes, las variables dadas al tiempo n y las variables dadas al tiempo $n+1$. Además, se determinan las incógnitas del sistema de ecuaciones. En el modelo de disolución de asfaltenos las incógnitas son las saturaciones, presiones, fracciones másicas y volumétricas de los componentes en las fases.

El segundo paso es calcular las propiedades que no dependen del tiempo. Como tercer paso se asignan las condiciones iniciales. Luego, se inicia un ciclo externo que controla los Δt. Un ciclo interno controla las iteraciones k dentro de un mismo Δt para calcular las variables F al tiempo n.

Para calcular las variables F al tiempo $n+1$.se comienza por suponer que la variable a la iteración k es igual que al tiempo n. Se calcula las variables al tiempo $n+1$y se soluciona

el sistema de ecuaciones resultantes con el método de Newton. Luego se calcula el residual R haciendo las ecuaciones igual a cero y se almacena en un vector. El residual se calcula para todas las ecuaciones en cada bloque.

Con ese residual se calcula el Jacobiano asociado a ese residual. Se calcula la matriz Jacobiano J y finalmente se resuelve $J\Delta x = -R$. La solución es alcanzada cuando el residual se aproxima a cero. La nueva variable calculada se hace igual a la variable al tiempo n y por último se revisa que cumpla con el criterio de balance de materiales (EBM). Si no se cumple, se debe revisar Δt. Cuando cumpla, se pasa al siguiente Δt.

Algoritmo de solución

1. Lectura de datos
2. Calcular propiedades que no dependen del tiempo
3. Definir condiciones iniciales
4. Do (tiempo)
5. Calcular variables (F) en el tiempo n

$$F_o^k = F_o^n$$

6. Do (Iteraciones para un mismo Δt)
7. Calcular variables al tiempo n+1
8. Calcular el residual R del sistema de ecuaciones
9. Calcular la matriz Jacobiano J asociada al sistema de ecuaciones
10. Resolver el sistema de ecuaciones lineales

$$J\Delta x = -R;\ \ \Delta x = F^{k+1} - F^k$$

$$F^{k+1} = F^k + \Delta x$$

11. End Do
12. $F^n = F^{k+1}$
13. Revisar que cumpla con EBM
14. Definir el vector de incógnitas para el nuevo Δt
15. $t = t + \Delta t$
16. Imprimir resultados al tiempo t
17. End Do

Tabla 3-1 Algoritmo de solución del sistema de ecuaciones

3.3. Ajuste y validación del modelo de disolución

El ajuste y validación del modelo de disolución se realizaron con pruebas de laboratorio y con información de un caso real proporcionado por el Grupo Ecopetrol.

Ajuste del modelo de disolución de asfaltenos

Con la información composicional del fluido se obtienen los datos PVT´s y al igual que la curva de fracción másica de asfaltenos disueltos con respecto a la cantidad total de asfaltenos vs presión a una temperatura yacimiento.

La curva de asfaltenos disueltos vs presión fue usada para determinar una relación entre los asfaltenos precipitados y los asfaltenos disueltos en el crudo a temperatura de yacimiento.

Los datos de las pruebas cinéticas de disolución de asfaltenos en Heptol se usaron para obtener la constante K_{mf} del modelo de transferencia de masa. Dicha constante es obtenida con el modelo de regresión de *psudoprimer orden* (Franco, Nassar, & Cortés, 2014) descrito por la ecuación (3.1)

$$C^{act} = C^{equ}\left(1 - e^{-K_{mf}t}\right) \tag{3.1}$$

Finalmente, se construye la gráfica de K_{mf} vs concentración del solvente probado, la cual se ingresa al simulador para evaluar el cambio en la constante con las variaciones de concentración de solvente con la distancia.

Validación del modelo

El modelo de depositación usado fue el modelo propuesto en la tesis de doctorado de S. Wang, 2000. La validación del modelo de depositación se realizó mediante ajuste de tres pruebas experimentales de depositación de asfaltenos en núcleos presentadas en dicha tesis.

Para la validación del modelo se simularon las operaciones descritas en la Tabla 3-2 . Se debe tener en cuenta que antes de aplicado el tratamiento el fenómeno es gobernado por el modelo de depositación de asfaltenos (S. Wang, 2000). Durante la etapa de inyección del solvente el proceso es regido por el modelo de disolución de asfaltenos. Posteriormente, vuelve a regir el modelo de depositación. Además, la presión de yacimiento al momento de la estimulación se encuentra por debajo de la presión de burbuja.

Descripción de la operación	Modelo	Duración
1. Simulación del daño – depletamiento de 4500 a 3880 psia Py>Pb	Daño	
2. Simulación del daño – depletamiento de 3880 a 3000 psi Py<Pb	Daño	
3. Ajuste de las curvas de caudal de aceite, gas y agua previa a la aplicación del tratamiento		
4. Cierre del pozo	Remediación	2 horas
5. Inyección del tratamiento - 365 bbl a 1.5 bpm	Remediación	4 horas
6. Remojo	Remediación	8 horas
7. Inicio de la producción	Daño	

Tabla 3-2 Operaciones simuladas para la validación del modelo

Los pasos 1 y 2 realizaron con el objetivo de llevar el yacimiento a un estado de daño previo a la aplicación del tratamiento. Inicialmente, se simula el daño desde una $P_y > P_b$ hasta alcanzar $P_y = P_b$. Luego, se reducen la presión por debajo de P_b hasta ajustar los caudales previos a la aplicación el tratamiento.

La Tabla 3-3 muestra las condiciones iniciales de la simulación. La saturación de gas S_g se supone cero pues la presión inicial P_o es igual a la presión de burbuja.

Condición	Valor
Presión inicial, P_o	3880
Saturación de gas, S_g	0
Saturación de agua, S_w	0.4

Tabla 3-3 Condiciones iniciales

Luego, se realizaron simulaciones para evaluar el comportamiento de la presión, saturación de aceite S_o , saturación de agua S_w, saturación de gas S_g , porosidad phi , permeabilidad absoluta K , y las fracciones volumétricas de asfaltenos precipitado C_a, depositado E_a y disuelto D_a y la fracción volumétrica de solvente C_s con la distancia a diferentes tiempos durante y después de la aplicación del tratamiento.

Análisis de sensibilidad

Para el análisis de sensibilidad se varió el parámetro K_{mf} del modelo de transferencia de masa para evaluar su efecto sobre la efectividad del tratamiento. Dicho parámetro se varió entre -50% y +50% en pasos de 10 con respecto a los datos originalmente obtenidos en las pruebas de laboratorio y se construyen nuevas curvas de K_{mf} vs concentración de solvente.

$$K_{mt} = \frac{D_m A_s(t)}{V_b \delta(t)} \tag{3.2}$$

Donde D_m es el diámetro de la partícula, A_s es el área superficial de la partícula, $\delta(t)$ es el espesor de la capa de difusión y V_b el volumen de fluido alrededor de la partícula.

Se considera que cada curva K_{mf} es equivalente a probar un tratamiento diferente. Además, la variación de la curva afecta directamente la capacidad de disolución del solvente. Sin embargo, debido a que durante el desarrollo de las pruebas no se logró aislar el efecto de cada una de los términos que constituyen la constante de transferencia de masa es difícil determinar exactamente cuál de ellos tiene mayor peso en el cambio de dicha variable.

4. Resultados

Este capítulo contiene los resultados obtenidos de las pruebas de laboratorio realizadas para obtener cinéticas de disolución de asfaltenos. Además, incluye la validación del modelo y las posteriores simulaciones realizadas para determinar el estado del yacimiento durante y posterior a la aplicación del tratamiento.

4.1. Trabajo experimental

La **Tabla 4-1** Muestra el análisis SARA del crudo del cual se extrajeron los asfaltenos. El contenido de asfaltenos del crudo es de aproximadamente 12%.

%Saturados	%Aromáticos	%Resinas	%Asfaltenos
15.02	18.62	54.39	11.97

Tabla 4-1 Análisis SARA

Los resultados de las cinéticas de disolución se obtuvieron siguiendo el protocolo sin agitación.

La Figura 4-1 muestra la curva de calibración para el xileno puro que permite convertir los datos de absorbancia a concentración. Posteriormente, se gráfica la cinética de disolución de asfaltenos en xileno puro como se muestra en la Figura 4-2 .

Figura 4-1 Curva de Calibración de asfaltenos en xileno puro

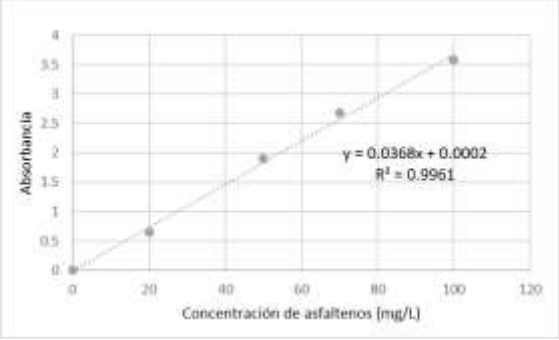
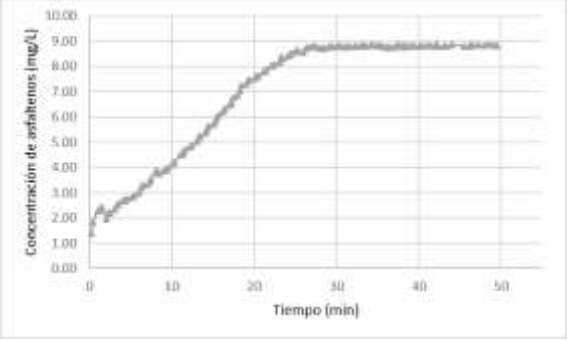
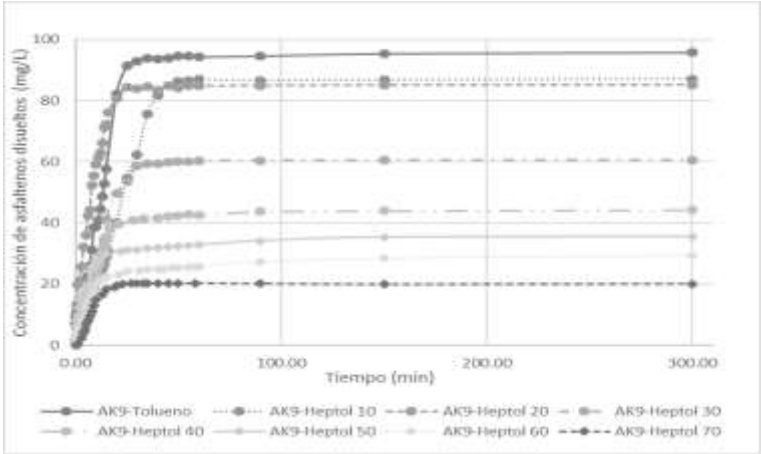


Figura 4-2 Cinética de disolución de asfaltenos en xileno puro



La Figura 4-3 muestra las cinéticas de disolución de asfaltenos para diferentes relaciones de Heptol. Se observa que la capacidad de disolución del tolueno disminuye al agregar n-heptano.

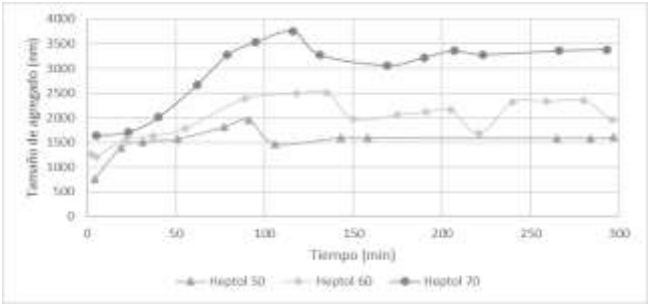
Figura 4-3 Cinéticas de disolución de asfaltenos en Heptol



No fue posible obtener cinéticas de disolución de asfaltenos con agitación debido a la rápida disolución de asfaltenos en el solvente puro. Se volvió a intentar disminuyendo la concentración del solvente en n-heptano hasta tener relaciones n-heptano/tratamiento de 70/30. Sin embargo, los asfaltenos continuaban disolviéndose a una velocidad superior a la capacidad de toma de muestras. De estas pruebas se concluyó que a altas velocidades de flujo la disolución se puede modelar como un equilibrio.

La Figura 4-4 muestra la variación del tamaño de agregado con la concentración de tratamiento. Se puede observar que el tamaño de agregado es inversamente proporcional a la concentración de tratamiento.

Figura 4-4 Tamaño de agregado de asfaltenos en Heptol 50, 60 y 70



4.2. Ajuste y Validación del Modelo

Validación del modelo de depositación

El modelo de depositación y los datos de las pruebas de laboratorio usadas para la validación del modelo fueron obtenidas de la tesis de doctorado de S. Wang, 2000.

La Tabla 4-2 muestra los datos de las pruebas de laboratorio realizadas en los núcleos A, B y C para evaluar la depositación de los asfaltenos. Las tres pruebas se realizaron en núcleos de iguales dimensiones a presión y temperatura constantes.

Propiedad	Unidades	Núcleo A	Núcleo B	Núcleo C
Longitud	[cm]	6.0	6.0	6.0
Diámetro	[cm]	2.3	2.3	2.3
Porosidad Inicial	[%]	13.1	13.7	24.3
Permeabilidad Inicial	[mD]	107.0	77.4	18.0

Tabla 4-2 propiedades de los núcleos de prueba

La Tabla 4-3 muestra los datos de las condiciones de pruebas. En dichas pruebas se mantuvo constante los volúmenes porosos inyectados, la presión de salida y la temperatura.

Propiedad	Unidades	Núcleo A	Núcleo B	Núcleo C
Volumen Poroso (PV)	[cc]	3.266	3.415	6.058
Volúmenes Porosos Inyectados (VPI)	[-]	70	70	70
Tasa de Inyección	[cc/min]	0.8333	0.166667	0.166667
Presión de Salida	[psia]	145	145	145
Temperatura	[°C]	50	50	50

Tabla 4-3 Información de prueba

La Tabla 4-4 muestra los parámetros usados para la simulación y ajuste de las pruebas de depositación donde $\nu_{cr,l}$ es la velocidad intersticial crítica, α es el parámetro de depositación en la superficie rocosa, β es el parámetro de depositación en gargantas de poro, γ es el parámetro de arrastre, σ es la constante que tiene en cuenta el efecto bola de nieve de los asfaltenos depositados y f_p es el coeficiente modificador de la permeabilidad. Se puede observar que el núcleo A presenta depositación superficial y arrastre, pero no

obstrucción de gargantas de poro. los núcleos B y C presentan depositación superficial y obstrucción de gargantas de poro, más no arrastre.

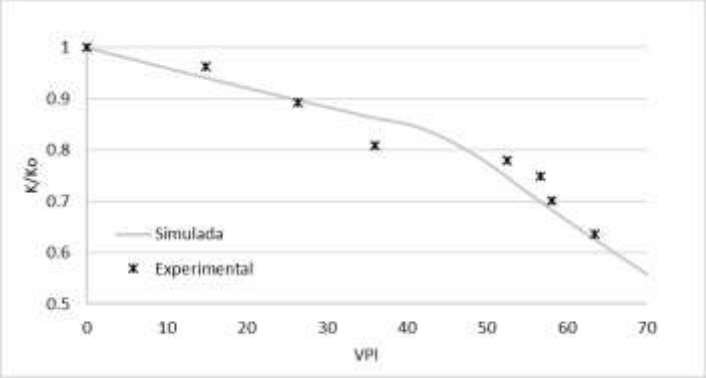
Parámetro	Unidades	Núcleo A	Núcleo B	Núcleo C
V_{cr}	[cm/s]	0.0	0.0145	0.01
α	[1/s]	0.00011333	0.00010440	0.0001785
β	[1/cm]	0	0.69	0.003
γ	[1/cm]	0.07	0.0	0.0
σ	[-]	35.0	0.0	0.0
f_p	[-]	1.0	1.0	1.0

Tabla 4-4 Parámetros del modelo de depositación

En las Figura 4-5, Figura 4-6 y Figura 4-7 se muestran la variación de la permeabilidad con los volúmenes porosos inyectados (VPI) para los núcleos A,B,C, respectivamente, y el ajuste obtenido por simulación del modelo de depositación usado.

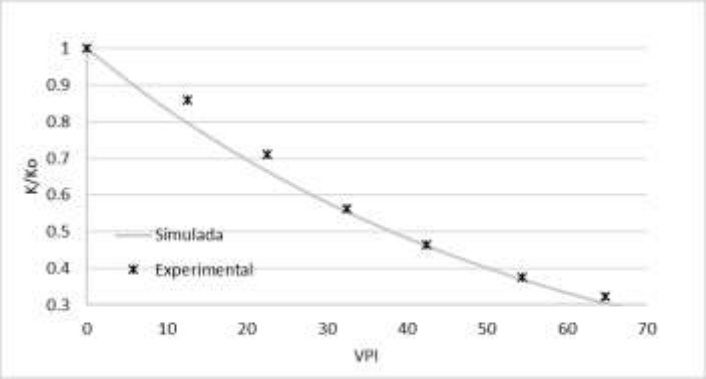
Núcleo A

Figura 4-5 Ajuste de la permeabilidad vs volúmenes porosos inyectados Núcleo A



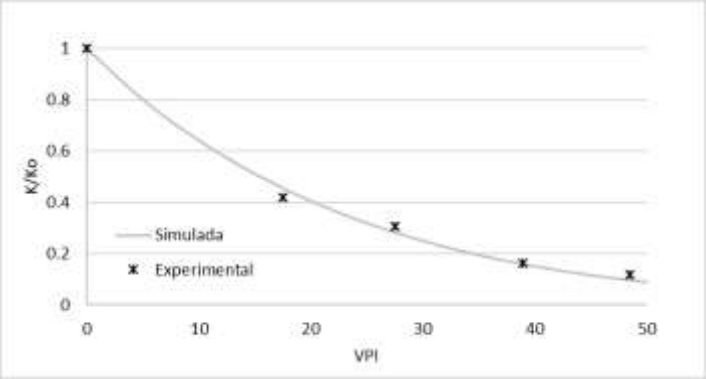
Núcleo B

Figura 4-6 Ajuste de la permeabilidad vs volúmenes porosos inyectados Núcleo B



Núcleo C

Figura 4-7 Ajuste de la permeabilidad vs volúmenes porosos inyectados Núcleo C



Datos de campo

La Tabla 4-5.muestra la información de campo usada para la simulación del modelo.

Dato	Valor	Unidades
Radio del Pozo, r_w	0.3542	[pie]
Radio externo, r_e	3000	[pie]
Espesor, h	70	[pie]
Porosidad, ϕ	0.0886	[-]
Permeabilidad absoluta, K	60	[mD]
Temperatura, T	260	[°F]
Presión, P	3500	[psi]
Densidad de la matriz, ρ_m	163.3127	[lb/pie^3]
Compresibilidad de la roca, C_p	1.00E-06	[1/psi]

Tabla 4-5 Información del yacimiento

La Tabla 4-6 muestra los parámetros usados para la simulación del modelo de disolución de asfaltenos.

Parámetro	Unidades	Núcleo A
V_{cr}	[cm/s]	0.01
α	[1/s]	0.00001785
β	[1/cm]	0
γ	[1/cm]	0.007

Tabla 4-6 Parámetros del modelo de disolución

Las Tabla 4-7 y Tabla *4-8* muestra los datos de densidad y PVT's del fluido de yacimiento los cuales fueron obtenidos por ajuste de la información composicional del fluido de yacimiento del caso real.

Densidad	Valor	Unidades
Densidad del gas, ρ_g	0.06203	[lb/pie^3]
Densidad del aceite, ρ_o	52.6465	[lb/pie^3]
Densidad del agua, ρ_w	58.7816	[lb/pie^3]
Densidad del asfalteno, ρ_a	55.1149	[lb/pie^3]

Tabla 4-7 Densidades de los fluidos a condiciones de yacimiento

P [psi]	R_s [PCE/BE]	R_v	B_o [BY/BE]	B_g [PCY/PCE]	μ_o [cp]	μ_g [cp]
14.7	0	0	1.0719	0.24616	0.47983	0.013781
500	129.92	0.005785	1.1743	0.0068673	0.37102	0.014245
1000	268.2	0.011746	1.2573	0.0032692	0.31945	0.015212
1500	409.21	0.013941	1.3376	0.0021354	0.27719	0.016608
2000	562.47	0.018794	1.4224	0.001586	0.24142	0.018513
2500	733.79	0.026253	1.5154	0.0012704	0.211	0.021084
3000	929.19	0.036882	1.6201	0.0010727	0.18504	0.024431
3500	1156.71	0.051696	1.7409	0.00094395	0.16271	0.02865
3890	1369.22	0.067575	1.8532	0.00087465	0.14696	0.032738
4000	1423.66	0.071643	1.882	0.00086084	0.1434	0.03378
4500	1690.62	0.091591	2.0232	0.00080852	0.12819	0.039045
5000	1957.57	0.11154	2.1644	0.00077504	0.1159	0.044587
5500	2224.52	0.13149	2.3055	0.00075413	0.10576	0.050508
6000	2491.48	0.15143	2.4467	0.00074186	0.09725	0.05694

Tabla 4-8 Datos PVT del fluido de yacimiento

Donde P es la presión, R_s es el gas disuelto en el petróleo, R_v es el petróleo disuelto en gas, B_o es el factor volumétrico del petróleo, B_g es el factor volumétrico del gas, μ_o es la viscosidad del aceite, μ_g es la viscosidad del gas, BY es barril yacimiento, BE es barril estándar, PCY es pie cúbico yacimiento y PCE es pie cúbico estándar.

La Tabla 4-9 muestra las propiedades del agua yacimiento asociadas a la salinidad de la salmuera de yacimiento.

Propiedad	**Valor**	**Unidades**
Presión de referencia, P^o	14.696	[psia]
Factor volumétrico, B_w^o	1.0645	[BY/BE]
Viscosidad, μ_w^o	0.2245	[cp]
Compresibilidad del agua, C_w	2.11E-06	[1/psi]
Cambio fraccional de la viscosidad, C_μ	1.00E-05	[1/psi]

Tabla 4-9 Propiedades del agua de yacimiento

Donde P^o es presión de referencia , B_w^o factor volumétrico del agua a la presión de referencia y temperatura de yacimiento, μ_w^o es viscosidad del agua a la presión de referencia y temperatura de yacimiento, C_w es la compresibilidad del agua, C_μ es el cambio fraccional de la viscosidad con respecto a la presión.

Las Figura 4-8 y Figura 4-9 muestran las curvas de permeabilidad relativa gas/aceite y agua/aceite, respectivamente. La Figura 4-8 muestra un comportamiento típico de un crudo liviano donde la movilidad del aceite es mayor a la movilidad del gas, saturación residual de gas igual a cero y la saturación residual de aceite de 23%. En la Figura 4-9 no se evidencia ninguna preferencia humectable pues las saturaciones residuales de aceite (25%) y de agua (29%) son muy similares.

Figura 4-8 Curva de permeabilidad relativa gas – aceite

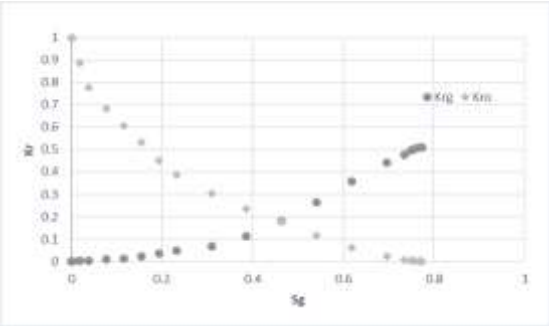
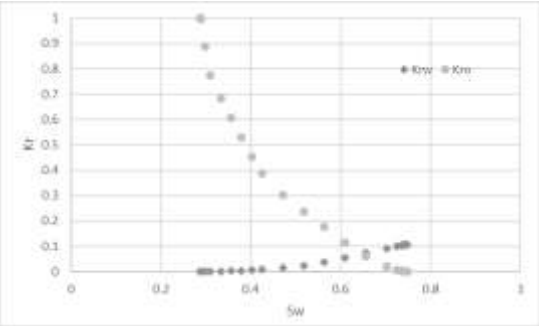


Figura 4-9 Curva de permeabilidad Relativa agua-aceite

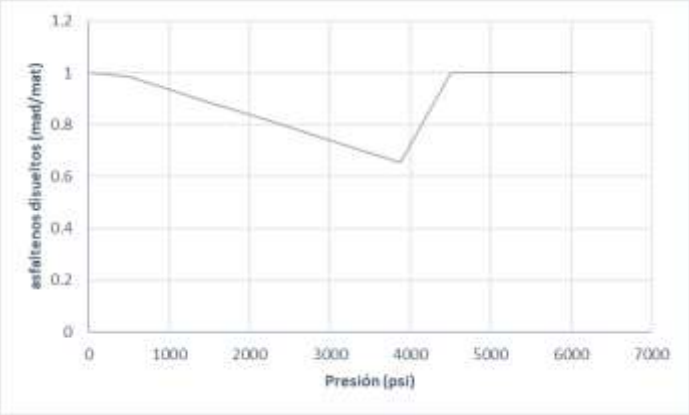


Donde, S_g es la saturación del gas, K_{rg} es la permeabilidad relativa del gas, K_{ro} es la permeabilidad relativa del aceite, S_w es la saturación del agua y K_{rw} es la permeabilidad relativa del agua.

Ajuste del Modelo

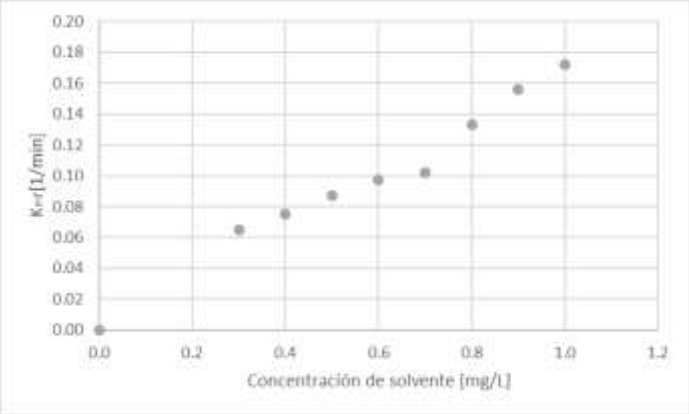
La Figura 4-10 muestra el cambio en la fracción másica de asfaltenos disueltos con la presión. Cuando la presión de yacimiento P_y es mayor a la presión de burbuja P_b la cantidad de asfaltenos precipitados es inversamente proporcional a la presión y alcanza su punto máximo cuando $P_y = P_b$. Cuando la $P_y < P_b$ los asfaltenos precipitados tienden a resolubilizarse al disminuir la presión.

Figura 4-10 curva de cantidad de asfaltenos disueltos vs presión



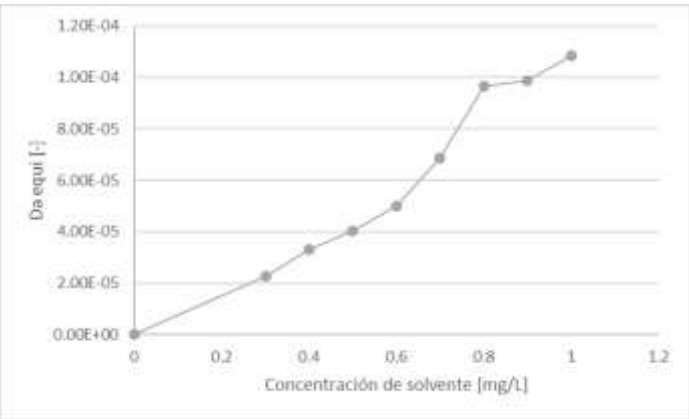
La Figura 4-11 Muestra cómo cambia la constante del modelo de transferencia de masa K_{mt} con la concentración de tratamiento inyectado en el pozo. Se observa un aumento en la constante con el aumento en la concentración de tratamiento, esto se debe a que K_{mt} depende del área de la partícula como se evidencio en la Figura 4-4. Por tanto, K_{mt} es inversamente proporcional al tamaño de la partícula.

Figura 4-11 Cambio K con la concentración de tratamiento



La Figura 4-12 muestra el cambio en la fracción volumétrica de asfaltenos disueltos D_a cuando la cinética de disolución (Figura 4-3) alcanza el equilibrio en función de la concentración de solvente. Se observa que a mayor concentración de solvente mayor es D_a.

Figura 4-12 Concentración de asfaltenos disuelto en el equilibrio vs concentración de solvente



Validación del Modelo

La Figura 4-13, Figura 4-14 y Figura 4-15 muestran los resultados de las validaciones del caudal de aceite, agua y gas, respectivamente. Durante los primeros 90 días se corrió el modelo de depositación de asfaltenos para simular el proceso de daño del yacimiento. Al día 90 se cerró el pozo para estabilizar la presión del yacimiento antes de inyectar el tratamiento, por lo que el caudal de producción se hace cero durante la simulación. Posteriormente, se realizó la inyección del tratamiento durante 4 horas, luego se dejó el pozo cerrado durante 8 horas (Periodo de remojo) y finalmente, se volvió a abrir el pozo a producción durante 110 días.

En las gráficas se observa un buen ajuste de los caudales reales con las simulaciones antes, durante y después a la aplicación del tratamiento.

Figura 4-13 Ajuste del caudal de producción de aceite con el tiempo

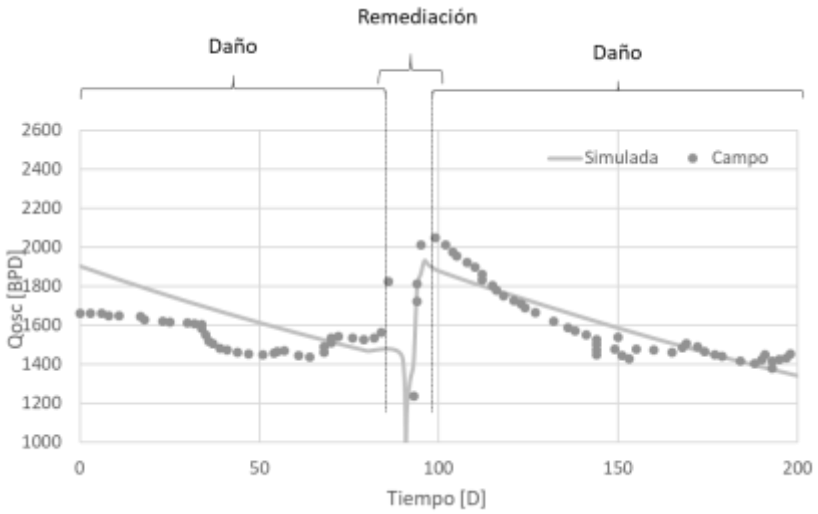


Figura 4-14 Ajuste del caudal de producción de agua con el tiempo

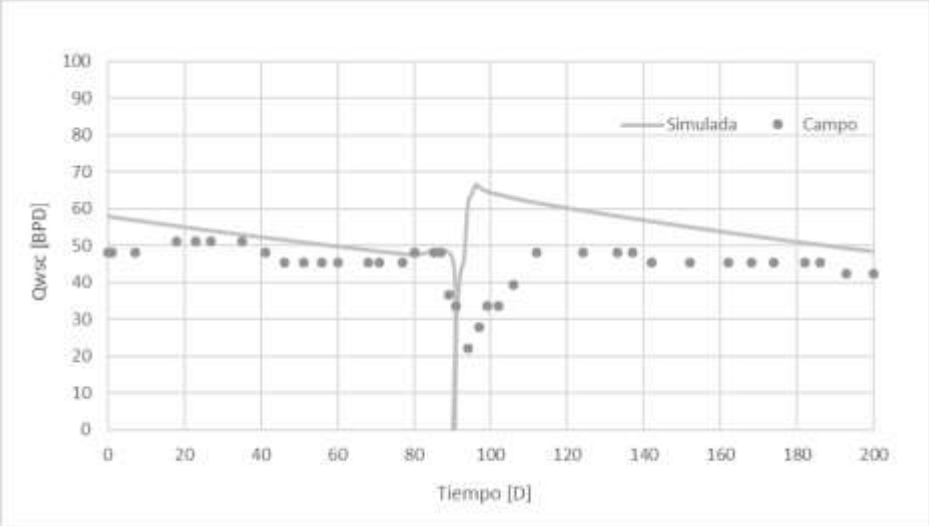
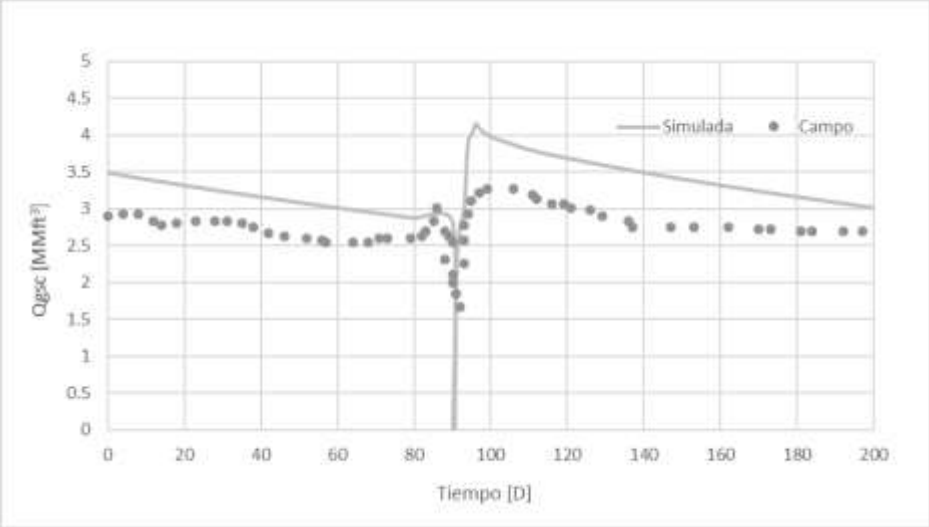


Figura 4-15 Ajuste del caudal de producción de gas con el tiempo



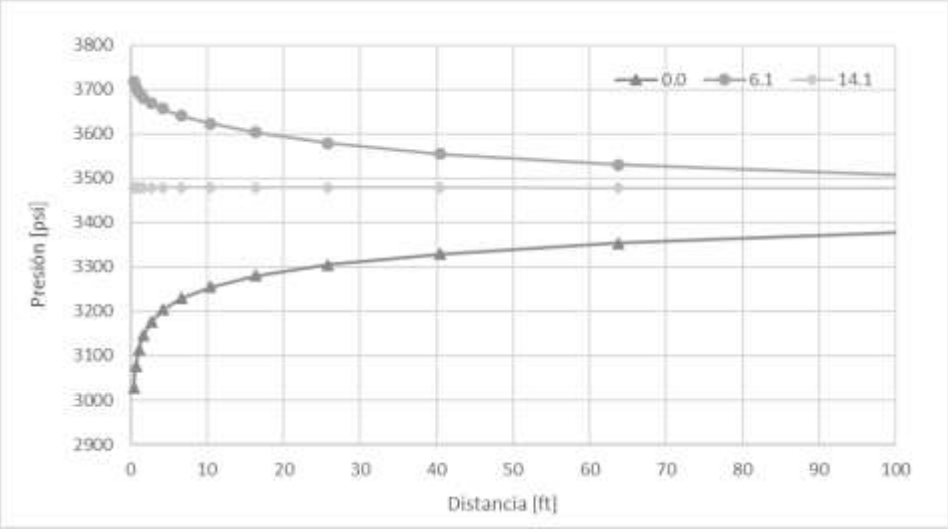
4.3. Simulaciones

Las simulaciones se dividen en las realizadas durante el periodo de inyección del tratamiento y las realizadas posterior a la aplicación del tratamiento para evaluar la restauración de las condiciones del yacimiento.

Durante la inyección del solvente. En las diferentes figuras 0.0, 6.1 y 14.1 son los tiempos, en horas, que dura el proceso de inyección y remojo. El tiempo 0.0 se refiere al momento del cierre del pozo para su estabilización, 6.1 horas es el momento en el que finaliza el proceso de inyección y 14.1 momento en que finaliza el periodo de remojo momento en el cual se vuelve a abrir el pozo a producción

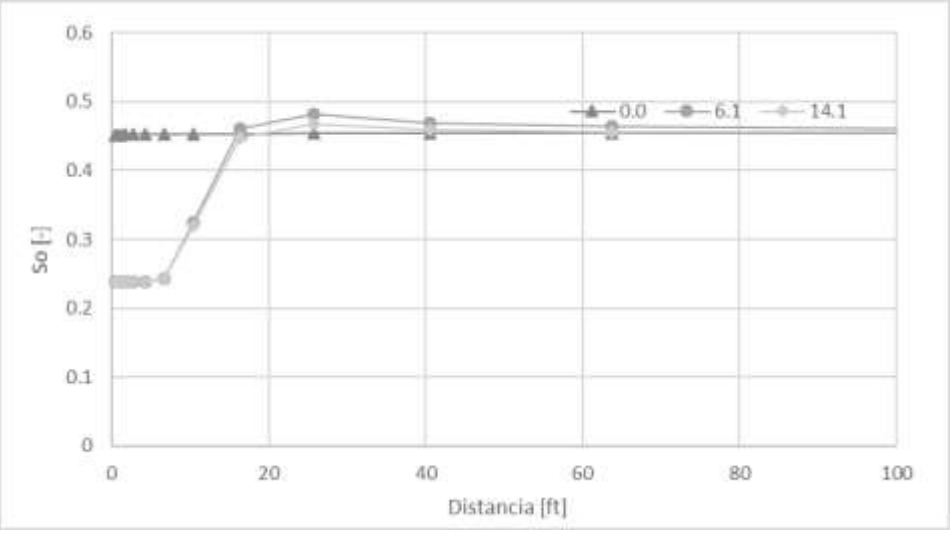
La Figura 4-16 muestra un aumento en la presión de yacimiento durante el proceso de inyección del tratamiento, la cual vuelve a disminuir durante el periodo de remojo, pero aún se mantiene superior a la presión inicial. En función de la distancia, al iniciar el tratamiento el yacimiento tiene menor presión en la cara del pozo, luego durante la inyección la presión aumenta en esa zona y tiende a estabilizase durante el remojo. Este es el comportamiento típico de la presión durante procesos de inyección en el yacimiento.

Figura 4-16 Variación de la presión con la distancia



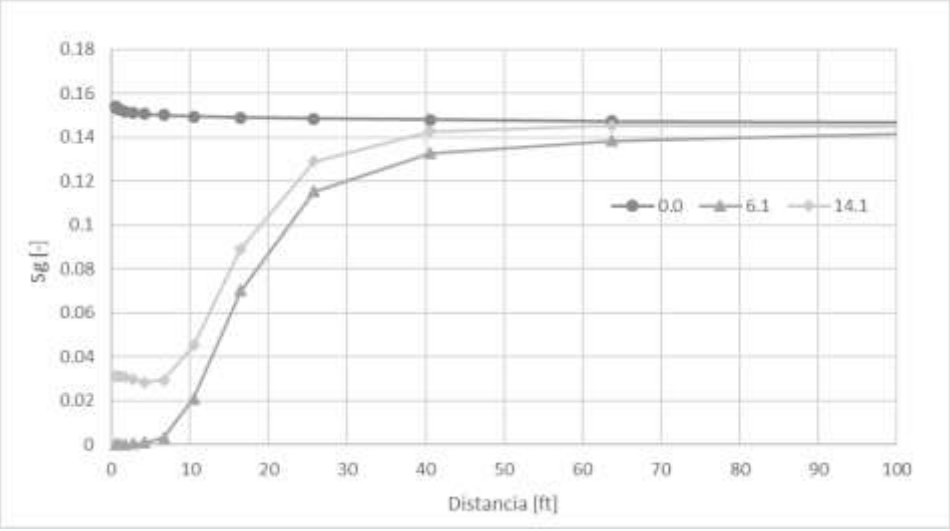
En Figura 4-17 se observa como disminuye la saturación de aceite de 0.45 a 0.23 en las cercanías del pozo durante los periodos de inyección y remojo debido al desplazamiento del crudo por el tratamiento.

Figura 4-17 Variación de la saturación de aceite con la distancia



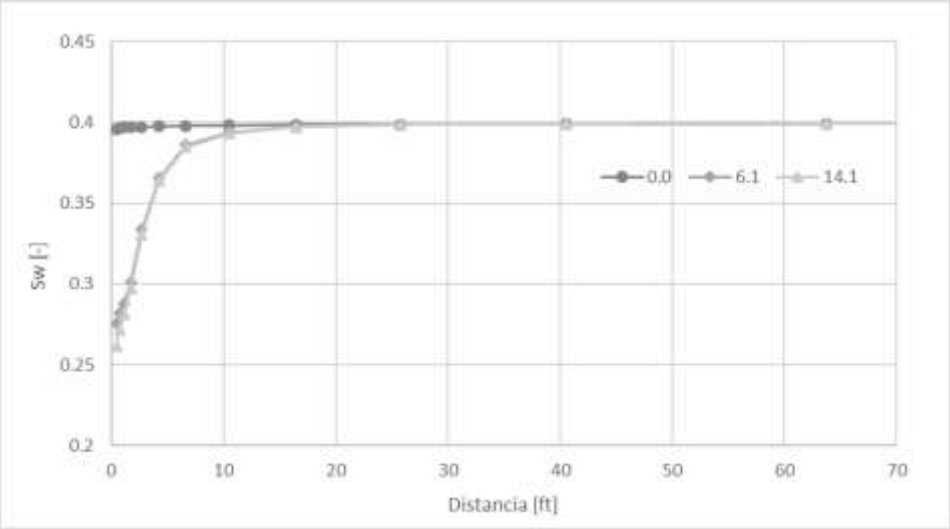
La Figura 4-18 se observa como inicialmente la saturación de gas se encontraba en aproximadamente en un 16%, durante la inyección tiene una fuerte disminución especialmente en las cercanías del pozo y aumenta a una saturación del 3% durante el remojo. Esto se debe al desplazamiento del gas durante la inyección.

Figura 4-18 Variación de la saturación de gas con la distancia



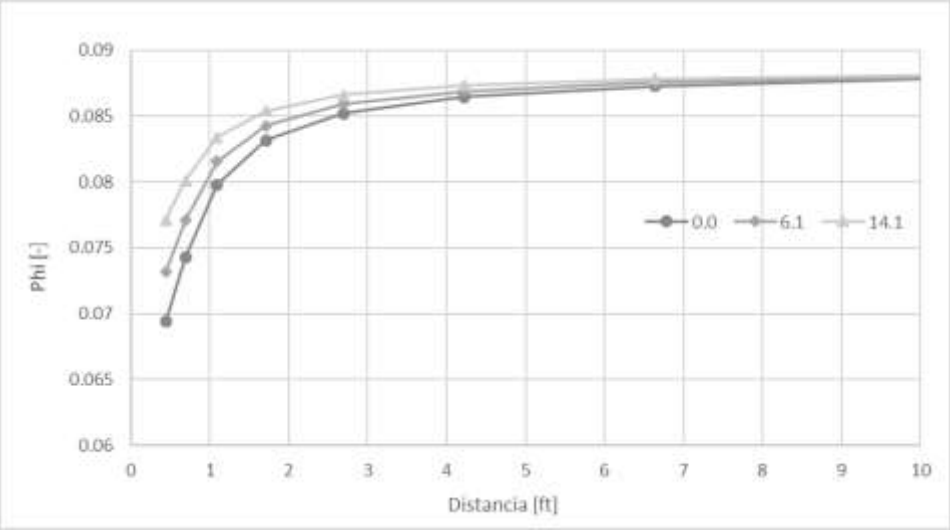
En la Figura 4-19 se observa como disminuye la saturación de agua durante la inyección y alcanza un mínimo durante el remojo del 26%. Al igual que la disminución en la saturación de gas, este comportamiento también se debe al desplazamiento del agua durante la inyección del tratamiento.

Figura 4-19 Variación de la saturación de agua con la distancia



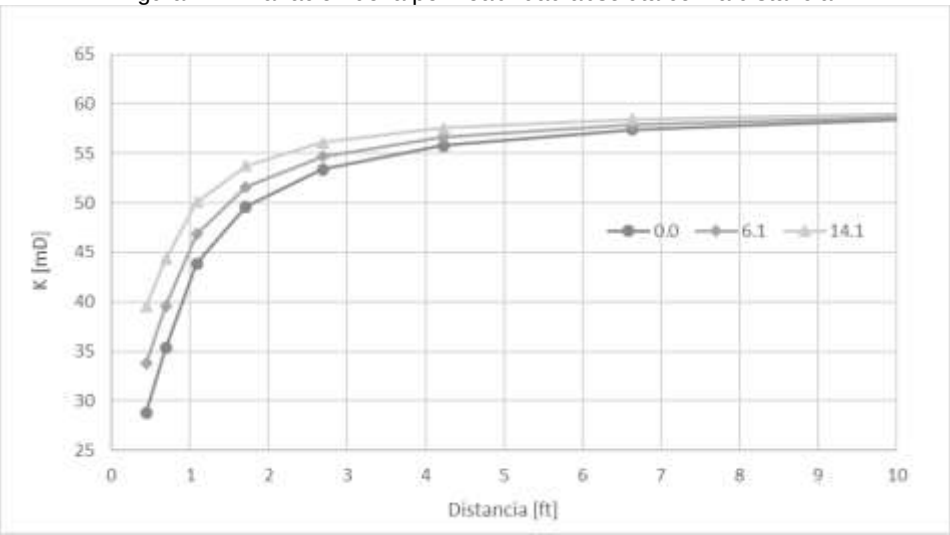
En la Figura 4-20 se ve como la porosidad aumenta durante la inyección del tratamiento y alcanza su punto máximo durante el periodo de remojo debido a que el solvente sigue disolviendo los asfaltenos depositados durante todo el proceso.

Figura 4-20 Variación de la porosidad con la distancia



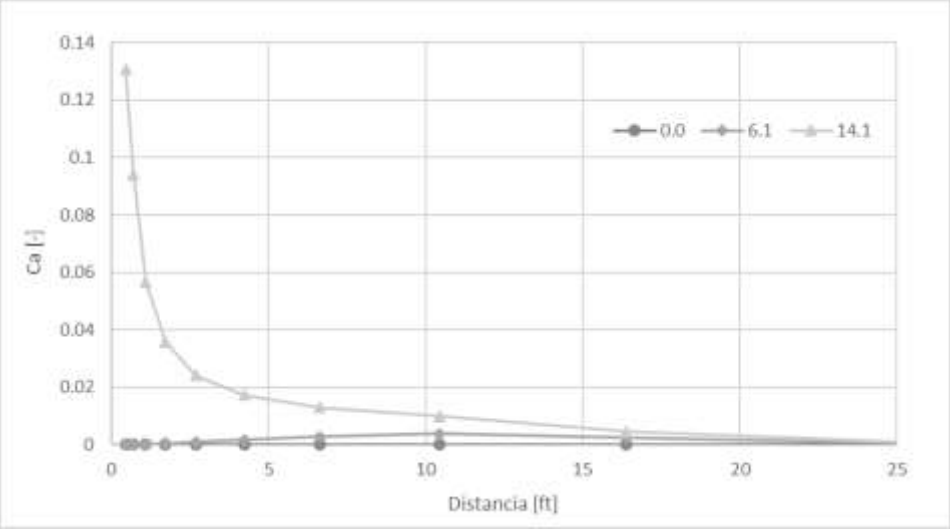
En la Figura 4-21 se observa un comportamiento de la permeabilidad similar al de la porosidad.

Figura 4-21 Variación de la permeabilidad absoluta con la distancia



En la Figura 4-22 los asfaltenos precipitados muestran un leve aumento durante la inyección, sin embargo, muestran un gran incremento durante el remojo en los primeros 5 pies. Para comprender este comportamiento es necesario tener en cuenta que al momento de la aplicación del tratamiento la presión de yacimiento es menor a la presión de burbuja y al presurizar el yacimiento se genera precipitación de los asfaltenos disueltos. Por lo tanto, se encuentran compitiendo el efecto disolutivo del solvente con el efecto precipitante de la presurización del yacimiento durante la aplicación del tratamiento. Durante el periodo de inyección la concentración de asfalteno precipitado muestra un leve aumento, de lo que se concluye que el efecto de la presurización es levemente superior al de la disolución. Luego, durante el remojo se observa un gran aumento de los asfaltenos precipitados principalmente en las cercanías del pozo y tiende a disminuir cuando se va adentrando en el yacimiento. En este caso, tanto la despresurización del yacimiento como la disolución de los asfaltenos tienden a aumentar la concentración de asfaltenos disueltos. Sin embargo, debido a que el modelo se planteó en equilibrio para las fases móviles en la fase oleica (asfaltenos disueltos y precipitados) y la cantidad de asfaltenos disueltos máxima a una presión dada está sujeta al comportamiento mostrado en la Figura 4-10, los asfaltenos disueltos por encima de esa concentración a una presión dada comienzan a sumarse a los asfaltenos precipitados.

Figura 4-22 Variación de la fracción volumétrica de asfaltenos precipitados con la distancia



La Figura 4-23 muestra como disminuye la concentración de asfaltenos depositados debido a su disolución durante la inyección y el periodo de remojo.

Figura 4-23 Variación de la fracción volumétrica de asfaltenos depositados con la distancia

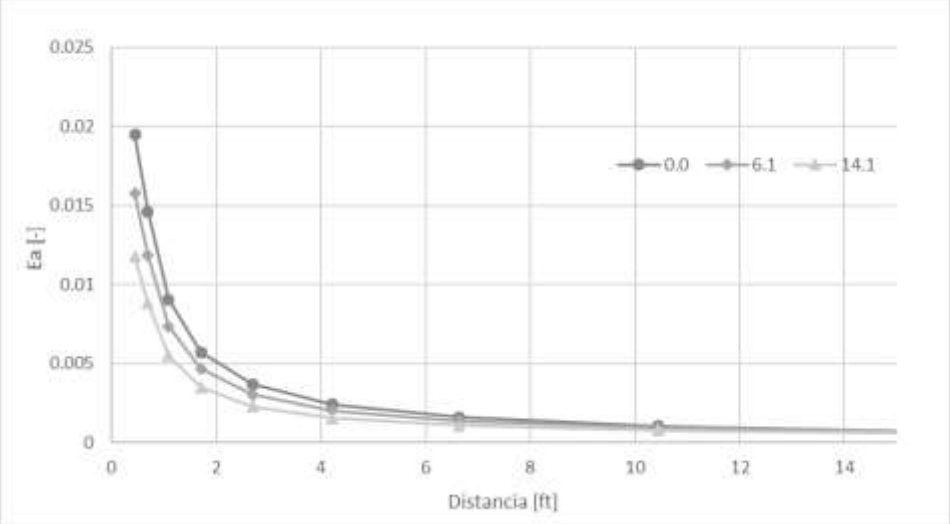
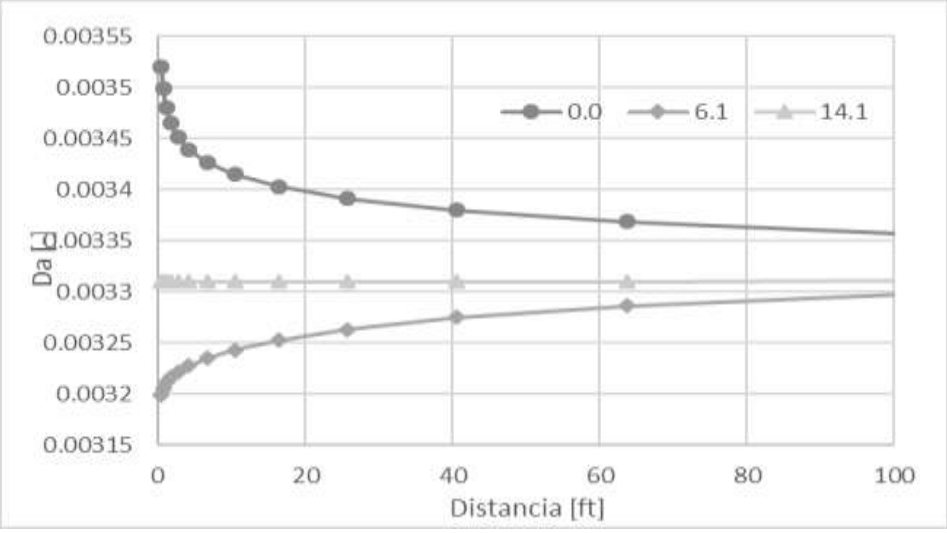
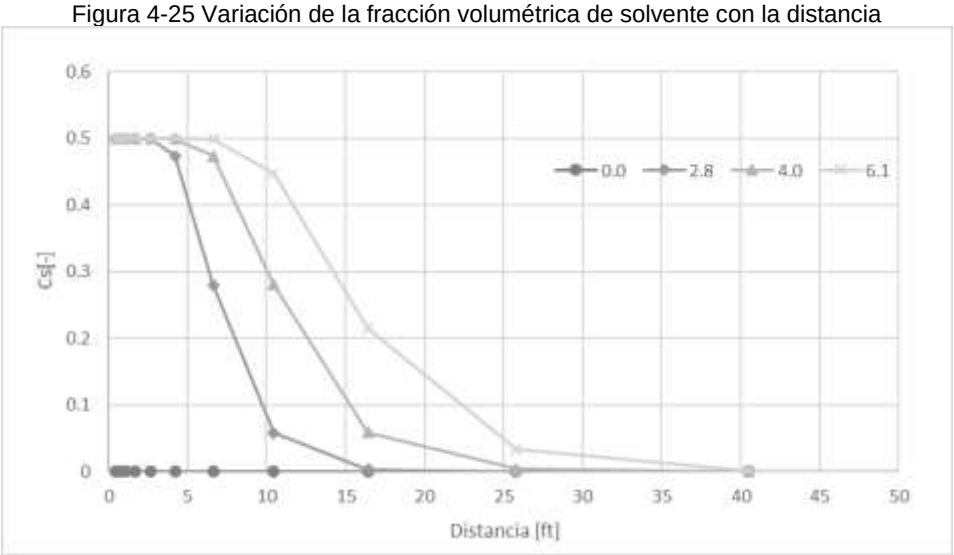


Figura 4-24 Variación de la fracción volumétrica de asfaltenos solubles con la distancia



La Figura 4-24 muestra como la fracción volumétrica de asfaltenos solubles D_a disminuye con el tiempo. Nuevamente, las implicaciones de la suposición de equilibrio y efecto conjunto de la solubilización y la presurización del yacimiento compiten. En este caso, la presurización le gana a la solubilización por lo que, al inyectar el solvente los asfaltenos disueltos tienden a precipitarse principalmente en las cercanías del pozo donde el yacimiento muestra mayor presurización. Luego, durante el remojo la presión disminuye y parte de los asfaltenos precipitados tienden a resolubilizarse.

Figura 4-25 Variación de la fracción volumétrica de solvente con la distancia



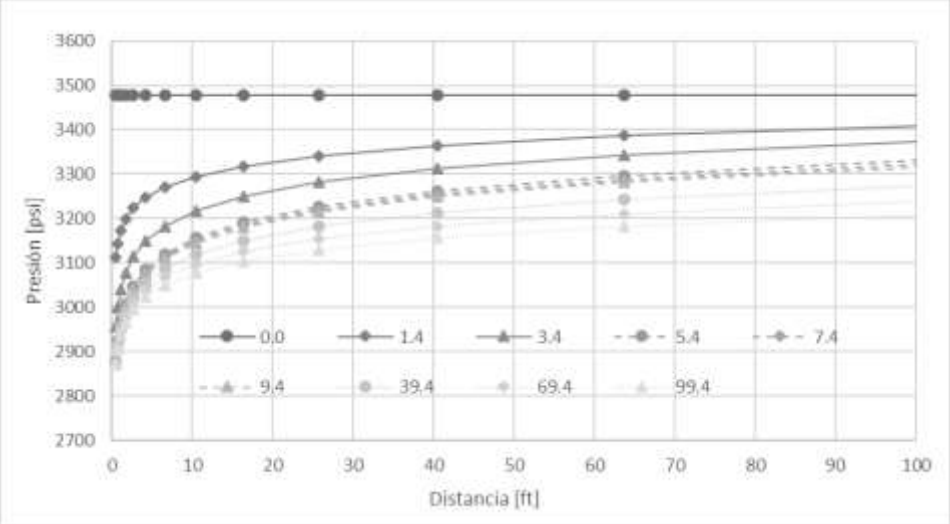
La Figura 4-25 muestra como la fracción volumétrica de solvente C_s aumenta con el tiempo durante todo el proceso de inyección del tratamiento. Se observa mayor concentración de tratamiento en los primeros 6 pies, luego la concentración comienza a disminuir con la distancia.

Simulaciones post-tratamiento

Los siguientes resultados muestran las simulaciones realizadas posterior a la aplicación del tratamiento, momento en el cual aplica el modelo de depositación presentado por Wang, S. 2000.

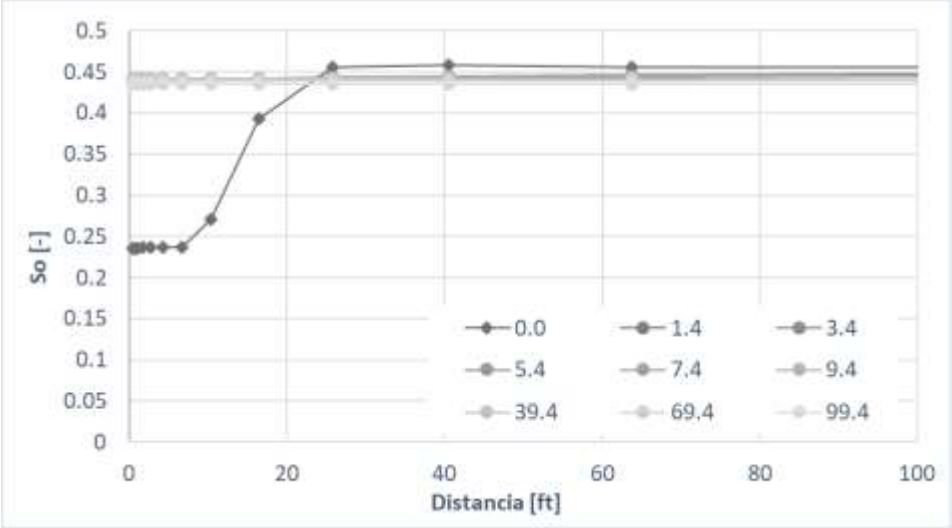
La Figura 4-26 muestra el restablecimiento de la presión post tratamiento desde los 3480 psi hasta alcanzar 2870 psi en las cercanías del pozo al día 100. La mayor caída de presión se observa durante los primeros 1.4 días de producción alcanzando una presión de 3100 psi.

Figura 4-26 Variación de la presión con la distancia post-tratamiento



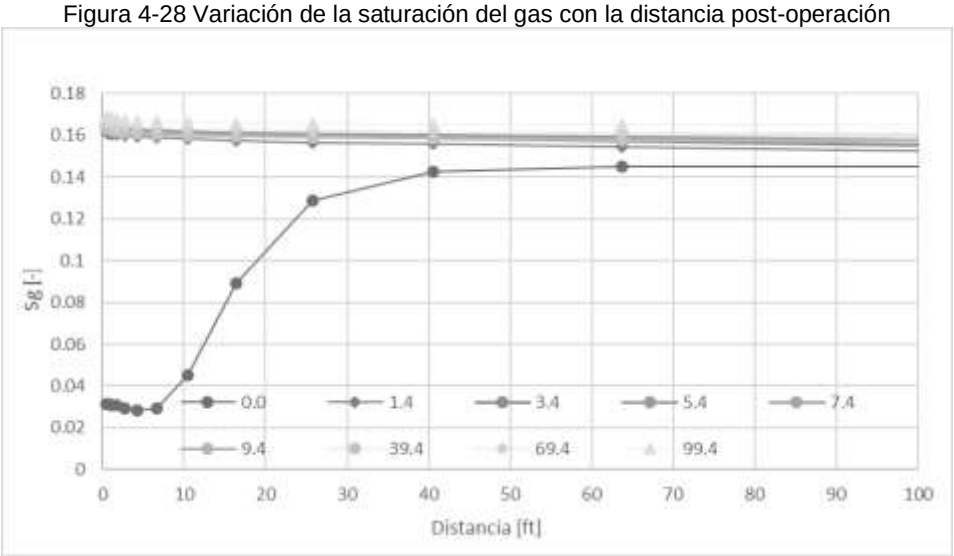
La Figura 4-27 muestra el restablecimiento de la saturación de aceite al nivel que se tenía antes de la aplicación del tratamiento dentro de los primeros 1.4 días después de iniciar la producción.

Figura 4-27 Variación de la saturación de aceite con la distancia post-tratamiento



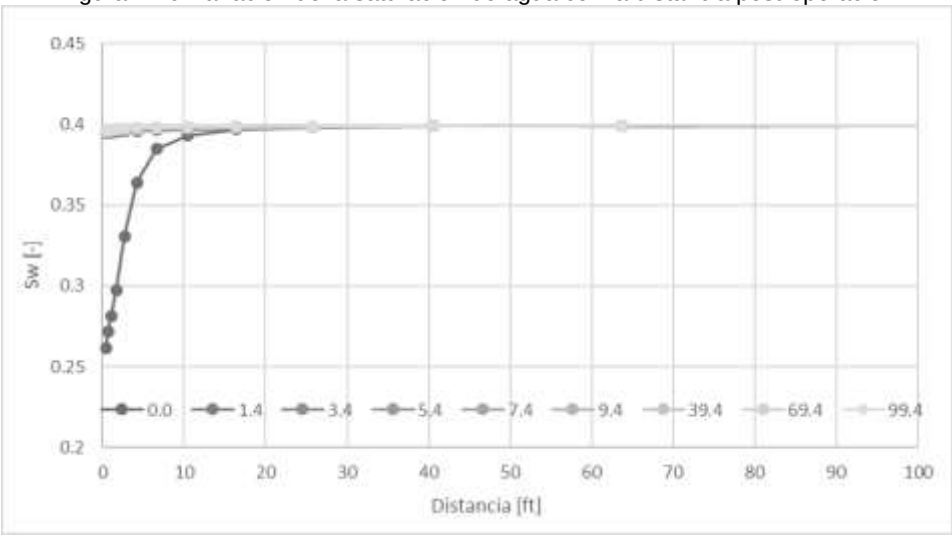
La Figura 4-28 muestra una saturación irreducible de gas del 17% que tiende a estabilizarse al día 1.4 y mantenerse constante en la distancia y el tiempo. La saturación irreducible de gas toma valores similares a los que se tenían previo a la aplicación del tratamiento.

Figura 4-28 Variación de la saturación del gas con la distancia post-operación



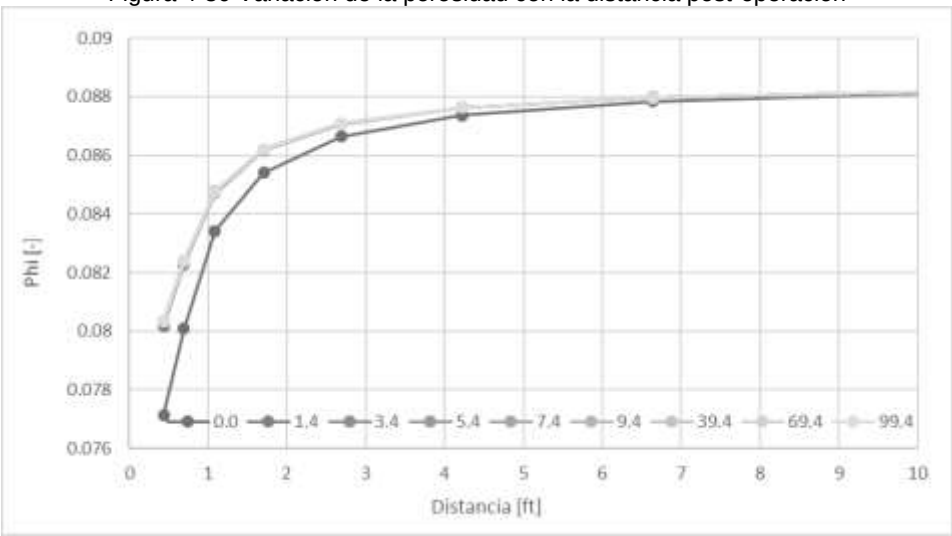
La Figura 4-29 muestra una saturación irreducible de agua del 40% que tiende a estabilizarse al día 1.4 y mantenerse constante en la distancia y el tiempo. La saturación irreducible de agua toma valores similares a los que se tenían previo a la aplicación del tratamiento.

Figura 4-29 Variación de la saturación de agua con la distancia post-operación



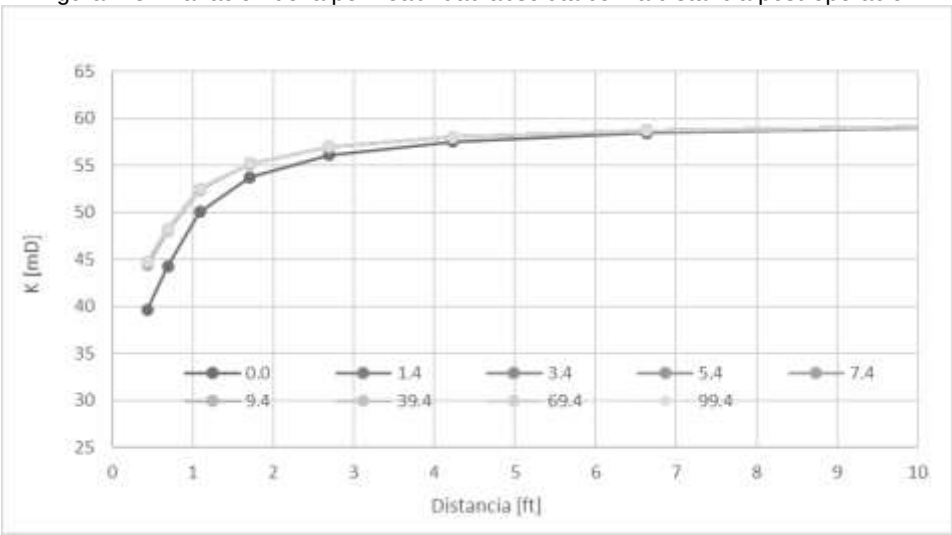
La Figura 4-30 muestra como la porosidad tiende a aumentar hasta los 1.4 días al disminuir la presión y luego se mantiene constante con el tiempo y la distancia. Aproximadamente a los 7 pies el yacimiento muestra una porosidad similar a la porosidad original del yacimiento.

Figura 4-30 Variación de la porosidad con la distancia post-operación



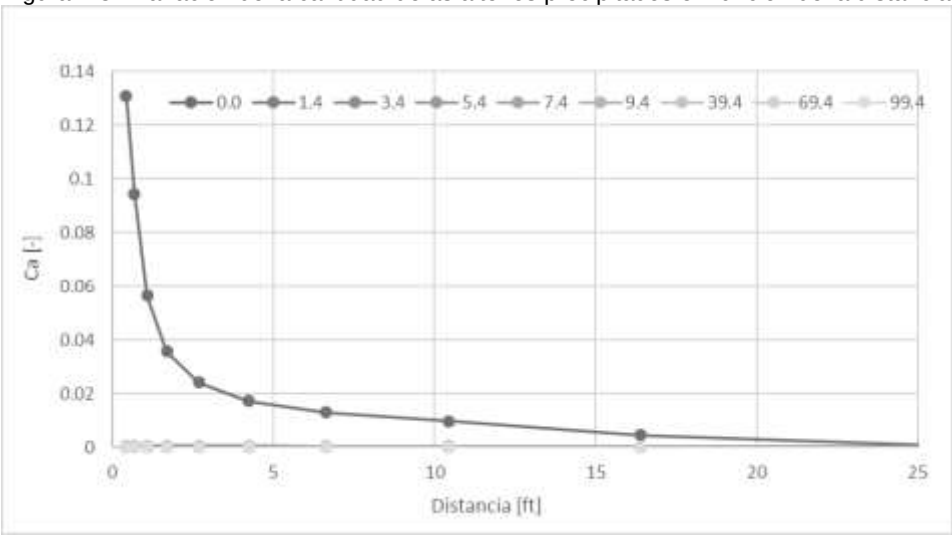
La Figura 4-31 muestra un aumento en la permeabilidad en el yacimiento debido a un proceso similar al que ocurre con la porosidad. Cerca de los 10 pies la permeabilidad se acerca a la permeabilidad absoluta del yacimiento de 60 mD.

Figura 4-31 Variación de la permeabilidad absoluta con la distancia post-operación



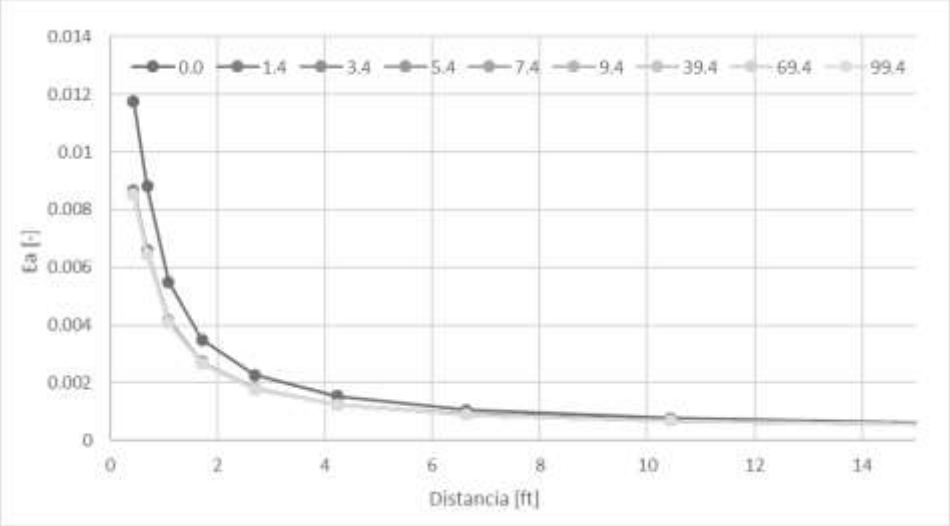
En la Figura 4-32 la fracción de asfaltenos precipitados tiende a disminuir debido al efecto resolubilizador de la disminución de la presión y la disolución del asfalteno mientras el tratamiento aún permanece en el yacimiento.

Figura 4-32 Variación de la cantidad de asfaltenos precipitados en función de la distancia



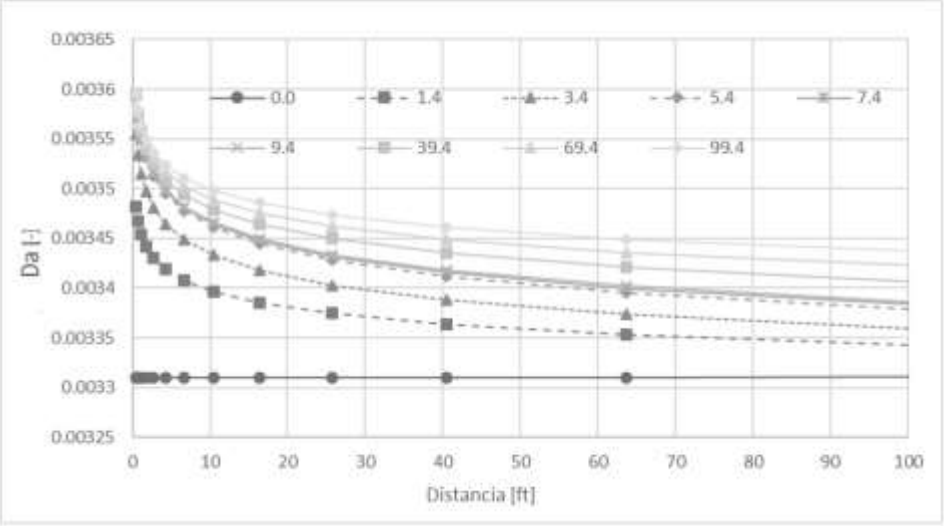
La Figura 4-33 muestra como la fracción volumétrica de asfaltenos depositados disminuye hasta el día 1.4 y no varía con el tiempo. También la depositación de asfaltenos es más alta en las caras del pozo.

Figura 4-33 Variación de la fracción volumétrica de los asfaltenos depositados en función de la distancia



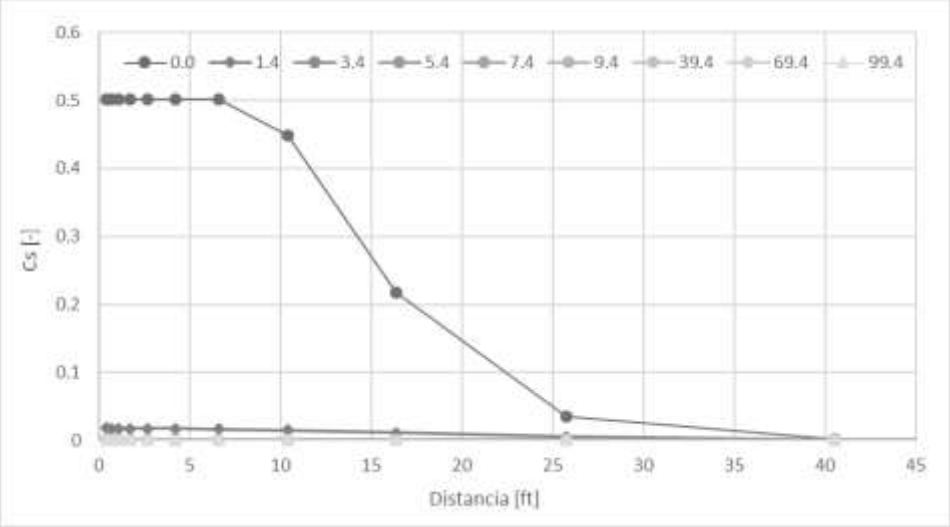
La Figura 4-34 muestra un aumento en la fracción volumétrica de asfaltenos disueltos D_a con el tiempo. El mayor aumento se ve dentro de los primeros 1.4 días y tiende a aumentar con el tiempo debido a la resolubilización de los asfaltenos al disminuir la presión en el yacimiento. La mayor cantidad de asfaltenos disueltos se observa en las cercanías del pozo donde la caída de presión es mayor.

Figura 4-34 Variación de la fracción volumétrica de asfaltenos disueltos en función de la distancia



La Figura 4-35 muestra que a los 1.4 días la fracción volumétrica de solvente C_s en el yacimiento se hace se hace prácticamente cero. Esto explica el comportamiento de las variables analizadas durante este periodo.

Figura 4-35 Variación de la fracción volumétrica de solvente en función de la distancia

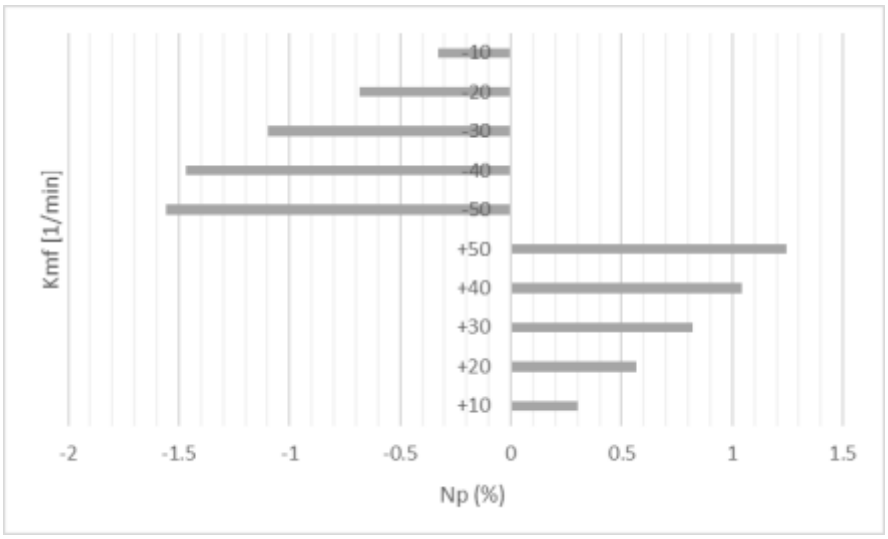


4.4. Análisis de Sensibilidad

En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se observa que los K_{mf} entre -0% y -50% se encuentran por debajo de la línea base y K_{mf} entre +10 y +50% se encuentran por encima de la línea base. Un aumento en los valores de K_{mt} equivaldría a usar un solvente con mayor capacidad de disolución. Esto podría asociarse a una disminución mayor del tamaño de las partículas de asfalteno.

La Figura 4-36 muestra que el volumen de petróleo producido N_p es directamente proporcional a la variación K_{mf} . Se observa también que las pérdidas de N_p por disminución de K_{mf} por debajo de la línea base son mayores a las ganancias que se obtienen al aumentar en una misma proporción el valor de K_{mf} por encima de la línea base.

Figura 4-36 análisis de sensibilidad K_{mf}



5. Conclusiones y Recomendaciones

A continuación, se presentan las conclusiones del desarrollo de esta tesis de maestría y recomendaciones para trabajos futuros.

5.1. Conclusiones

Del diseño y desarrollo del modelo se concluye:

- Se desarrolló una propuesta de modelo conceptual, matemático y numérico de disolución de asfaltenos en yacimiento, los cuales son escasos en literatura.
- Los modelos de depositación y disolución acoplados presentaron un buen ajuste de los datos de caudal de aceite, gas y agua antes, durante y después de la aplicación del solvente.
- En el modelo de disolución propuesto, solventes puros hace referencia a un tratamiento que solo consta de solventes aromáticos y no tiene en cuenta los fenómenos asociados a la adición de surfactantes ni dispersantes. Sin embargo, estos solventes químicos puros pueden ser mezclas de varios solventes aromáticos.
- El modelo de disolución logró reproducir de manera lógica el comportamiento de la presión, porosidad, permeabilidad, saturaciones, fracciones volumétricas de asfaltenos y solvente durante la aplicación del tratamiento en las cercanías del pozo.
- Es necesario modelar los asfaltenos disueltos y precipitados en no equilibrio para observar mejor el cambio en las fracciones volumétricas de los asfaltenos precipitados.
- El modelo permite simular el comportamiento de los asfaltenos por encima y por debajo de la presión de burbuja. Cuando el yacimiento se encuentra por encima de la presión de burbuja la disminución de la presión genera precipitación de asfaltenos. Cuando el yacimiento se encuentra por debajo de la presión de burbuja la disminución de la presión genera resolubilización de los asfaltenos.
- El volumen de petróleo producido N_p es directamente proporcional a la pendiente de la curva K_{mf} vs concentración de solvente.

5.2. Recomendaciones

- Modelar los asfaltenos disueltos y precipitados en no equilibrio.
- Tener en cuenta la dispersión de la fase precipitada en la fase oleica.
- Tener en cuenta el coeficiente de partición del solvente entre las fases oleica y volátil.
- Considerar que los asfaltenos precipitados se mueven a una velocidad diferente a la fase oleica.
- Tener en cuenta los asfaltenos adsorbidos sobre la superficie rocosa.
- Realizar pruebas de laboratorio de flujo en núcleos para la validación del modelo de disolución.
- Agregar los componentes surfactantes y dispersantes presentes en los tratamientos usados para la remediación del daño de formación causado por la depositación de asfaltenos y agregar los fenómenos de adsorción e inhibición asociados a la presencia de dichos componentes.
- Construir varias curvas de asfaltenos disueltos vs presión para diferentes relaciones de crudo/tratamiento para mitigar el efecto del uso del gráfico de asfaltenos disueltos vs presión para relacionar los asfaltenos disueltos y precipitados.

Bibliografía

Abdallah, D., Bazuhair, M., Zwolle, S., Dhabi, A., Oil, O., Ramanathan, K., & Stankiewicz, A. (2010). SPE 138040 Asphaltene Studies in on-shore Abu Dhabi Oil fields , PART III : Optimization of Field Chemicals for Remediation and Inhibition of Asphaltene Deposition.

Abou-kassem, J. H., Ali, S. M. F., & Islam, M. R. (2006). *Petroleum Reservoir Simulation A Basic Approach*.

Al-taq, A., Abou Zeid, S., Al-haji, H., & Saleem, J. (2013). SPE 164410 Removal of Organic Deposits from Oil Producing Wells in a Sandstone Reservoir : A Lab Study and a Case History, 1–14.

Alian, S., Singh, K., Saidu, A., Ismail, Z., & Anwar, M. (2013). SPE 165912 Organic Deposition : From Detection and Laboratory Analysis to Treatment and Removal.

Alkafeef, S. F., Al-medhadi, F., & Al-shammari, A. D. (2003). SPE 81570 Asphaltene Remedial Technology Using Advanced Deasphalted Oil.

Andersen, S. I., & Speight, J. G. (1999). Thermodynamic models for asphaltene solubility and precipitation. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, *22*(1–3), 53–66. https://doi.org/10.1016/S0920-4105(98)00057-6

Becker, H., Thomas, D., Doddridge, W., & McDougall, D. (1992). ASPHALTENE DEPOSITION CONTROL USING CHEMICAL CONTROL AGENTS.

Binshan, J., Zhian, L., Zenggui, W., & Guangzhong, L. (2001). SPE 68752 A study of removal of organic formation damage by experiments and modeling pproaches. *Proceedings of SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition*, 10. https://doi.org/10.2523/68752-MS

Civan, F. (2007). *Reservoir Formation Damage* (2nd ed.). Elsevier.

Darabi, H., & Sepehrnoori, K. (2015). SPE 173284 Modeling and Simulation of Near-Wellbore Asphaltene Remediation Using Asphaltene Dispersants. *SPE Reservoir Simulation Symposium*, 14. https://doi.org/10.2118/173284-MS

Fatah, W. A., & Nasr El Din, H. A. (2008). SPE 117251 Acid Emulsified in Xylene : A Cost-Effective Treatment to Remove Asphaltene Deposition and Enhance Well Productivity.

Franco, C. A., Nassar, N. N., & Cortés, F. B. (2014). Removal of oil from oil-in-saltwater emulsions by adsorption onto nano-alumina functionalized with petroleum vacuum residue. *Journal of Colloid and Interface Science*, *433*, 58–67.

https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.07.011

Franco, C. A., Nassar, N. N., Ruiz, M. A., Pereira-Almao, P., & Cortés, F. B. (2013). Nanoparticles for inhibition of asphaltenes damage: Adsorption study and displacement test on porous media. *Energy and Fuels*, *27*(6), 2899–2907. https://doi.org/10.1021/ef4000825

Frost, K. A., Daussin, R. D., & Domelen, M. S. Van. (2008). SPE 112420 New , Highly Effective Asphaltene Removal System With Favorable HSE Characteristics.

Gray, M. R., Tykwinski, R. R., Stryker, J. M., & Tan, X. (2011). Supramolecular assembly model for aggregation of petroleum asphaltenes. *Energy and Fuels*, *25*(7), 3125–3134. https://doi.org/10.1021/ef200654p

Groffe, P., Volle, J., & Ziada, A. (1995). SPE 30128 Application of Chemicals in Prevention and Treatment of Asphaltene Precipitation in Crude Oils.

Hirschberg, a., deJong, L. N. J., Schipper, B. a., & Meijer, J. G. (1984). Influence of Temperature and Pressure on Asphaltene Flocculation. *Society of Petroleum Engineers Journal*, *24*(3), 283–293. https://doi.org/10.2118/11202-PA

Houchin, L., & Hudson, L. (1986). SPE 14818 The Prediction, Evaluation, And Treatment of Formation Damage Caused by Organic Deposition.

Ijogbemeye, C. (University of P. H., & Ebhodaghe, F. (University of P. H. (2011). Asphaltene Deposition and Remediation in Crude Oil Production: Solubility Technique. https://doi.org/1816-949X

Jamaluddin, A., Nazarko, W., Sills, S., & Fuhr, B. (1996). SPE 28994 Deasphalted Oil : A Natural Asphaltene Solvent, (August), 161–165.

Khanifar, A., Demiral, B., & Darman, N. (2011). SPE 143488 Modelling of Asphaltene Precipitation and Deposition during WAG Application. *International Petroleum Technology Conference*, 11.

Lightford, S., Pitoni, E., Spa, E., Armesi, F., Mauri, L., & Eni, E. (2008). Development and Field Use of a Novel Solvent / Water Emulsion for the Removal of Asphaltene Deposits in Fractured Carbonate Formations, (December 2006), 24–27.

Liu, X., Martín-Calvo, A., McGarrity, E., Schnell, S. K., Calero, S., Simon, J. M., … Vlugt, T. J. H. (2012). Fick diffusion coefficients in ternary liquid systems from equilibrium molecular dynamics simulations. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, *51*(30), 10247–10258. https://doi.org/10.1021/ie301009v

Mansoori, G, (University of Illinois). (2010). Remediation of Asphaltene and other Heavy

Organic Deposits in Oil Wells and in Pipelines G . Ali Mansoori (University of Illinois).

Minssieux, L. (1998). SPE 39447 Removal of Asphalt Deposits by Cosolvent Squeeze.

Minssieux, L. (2001). SPE 69672 Removal of Asphalt Deposits by Cosolvent Squeeze : Mechanisms and Screening, (March), 39–46.

Misra, S., Abdallah, D., Nuimi, S., & Dhabi, A. (2013). SPE 164175 Successful Asphaltene Cleanout Field Trial in on-shore Abu Dhabi Oil Fields, (March), 10–13.

Mullins, O. C., Sabbah, H., Pomerantz, A. E., Andrews, A. B., Ruiz-morales, Y., Mostow, F., … Zare, R. N. (2012). Advances in Asphaltene Science and the Yen − Mullins Model.

Murtaza, S., Al-Ruwaily, A., Taqi, A. A., Qahtani, S., Chacon, A., Gonzalez, A., & Bustamante, E. (2013). SPE 164434 Wellbore Asphaltene Cleanout Using a New Solvent Formulation in a Horizontal Open Hole Oil Producer in Carbonate Reservoir of North Ghawar Field – Scripting a Success Story, (Md), 1–12.

Newberry, M., & Barker, K. (2000). SPE 58723 Organic Formation Damage Control and Remediation.

Pacheco, J., & Mansoori, A. (1997). SPE-38966 In Situ Remediation of Heavy Organic Deposits Using Aromatic Solvents.

Pereira, J. C., Delgado-Linares, J., Briones, a., Guevara, M., Scorzza, C., & Salager, J.-L. (2011). The Effect of Solvent Nature and Dispersant Performance on Asphaltene Precipitation from Diluted Solutions of Instable Crude Oil. *Petroleum Science and Technology*, *29*(23), 2432–2440. https://doi.org/10.1080/10916461003735061

Rashed, A. M., Ghloum, E. F., Al-matrook, M. F., & Oskui, G. R. (2012). SPE 163316 Continuous Solvent Flush Approach for Asphaltene Precipitations in a Kuwaiti Reservoir : Phase I - An Experimental Solvent Screening.

Salgaonkar, L., & Danait, A. (2012). SPE 160877 Environmentally Acceptable Emulsion System : An Effective Approach for Removal of Asphaltene Deposits, (Mansoori 1997).

Samuelson, M. L., & Schlumberger, D. (1992). Alternatives to Aromatics for Solvency of Organic Deposits.

Sanada, A., & Miyagawa, Y. (2006). SPE 101102 A Case Study of a Successful Chemical Treatment to Mitigate Asphaltene Precipitation and Deposition in Light Crude Oil Field. *SPE Asia Pacific Oil & Gas Conference and Exhibition*. https://doi.org/10.2118/101102-MS

Sheng, J. (2011). *Modern Chemical Enhanced Oil Recovery*. Elsevier.

Solaimany-Nazar, A. R., & Zonnouri, A. (2011). Modeling of asphaltene deposition in oil

reservoirs during primary oil recovery. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, *75*(3–4), 251–259. https://doi.org/10.1016/j.petrol.2010.11.017

Trbovich, M. G., & King, G. E. (2013). Asphaltene Deposit Removal: Long-Lasting Treatment With a Co-Solvent. *SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*, *i*. https://doi.org/10.2118/21038-MS

Wang, S. (2000). *Simulation of Asphaltene Deposition in Petroleum Reservoirs During Primary Oil Recovery*.

Wang, Y., Abrahamsson, B., Lindfors, L., & Brasseur, J. G. (2012). Comparison and analysis of theoretical models for diffusion-controlled dissolution. *Molecular Pharmaceutics*, *9*(5), 1052–1066. https://doi.org/10.1021/mp2002818