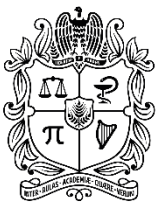


UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Desarrollo de un modelo fenomenológico y simulación numérica de la remediación química del daño de formación por precipitación de asfaltenos

Guiber Olaya Marín

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Minas, Departamento de Procesos y Energía
Medellín, Colombia
Año 2020

Desarrollo de un modelo fenomenológico y simulación numérica de la remediación química del daño de formación por precipitación de asfaltenos

Guiber Olaya Marín

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:

Doctor en Ingeniería – Sistemas Energéticos

Director:

Ph.D., Pedro Nel Benjumea Hernández

Codirector:

Ph.D., Juan Manuel Mejía Cárdenas

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Minas, Departamento de Procesos y Energía

Medellín, Colombia

Año 2020

(Dedicatoria o lema)

A Sandra, por su paciencia y comprensión a mis ausencias presenciales, durante el tiempo que duró el proyecto.

A Daniela y Miguel Ángel, por ser esa fuerza viva que no me dejó flaquear en los momentos más difíciles.

A mis padres y hermanos, ser el apoyo incondicional.

Agradecimientos

Agradezco a Dios por haberme permitido enfrentar este proyecto en buenas condiciones de salud física y mental.

Agradezco a la Universidad Surcolombiana por otorgarme la comisión de estudios fundamental para realizar el doctorado, a Colciencias por el apoyo económico brindado y a la Universidad Nacional de Colombia – Sede Medellín, por acogerme como estudiante de doctorado y permitirme utilizar sus instalaciones.

Quiero agradecer de manera muy especial a mi tutor y amigo, Pedro Nel Benjumea Hernández, por su orientación, comprensión y apoyo incondicional durante todo este proceso de crecimiento académico y personal.

Agradecer a mi codirector, Juan Manuel Mejía Cárdenas, por su orientación en el desarrollo del modelo fenomenológico, a los profesores Farid Bernardo Cortes y Sergio Hernando Lopera por todo el apoyo brindado en la realización de las pruebas de laboratorio.

Además, quiero agradecer a todas aquellas personas que de una u otra forma me brindaron su apoyo y colaboración para sacar adelante esta tesis. Que Dios los bendiga.

Resumen

En esta tesis se presenta el desarrollo de un modelo fenomenológico para la remediación química del daño de formación por precipitación de asfaltenos. Se estableció el modelo matemático de la fenomenología que se presenta al inyectar tratamientos químicos a un yacimiento con el fin de revertir las pérdidas de porosidad y permeabilidad. Se realizaron pruebas de disolución de asfaltenos en solventes puros y en mezclas en tolueno, xileno y quinolina; obteniendo hasta el 85% de disolución en tolueno en concentraciones de 100 ppm. Se encontró que no hay sinergia entre solventes, dispersantes y surfactantes en la disolución. Con tratamientos comerciales se encontró sinergias entre el xileno y el solvente mutual. Además, se validó el modelo con datos de laboratorio con pruebas cinéticas de disolución de asfaltenos en tratamientos químicos y pruebas de desplazamiento de fluidos tratados con la remediación en núcleos.

Palabras claves: Asfaltenos, disolución, modelo fenomenológico, remediación química, daño de formación.

Abstract

“Development of a phenomenological model and numerical simulation of the chemical remediation of formation damage by asphaltene precipitation”.

This thesis presents the development of a phenomenological model for chemical remediation of formation damage due to asphaltene precipitation. The mathematical model of the phenomenology that occurs when injecting chemical treatments into a reservoir was established to reverse the losses of porosity and permeability. Asphaltenes dissolution tests were carried out in pure solvents and in mixtures in toluene, xylene and quinoline, obtaining up to 85% of dissolution in toluene in concentrations of 100 ppm. It was found that there is no synergy between solvents, dispersants, and surfactants in the solution. Synergies between xylene and mutual solvent were found with commercial treatments. In addition, the model was validated with laboratory data with kinetic tests for dissolving asphaltenes in chemical treatments and fluid displacement tests treated with remediation in cores.

Keywords: Asphaltenes, dissolution, phenomenological model, chemical remediation, formation damage.

Contenido

Pág.

Resumen ..... **IX**

Lista de figuras ..... **XIV**

Lista de tablas ..... **XVI**

Lista de Símbolos y abreviaturas **18**

Introducción **1**

Objetivo General 4

Objetivos EspecíficosDesarrollar un modelo conceptual que represente los fenómenos de disolución, dispersión y separación de los asfaltenos depositados sobre la roca. 4

Aportes de la tesis 4

Estructura de la tesis 5

1. Marco teórico y estado del arte **7**

1.1 Daño de formación 7

1.1.1 Daño de formación por precipitación de orgánicos 8

1.1.2 Daño de formación por depositación de asfaltenos 8

1.2 Asfaltenos 8

1.3 Remediación del daño por precipitación de asfaltenos 11

1.3.1 Remediación química del daño de formación 12

1.3.2 Solventes 12

1.3.3 Surfactantes 13

1.3.4 Dispersantes 14

1.3.5 Estado del arte de la remediación química 15

1.4 Solubilidad 19

1.4.1 Teorías y modelos de disoluciones 19

1.4.2 Miscibilidad entre dos líquidos. 26

1.5 Solubilidad de los asfaltenos en el crudo 27

1.5.1 Modelo de Scatchard-Hildebrand 27

1.5.2 Modelo de Hirschberg 28

1.5.3 Modelo de De Boer 28

1.6 Parámetro de solubilidad 30

1.6.1 Parámetro de solubilidad del crudo 30

1.6.2 Determinación del parámetro de solubilidad del asfalteno 38

1.6.3 Efecto de la temperatura sobre el parámetro de solubilidad 41

1.7 Modelos matemáticos de disolución 41

1.7.1 Modelos de disolución. 41

1.7.2 Estado del arte de modelos de remediación 44

2. Materiales y métodos 47
2.1. Materiales 47
2.1.1. Asfaltenos 47
2.1.2. Agentes químicos 47
2.1.3. Crudo 48
2.2. Métodos 49
2.2.1. Caracterización de asfaltenos 49
2.2.2. Caracterización de los agentes químicos 50
2.2.3 Caracterización de los tratamientos 51
2.2.4 Caracterización del crudo 51
2.2.5 Corrección del Análisis SARA 52
2.2.6 Pruebas de disolución 57
2.2.7 Equivalente transparente del crudo 62
2.2.8 Análisis del Modelo teórico de la disolución 65

3. Modelo fenomenológico de la depositación de asfaltenos y de la remediación química 74
3.1 Modelo conceptual de la depositación de asfaltenos 74
3.1.1 Proceso A-B. 74
3.1.2 Proceso B-C. 75
3.1.3 Proceso C-D. 77
3.2 Modelo de la remediación química 78
3.2.1 Especies y fases del modelo conceptual 78
3.2.2 Transferencia de masa entre fases 80
3.3 Modelo matemático de la remediación química 81
3.3.1 Ecuaciones gobernantes 82
3.1.1. Ecuaciones constitutivas 85
3.4 Modelo numérico 90
3.4.1 Aproximación en volúmenes finitos 91
3.4.2 Sistema de ecuaciones algebraicas 95
3.4.3 Método de solución 96
3.5 Modelo computacional 97

4. Resultados 101
4.1 Caracterización de materiales 101
4.1.1. Caracterización de los Asfaltenos 101
4.1.2. Caracterización de los agentes químicos y tratamientos 103
4.1.3. Caracterización del crudo 105
4.2 Pruebas de disolución 107
4.2.1 Disolución de asfaltenos (AC) del bloque B1 107
4.2.2 Disolución de asfaltenos en solvente, dispersante y surfactante 109
4.2.3 Disolución de asfaltenos con tratamientos comerciales 111
4.2.4 Disolución de asfaltenos según tamaño de partícula 112
4.3 Ajuste de modelos matemáticos de disolución a datos experimentales 114
4.3.1 Disolución con solventes aromáticos puros 114
4.3.2 Disolución con solvente, dispersante y surfactante 114
4.3.3 Disolución con tratamientos comerciales 115
4.3.4 Disolución de asfaltenos según el tamaño de partícula 115

4.4 Pruebas de disolución de asfaltenos con tratamientos comerciales en núcleos sintéticos 116
4.5 Simulación numérica y aplicación del modelo 117
4.5.1 Ajuste del modelo de daño 120
4.5.2 Simulación numérica a escala de núcleo 122
4.5.3 Simulación numérica a escala de pozo 127

5. Conclusiones y recomendaciones 131
5.1. Conclusiones 131
5.2. Recomendaciones 132

A. Anexo: Crudo equivalente 135

Bibliografía 139

Lista de figuras

Pág.

Figura 1-1: Análisis SARA del crudo muerto 9
Figura 1-2: Modelo de Yen- Mullins..... 10
Figura 1-3: Tamaño de los asfaltenos 10
Figura 1-4: Tecnologías de remediación del daño por asfaltenos 11
Figura 1-5: Representación configuracional de mezcla 24
Figura 1-6: Solubilidad de asfaltenos en crudos livianos 29
Figura 1-7: Diagrama para el cálculo del parámetro de solubilidad del crudo..... 37
Figura 1-8: Difusión molecular en la disolución[115] 43
Figura 2-1: Comportamiento de las propiedades del crudo con la presión 53
Figura 2-2: Diferencia entre crudo muerto y vivo. 54
Figura 2-3: Diseño de experimentos para disolución..... 59
Figura 2-4: Proceso de disolución de asfaltenos. 65
Figura 2-5: Partícula esférica de asfalteno 66
Figura 3-1: Envolvente de precipitación de asfaltenos 75
Figura 3-2: Estado de los Asfaltenos en el yacimiento 77
Figura 3-3: Fases y especies en el medio poroso 80
Figura 3-4: Transferencia de masa interfacial de asfaltenos. 81
Figura 3-5: Malla radial del pozo en 1D..... 91
Figura 3-6: Diagrama de flujo de la simulación..... 99
Figura 4-1: Curva de absorbancia del FTIR 102
Figura 4-2: Comportamiento de propiedades del crudo con la presión..... 105
Figura 4-3: Disolución de asfaltenos en solventes aromáticos 107
Figura 4-4: Disolución de asfaltenos en solvente, dispersante y surfactante 109
Figura 4-5: Superficie de disolución de asfaltenos a 6 y 24 horas 110
Figura 4-6: Disolución de asfaltenos en tratamientos comerciales 111
Figura 4-7: Disolución de asfalteno en tolueno..... 113

Figura 4-8: Concentración de asfaltenos en tolueno a las 24 horas.....113
Figura 4-9: Permeabilidades y recobro de aceite antes y después del tratamiento DXD. 116
Figura 4-10: Ajuste del modelo de disolución de primer orden a datos experimentales 119
Figura 4-11: Perfiles de adsorción del surfactante.....119
Figura 4-12: Representación del núcleo como malla de simulación.....120
Figura 4-13: Recobro de aceite experimental y simulado antes y después del DXD.....122
Figura 4-14: Asfaltenos disueltos en el crudo 123
Figura 4-15: Asfaltenos dispersos en el crudo.....124
Figura 4-16: Asfaltenos depositados en la roca.....125
Figura 4-17: Sensibilidad del modelo a las variables de concentración 126
Figura 4-18: Producción de aceite: antes, durante y después del tratamiento químico. 128
Figura 4-19: Producción de gas: antes, durante y después del tratamiento químico. ...129
Figura 4-20: Producción de agua: antes, durante y después del tratamiento químico. .129

Lista de tablas

Pág.

Tabla 1.1: Pruebas experimentales y aplicación de tratamientos 16
Tabla 1.2: Parámetro de solubilidad de Hansen de asfaltenos extraídos[75] 39
Tabla 1.3: Comparación de diferentes modelos de remediación química 46
Tabla 2.1: Agentes químicos grado analítico de los bloques B1 y B2 48
Tabla 2.2: Agentes químicos grado comercial del bloque B3..... 48
Tabla 2.3: Componentes por cada bloque de solventes. 58
Tabla 2.4: Tratamientos comerciales..... 60
Tabla 2.5: Especies presentes en el tratamiento DXD (% v/v)..... 61
Tabla 2.6: Propiedades calculadas del tratamiento DXD 61
Tabla 2.7: Condiciones durante las pruebas de desplazamiento 62
Tabla 2.8: Parámetros de solubilidad de solventes puros..... 64
Tabla 3.1: Especies y fases del modelo conceptual de la remediación..... 79
Tabla 3.2: Variables incógnitas del modelo matemático 90
Tabla 4.1: Análisis elemental del asfalteno..... 101
Tabla 4.2: Relaciones atómicas..... 102
Tabla 4.3: Análisis FTIR a los asfaltenos AC..... 102
Tabla 4.4: Caracterización del asfalteno..... 103
Tabla 4.5: Propiedades de los agentes químicos. 103
Tabla 4.6: Caracterización de componentes de los tratamientos comerciales. 104
Tabla 4.7: Componentes de las especies utilizadas en los tratamientos..... 104
Tabla 4.8: Caracterización de los tratamientos comerciales 104
Tabla 4.9: Análisis SARA del crudo del crudo colombiano (% w/w) 106
Tabla 4.10: Parámetro de solubilidad del crudo a partir del análisis SARA..... 106
Tabla 4.11: Equivalente transparente del crudo..... 107
Tabla 4.12: Tratamientos con solventes puros. 108
Tabla 4.13: Solubilidad de asfaltenos en solventes aromáticos[138]. 108

Tabla 4.14: Tratamientos con solvente, surfactante y dispersante 109
Tabla 4.15: Disolución estática con diferentes tamaños de agregados. 113
Tabla 4.16: Parámetros del modelo cinético de disolución en mezclas TXQ.....114
Tabla 4.17: Parámetros del modelo cinético de disolución en mezclas T-D-H 115
Tabla 4.18: Parámetros del modelo cinético de disolución en remediación comercial...115
Tabla 4.19: Parámetros del modelo cinético de disolución por tamaños 115
Tabla 4.20: Resultados de las pruebas de desplazamiento. 117
Tabla 4.21: Datos del núcleo en la simulación 121
Tabla 4.22: Tiempos de simulación por etapa.....121
Tabla 4.23: Parámetros ajustados del modelo de daño de formación 122
Tabla 4.24: Características del pozo.....127
Tabla 4.25: Volumen acumulado de fluidos producidos 129

Lista de Símbolos y abreviaturas

Símbolos con letras latinas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
a_i	Actividad del componente i	Adimensional	Ec 1.11
A	Porcentaje másico de asfaltenos		
A_p	Área superficial de la partícula	m^2	
$A_p(t)$	Área superficial de una partícula esférica en función del tiempo	m^2	Ec 3.18
A^{r*}	Fracción másica corregida de aromáticos en el crudo		Ec 2.44
A^{s*}	Fracción másica corregida de asfaltenos		Ec 2.46
A^r	Porcentaje másico de hidrocarburos aromáticos		
B_o	factor volumétrico del crudo	m^3/m^3	
$\#C$	Número de carbonos aromáticos alifáticos	Adimensional	
$C(t)$	Concentración como función del tiempo	mg/L	Ec 1.41
C^*	Factor de corrección	Adimensional	Ec 2.5
$\tilde{C}$	Concentración molar	mol/cm^3	
$C_{\max}$	Concentración máxima	mg/L	C
C_{eq}	Concentración de equilibrio	mg/L	
C_b	Concentración del bulbo	mg/L	
$dx = \epsilon$	Espesor de la capa de difusión másica	m	
dm	Diferencial de masa	kg	

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
D_m	Coeficiente de difusión molecular	$m^2/_s$	Ec 3.16 Ec 3.24
E_a	Fracción volumétrica depositada		
F_{RI}	Función del índice refractivo	Adimensional	Ec 2.18
f_i^j	Fugacidad del componente i en la fase j	atm	
$f_i^{o,j}$	Fugacidad estándar o de referencia del componente i en la fase j	atm	
f_a	Factor de aromaticidad	Adimensional	Ec 1.35
f_p	Coeficiente de ajuste de la permeabilidad		
G	Energía libre de Gibbs	J	
H	Entalpia	J	Ec 1.19
$H\%$	Porcentaje en peso de hidrógeno		Ec 1.37
h	Constante de Plank	$kg \cdot m^2 \cdot s^{-1}$	
h	Espesor de la capa de difusión	M	
J	Flux masico	Kg/s	Ec 3.8
k	Constante cinética de la disolución		
K_j	Permeabilidad de la fase j	mD	
λ	Constante de Stefan-Boltzmann	$\frac{W}{m^2 \cdot K^4}$	5.670373×10^{-8}
KB	Número Kauri Butanol	Adimensional	
m	Masa	Kg	
M_t	Masa total de asfaltenos en el crudo		
M_{sol}	Masa de asfaltenos disuelta en el crudo		
$\dot{m}'''_{i,j \to j*}$	Transferencia de masa entre fases		
M_i	Masa molar del componente i	g/mol	
n_i	Moles del componente i	mol	
N_o	Número de Avogadro	mol^{-1}	
NHT	Heptol Number		
P	Presión	atm	

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
P_i	Presión inicial del yacimiento	psi	
P_{cjj*}	Presión capilar de la interfase entre j y $j*$		
∇P	Variación de la presión para una unidad de volumen de fluido		
$\dot{q}$	Caudal		
R	Constante universal de gases	J mol^{-1} K^{-1}	$\frac{P\tilde{v}}{T}$
r	Relación entre los volúmenes molares del solvente y soluto	Adimensional	$\tilde{v}_1/\tilde{v}_2$
RI	Índice refractivo		
R_m	Refractividad molar	m^3/mol	Ec 2.19
R_s	Razón de gas disuelto en el crudo	(m^3/m^3)	Ec 2.30
R	Porcentaje másico de resinas		
R^{e*}	Fracción másica corregida de resinas		Ec 2.45
R_p	Radio de la partícula	m	Ec 3.21
R_d	Radio de disolución	m	
S	Entropía molar	J/mol	
S^a	Porcentaje másico de hidrocarburos saturados		
S_j	Saturación o fracción volumétrica que ocupa la fase j del espacio poroso		
S^{s*}	Fracción corregida de saturados		Ec 2.43
T	Temperatura	°K	
t	Tiempo	Segundos	
U	Energía interna de vaporización	J	
$\mathbf{u}$	Velocidad		
$\tilde{v}$	Volumen molar	mL/mol	
v_o	Frecuencia de absorción de luz ultravioleta	Hz	
V	Volumen	m^3	

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
V_c	Diferencial de volumen de control		
$\mathbf{v}$	Flujo neto de un campo vectorial		
v_l	velocidad intersticial de la fase liquida		
$v_{cr,l}$	velocidad s		
w	Fracción másica		
x	Distancia	m	
x_i	Fracción molar del componente i en la fase líquida		$\frac{moles_i^L}{moles_i^L + moles_i^V}$
y_i	Fracción molar del componente i en la fase vapor		$\frac{moles_i^V}{moles_i^L + moles_i^V}$

Símbolos con letras griegas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
α	Parámetro de depositación en la superficie porosa		
β	Parámetro de depositación en gargantas de poro		
δ	Parámetro de solubilidad	$MPa^{1/2}$	Ec 1.22
σ	Diámetro de la esfera dura	m	
ρ	Densidad	Kg/m^3	$masa/volumen$
$\in_{cd}$	Espesor de la capa de disolución	m	
ϵ	Espesor de la capa de disolución	m	
ε_j	Fracción volumétrica de la fase j		
ϕ	Porosidad		
χ	Parámetro de interacción de Flory		Ec 1.34
∇	Operador nabla		
Φ_j	Potencial de la fase j		
φ_i	Coeficiente de fugacidad del componente i	Adimensional	Ec 1.10
θ	Fracción volumétrica		
μ	Viscosidad	cP	

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
μ_i^j	Potencial químico del componente i en la fase j	J/mol	Ec 1.4
$\mu_i^{o,j}$	Potencial químico estándar del componente i en la fase j	J/mol	
ω	Factor acéntrico	Adimensional	
γ	Parámetro de arrastre		
γ_i	Coeficiente de actividad del componente i	Adimensional	Ec 1.12

Subíndices

Subíndice	Término
$\max$	Máxima
b	Bulto o global en concentraciones
i	Un componente de la muestra
j	Una fase de la sustancia

Superíndices

Superíndice	Término
E	Exceso

Abreviaturas

Abreviatura	Término
AD	Asfalteno depositado
C	Carbono
CED	Densidad energética cohesiva
cte	Constante
DBSA	Ácido dodecíl benceno sulfónico
DX	Diesel con xileno
DXD	Diesel con xileno y dispersante
DXA	Diesel con xileno y alcohol
H	Hidrógeno

Abreviatura	Término
Heptol	Mezcla de n-Heptano y Tolueno
LDF	Modelo de Adsorción - Desorción
RVE	Volumen Elemental Representativo
B1	Solventes del bloque B1
B2	Solventes del bloque B2
scf	Pie cúbico a condiciones estándar
STB	Barril a condiciones estándar
TDH	Mezcla de tolueno, DBSA y HYFLO IV
TXQ	Mezcla de tolueno, xileno y quinolina
VPO	Osmometría de presión de vapor
VX	Varsol con xileno
X	Xileno

Introducción

La demanda creciente de energía a nivel mundial y las políticas globales de cambio climático han conducido a una diversificación de la canasta energética, dando oportunidad de desarrollo a otras fuentes de energía diferentes a las tradicionales[1]. Sin embargo, la demanda por los hidrocarburos no ha disminuido, sino que ha ido en aumento debido al crecimiento de la población humana[2,3]. Los hidrocarburos al ser recursos no renovables solo se reemplazan encontrando nuevas reservas. Por esta razón, la industria petrolera se mantiene en la búsqueda permanente de nuevos recursos y para ello tiene dos caminos: 1) descubrir nuevos yacimientos y 2) aumentar el porcentaje de recuperación de hidrocarburos en los yacimientos actualmente explotados.

Durante el proceso de extracción de hidrocarburos se van presentando cambios en las condiciones de operación del yacimiento (formación rocosa almacenadora de hidrocarburos), especialmente en la presión, aunque también pueden ocurrir pequeñas variaciones en la temperatura. Lo anterior hace que se presenten modificaciones en las propiedades físicas y químicas, tanto de los fluidos contenidos en el yacimiento, como de los minerales que conforman las rocas. Como consecuencia, se puede alterar el equilibrio termodinámico de los fluidos, de tal forma que ciertos componentes del crudo o del agua de formación se desestabilizan, ocasionando problemas operacionales en campo. Un ejemplo de este tipo de dificultades es la depositación de compuestos orgánicos en diferentes superficies, obstruyendo canales de flujo en el medio poroso, reduciendo la porosidad y la permeabilidad de las rocas, afectando la productividad de los pozos y disminuyendo el porcentaje de hidrocarburos recuperables.

El daño de formación es un término genérico que se refiere al deterioro o disminución de la permeabilidad de la formación que contiene los hidrocarburos[4]. La eliminación del daño de formación es una de las metas de los ingenieros de petróleos, ya que éste reduce la

capacidad de producción o de inyección de los pozos[5]. El daño de formación se da por diferentes causas, una de ellas es la precipitación de compuestos orgánicos, específicamente los denominados asfaltenos.

La precipitación y posterior depositación de asfaltenos puede reducir la movilidad efectiva del crudo por varias causas: 1) bloqueo de las gargantas porales, 2) alteración de la mojabilidad de la roca (de mojable al agua a mojable al aceite) debido a la adsorción de los asfaltenos y 3) aumento de la viscosidad del crudo por nucleación de emulsiones de agua en aceite[6].

Una forma de remediar el daño de formación causado por la precipitación y depositación de asfaltenos es la utilización de técnicas de remediación química. En el yacimiento están presentes los fluidos de formación (aceite, gas y salmuera), interactuando con los diferentes minerales que conforman las rocas y sometidos a cambios de presión, temperatura y composición. Lo anterior hace del yacimiento un sistema extremadamente complejo. Si a este sistema se le adicionan los químicos de la remediación, se hace más complejo aún.

Los agentes químicos más utilizados en las técnicas de remediación del daño por asfaltenos son solventes para la disolución de estos compuestos y dispersantes para inhibir el crecimiento y floculación de agregados, manteniéndolos separados. Los tratamientos químicos son costosos y no siempre son exitosos en la remediación del daño[7]. La incertidumbre que se tiene de la eficacia y eficiencia de los tratamientos químicos de remediación del daño por precipitación de asfaltenos, obedece en gran medida al desconocimiento de los fenómenos que ocurren cuando dichos tratamientos interactúan con los fluidos y minerales del yacimiento. Debido a esta situación, son muy escasos los modelos fenomenológicos publicados en la literatura especializada que representen físicamente las interacciones de transferencia de masa y energía entre las diferentes especies químicas involucradas en los procesos de disolución y dispersión de asfaltenos cuando se lleva a cabo el proceso de remediación.

Si se tiene un modelo fenomenológico representando adecuadamente las interacciones entre los fluidos del yacimiento y los químicos utilizados en la remediación del daño, es

posible llevar a cabo un diseño más eficiente de los tratamientos mediante el acople de dicho modelo a simuladores del flujo de fluidos en el yacimiento.

De acuerdo con lo expresado anteriormente, surgen las siguientes preguntas de investigación con sus respectivas hipótesis de solución:

- ¿Cómo interactúan los asfaltenos precipitados presentes en el crudo con solventes orgánicos?, ¿cuál fenómeno fisicoquímico domina el proceso de disolución? y como se da la transferencia de masa entre los asfaltenos y el solvente durante este proceso?

- ¿Cómo interactúan los asfaltenos depositados en la roca con surfactantes?, ¿cuál fenómeno fisicoquímico domina el proceso de separación de los asfaltenos depositados sobre la superficie de la roca? y ¿cómo se da la transferencia de masa entre los asfaltenos y el surfactante durante este proceso?

- ¿Cómo interactúan los asfaltenos redisueltos en el crudo con dispersantes?, ¿cuál fenómeno fisicoquímico domina el proceso de dispersión de los asfaltenos disueltos en el crudo? y ¿cómo se da la transferencia de masa entre los asfaltenos y el dispersante durante este proceso?

- ¿Cómo interactúan el solvente, el surfactante y el dispersante en una mezcla para realizar la remediación química?, ¿cuál de los tres (3) químicos domina el proceso de la remediación?, ¿cómo se afectan entre ellos? ¿se deben inyectar los químicos mezclados o por separado, uno después de otro? ¿en qué parte de la formación productora se debe inyectar la remediación? ¿se puede desarrollar un modelo generalizado para trabajar con los tres (3) químicos en una remediación química que se pueda acoplar a un simulador?

Hipótesis 1: Se pueden modelar los fenómenos de la disolución con solventes, la separación de los asfaltenos de la roca con surfactantes, la dispersión de los asfaltenos que están disueltos en el crudo con dispersantes aplicando ecuaciones de transferencia de masa por difusión y convección.

Hipótesis 2: Se puede desarrollar un modelo general que tenga en cuenta las sinergias entre tratamientos y a su vez que se pueda acoplar a un simulador de flujo para diseñar el proceso más eficiente de remediación.

Objetivo General

Desarrollar un modelo fenomenológico que represente los procesos de disolución, dispersión y separación de los asfaltenos precipitados y depositados en yacimientos de petróleo, cuando se inyectan a la formación tratamientos químicos compuestos por surfactantes, solventes y dispersantes.

Objetivos EspecíficosDesarrollar un modelo conceptual que represente los fenómenos de disolución, dispersión y separación de los asfaltenos depositados sobre la roca.

- Seleccionar un modelo representativo para cada uno de los fenómenos de interés y ajustarlo por medio de datos experimentales.

- Desarrollar un modelo matemático general y un simulador numérico que permita diseñar diferentes tratamientos químico para remediar el daño de formación por asfaltenos, y que pueda ser acoplado a un simulador de flujo.

- Ajustar el modelo general con base en pruebas de laboratorio y casos de campo.

Aportes de la tesis

El desarrollo de la tesis deja los siguientes aportes:

1. Un marco teórico sobre la fundamentación y teorías usadas en la remediación química del daño de formación por precipitación de asfaltenos, en donde se incluye una revisión del estado del arte de los procesos de remediación química utilizada en los procesos de estimulación de pozos.

2. El desarrollo de una nueva metodología para obtener el análisis SARA (por las iniciales de saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos) para crudos vivos a partir del análisis SARA del crudo muerto y del conocimiento de la relación gas/aceite del crudo R_s, a condiciones de yacimiento.

3. El desarrollo de un método para obtener un modelo de crudo transparente que sirva para realizar pruebas analíticas de laboratorio con técnicas visibles, como la espectrofotometría. El modelo se basa en obtener un fluido que posea un parámetro de solubilidad y un volumen molar equivalentes al del crudo oscuro.

4. La obtención de un modelo fenomenológico de la remediación química del daño de formación causado por la precipitación de asfaltenos.

5. El desarrollo de una herramienta informática que sirve para simular la remediación del daño de formación en un pozo.

6. La publicación de uno o dos artículos científicos en revistas indexadas.

Estructura de la tesis

La tesis está estructurada en cinco (5) capítulos, los cuales son:

Capítulo 1: Marco teórico y estado del arte
Capítulo 2: Materiales y métodos
Capítulo 3: Modelo fenomenológico de la depositación de asfaltenos y de la remediación química
Capítulo 4: Resultados
Capítulo 5: Conclusiones y recomendaciones

1. Marco teórico y estado del arte

El marco teórico se ha estructurado tomando como línea de pensamiento el método deductivo, el cual parte desde lo general hacia lo particular, siguiendo una secuencia lógica que permite presentar los conceptos y teorías relacionadas con el objeto de estudio. También se presenta un estado del arte a partir de una revisión bibliográfica de los temas de interés.

1.1 Daño de formación

En este documento el término formación define una unidad rocosa que tiene una litología comparable, facies u otras propiedades similares, cuyo aspecto la hacen diferente de las rocas de las capas vecinas. Las formaciones tienen características petrofísicas tales como: porosidad, tamaño de garganta de poros, permeabilidad, capilaridad y otras, que requieren ser medidas para establecer el comportamiento presente y futuro de los fluidos que las saturan.

En la ingeniería de petróleos, el daño de formación es un término genérico que se utiliza para referirse al deterioro o disminución de la permeabilidad de la formación que contiene los hidrocarburos[4]. Más específicamente, el daño de formación se refiere a las obstrucciones que ocurren en la formación rocosa, en la región cercana al pozo[5]. El daño de formación es un problema operacional y económico indeseable, que puede ocurrir durante diferentes fases de la recuperación de hidrocarburos. El daño se puede presentar durante la perforación y el completamiento de pozos, la producción, el fracturamiento hidráulico y en las operaciones de mantenimiento y reacondicionamiento de pozos, es decir en cualquier momento durante la vida productiva de los yacimientos.

1.1.1 Daño de formación por precipitación de orgánicos

Las principales fuentes de depositación de orgánicos en tuberías, pozos y formaciones rocosas, son las parafinas, los asfaltenos y las resinas. El término genérico wax se emplea para referirse a depósitos de asfaltenos, parafinas y resinas, mezclados con materiales inorgánicos tales como arenas, arcillas y otros ripios. La depositación de orgánicos puede ocurrir sobre la superficie de las tuberías, en los diferentes componentes del pozo o sobre la superficie de la formación rocosa, disminuyendo en todos los casos la capacidad de flujo[4].

1.1.2 Daño de formación por depositación de asfaltenos

La depositación de los asfaltenos en la formación es una causa conocida de daño por oclusión, la cual se da en la región cercana al pozo[8]. Los asfaltenos depositados pueden reducir la movilidad efectiva de los hidrocarburos por las siguientes causas: 1) bloqueando las gargantas de los poros, 2) alterando la mojabilidad de la formación debido a la adsorción de los asfaltenos sobre la roca y 3) aumentando la viscosidad del crudo por nucleación de emulsiones[6].

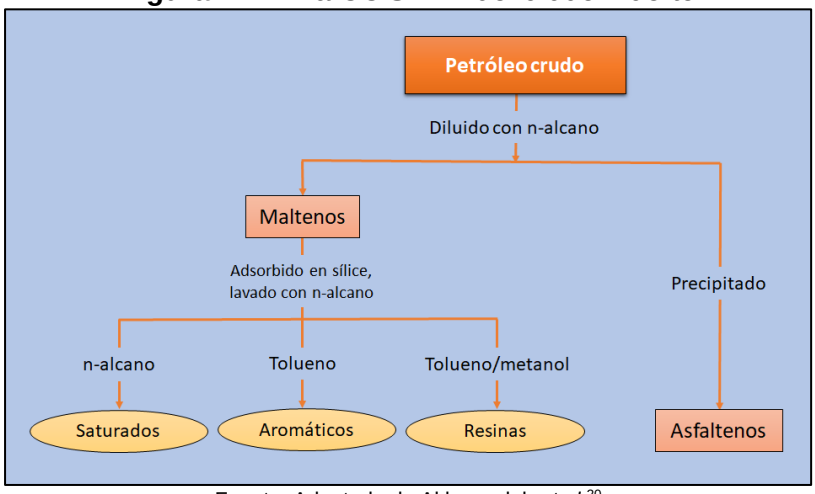
1.2 Asfaltenos

Los asfaltenos son hetero compuestos que forman la fracción del crudo más polar[9,10]. De acuerdo con la Figura 1-1, estos compuestos se definen como la fracción más pesada y polar del crudo que se obtiene a partir de un análisis SARA (por las iniciales de: Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos). Con base en criterios de solubilidad, los asfaltenos se definen como la fracción del crudo insoluble en n-heptano o n-pentano pero soluble en componentes aromáticos como el tolueno, benceno o xileno[9,11,12]. Los asfaltenos contienen heteroatomos tales como azufre (S), oxigeno (O) y nitrógeno (N), además pueden contener cantidades significativas de metales como: vanadio, níquel y hierro[13]. El momento dipolar de las moléculas de asfaltenos se encuentra en el rango de 3.3 a 6.9 D, mientras que el momento dipolar para resinas oscila desde 2.4 hasta 3.2 D[14–16].

No hay unanimidad en el mundo científico sobre la naturaleza de los asfaltenos en el crudo. Hay dos modelos predominantes, el modelo de solubilidad y el coloidal. El primero se fundamenta en un proceso termodinámico reversible que considera que los asfaltenos

están disueltos en el crudo en fase liquida, formando una disolución. El segundo, parte de un proceso termodinámico irreversible que considera que los asfaltenos son partículas sólidas que se encuentran dispersas en el crudo formando un coloide[17]. Para el segundo modelo, los asfaltenos se encuentran en dispersión coloidal en el petróleo, debido a que la superficie de las partículas asfalténicas se encuentra rodeada de resinas, formando micelas[18]. Las resinas son las responsables de mantener separados a los asfaltenos unos de otros, conservando al sistema estable, debido a que la fuerza de repulsión electrostática es mayor que la fuerza de atracción de Van der Waals. Sin embargo, el sistema, inicialmente estable, puede ser perturbado por un solvente parafínico o por cambios de presión o de composición[19].

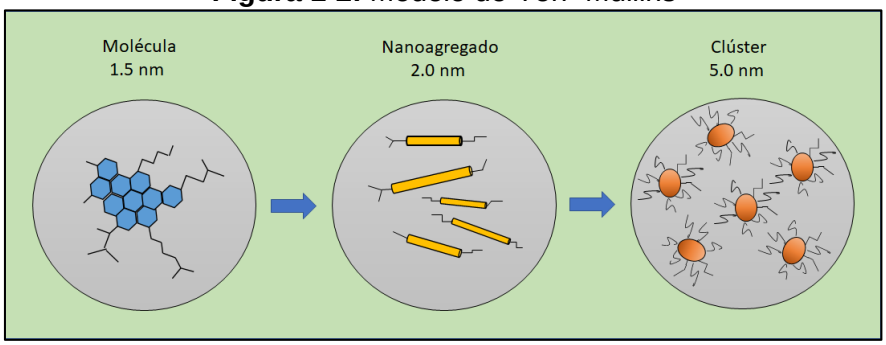
Figura 1-1: Análisis SARA del crudo muerto



Fuente: Adaptado de Akbarzadeh *et al.*[20]

Gracias a su tendencia a la auto agregación, cuando alcanzan el tamaño suficiente, los asfaltenos se pueden precipitar y depositar en el medio poroso o en cualquier punto del sistema de producción[21]. Para explicar la agregación de los asfaltenos existen varios modelos, siendo el de Yen-Mullins o modelo de Yen Modificado el de mayor aceptación actualmente. Según este modelo (ver Figura 1-2), la arquitectura molecular predominante es la de "isla" con un sistema de anillos aromáticos por molécula que conduce a una masa molar promedio de ~750 g/mol (Da)[22]. A medida que crece su concentración en el crudo, las moléculas de asfaltenos forman nanoagregados con estructuras en forma de pilas desordenadas de aromáticos. A concentraciones más altas, los nanoagregados forman grupos con alrededor de 10 unidades, denominados clusters[23]

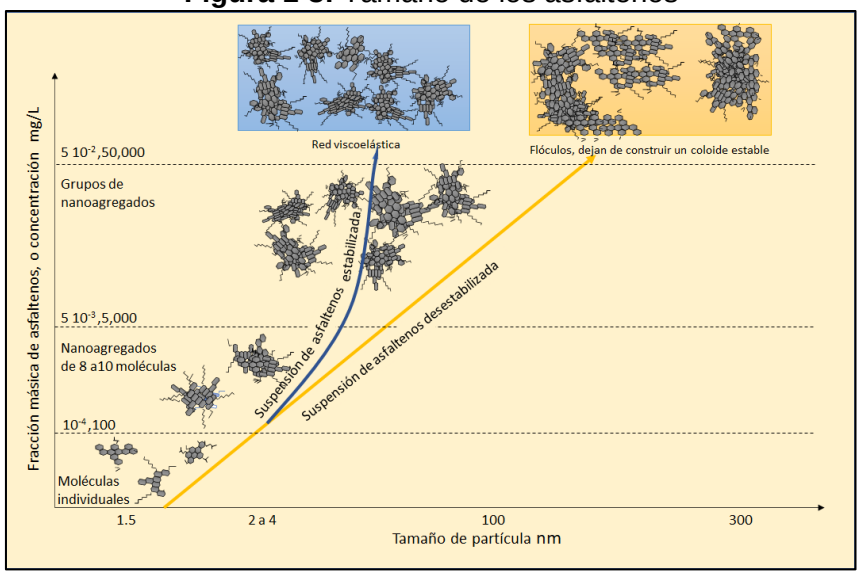
Figura 1-2: Modelo de Yen- Mullins



Fuente: Adaptado de Akbarzadeh *et al.*[20,24]

En el modelo de Yen-Mullins, los asfaltenos presentan diferentes propiedades de aglomeración dependiendo del solvente utilizado y de su concentración en la mezcla (ver Figura 1-3).

Figura 1-3: Tamaño de los asfaltenos



Fuente: Adaptado de Akbarzadeh *et al.*[20]

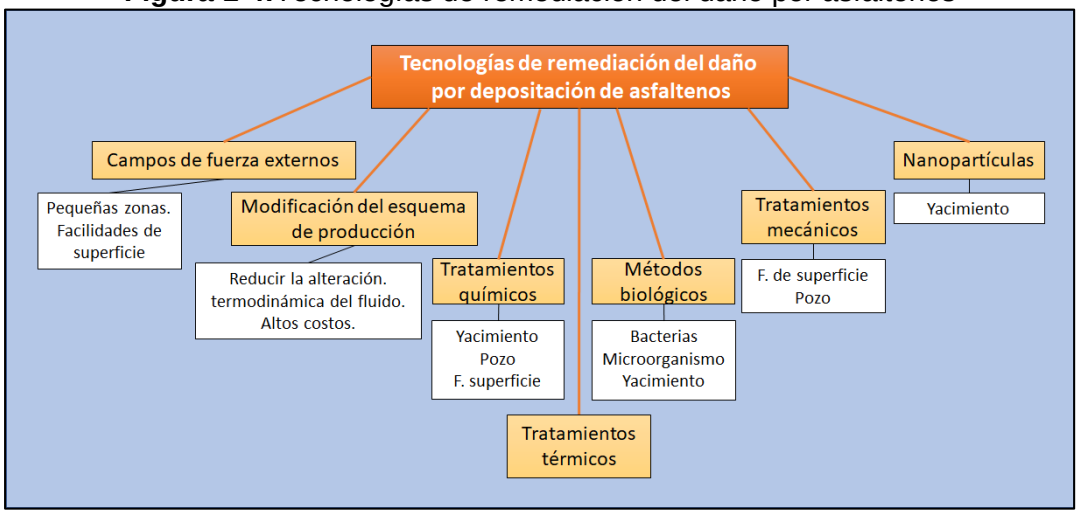
Si los asfaltenos se disuelven en tolueno en concentraciones menores a 100 mg/L se pueden encontrar como moléculas individuales. Si la concentración se encuentra entre 100 mg/L y 5000 mg/L, las moléculas se aglutinan proporcionalmente con la concentración, formando nanoagregados casi esféricos que van desde 2 a 10 moléculas de asfaltenos. En concentraciones mayores de 5000 mg/L y menores de 50000 mg/L, se forman grupos (clusters) de nanoagregados no superpuestos que pueden permanecer dispersos en el

crudo de forma estable. A concentraciones mayores a 50000 mg/L, los grupos de nanoagregados floculan si están en tolueno. Pero si están en el crudo se pueden mantener dispersos y estables[20]. Cuando la concentración de nanoagregados es muy alta, los asfaltenos tienden a asociarse para formar agregados más grandes que pueden llegar a sedimentarse.

1.3 Remediación del daño por precipitación de asfaltenos

La remediación del daño consiste en la eliminación de los depósitos orgánicos presentes en la formación productora, en el pozo o en los equipos en superficie. Esta se puede realizar de diferentes formas: 1) modificando las prácticas de producción, 2) tratamientos químicos[25–27], 3) tratamientos térmicos, 4) remoción mecánica[28], 5) métodos biológicos[29,30], 6) campos de fuerza externos y 7) métodos basados en nanotecnología[31,32]. En la Figura 1-4 se muestran las diferentes tecnologías de remediación del daño por depositación de asfaltenos y los sitios en los que se puede aplicar.

Figura 1-4: Tecnologías de remediación del daño por asfaltenos



Fuente: Adaptado de Benjumea[33]

Dadas las limitaciones de accesibilidad y la complejidad de los yacimientos, los tratamientos químicos se han convertido en la tecnología más usada para disolver, desorber e inhibir la depositación de asfáltenos presentes en la formación[34,35]. En los últimos años se ha venido utilizando la nanotecnología como método para inhibir[32] la

depositación de asfaltenos[31,32]. Las nanopartículas más utilizadas son los óxidos de zinc, aluminio, níquel, hierro, magnesio, silicio, estaño y circonio[36].

1.3.1 Remediación química del daño de formación

Las técnicas usadas para la inhibición y la remediación química de daño de formación por precipitación de asfaltenos son costosas[25]. Debido a la complejidad de los procesos y fenómenos involucrados en ello, no siempre los procedimientos propuestos resultan exitosos[7].

Hashmi y Firoozabadi (2013) evaluaron la reversión de la depositación de asfaltenos en tuberías metálicas utilizando tres tratamientos químicos separados: 1) un dispersante no iónico, 2) un dispersante fuerte de ácido orgánico (ácido dodecil benceno sulfónico, DBSA), y 3) un disolvente aromático (tolueno). Los investigadores reportaron que el dispersante no iónico mostró capacidad para estabilizar suspensiones diluidas de asfaltenos (concentraciones hasta 10 ppm) y por lo tanto se puede utilizar en tratamientos para inhibir la depositación de este tipo de compuestos. De otro lado, se encontró que los ácidos orgánicos fuertes como el DBSA pueden eliminar efectivamente los depósitos de asfaltenos. La concentración de DBSA requerida para la eliminación de depósitos fue hasta 10 veces menor que la requerida para disolventes aromáticos[37].

1.3.2 Solventes

Las soluciones son fases líquidas homogéneas que constan de más de una sustancia en proporciones variables. Normalmente, el componente que está en exceso se llama solvente y el componente menor es el soluto. Cuando la suma de las fracciones molares de los solutos es pequeña en comparación con la unidad, la solución se denomina diluida. Cuando el coeficiente de actividad del soluto es cercano a 1 $(\gamma = 1)$ se trata como solución ideal diluida. Solvente es cualquier líquido que disuelve un soluto y forma una solución homogénea.[38] La solubilidad se define como la concentración del soluto disuelto en un solvente en equilibrio con soluto no disuelto a una temperatura y presión dadas[39].

Los solventes se pueden clasificar de acuerdo con sus enlaces químicos en: a) líquidos moleculares –solo tienen enlaces covalentes- b) líquidos iónicos –solo tienen enlaces

iónicos- y 3) líquidos atómicos. También se pueden clasificar según sus propiedades físicas: presión de vapor, calor de vaporización, punto de ebullición, punto de solidificación, índice de refracción, densidad, viscosidad, tensión superficial, índice de refracción, momento dipolar, etc. Hay dos propiedades clave en los solventes: la presión cohesiva $\boldsymbol{c}$ –también llamada densidad energética cohesiva- y la presión interna $\boldsymbol{\pi}$. La presión cohesiva $\boldsymbol{c}$ es una medida de la cohesión molecular por unidad de volumen, la cual se expresa así:

$$c = \frac{\Delta U_V}{V_m} = \frac{\Delta H_V - RT}{V_m} \tag{1.1}$$

Donde, ΔU_V es el cambio de energía interna o energía interna de vaporización, ΔH_V es el cambio de entalpia o entalpia de vaporización, V_m el volumen molar, R la constante universal de los gases y T la temperatura absoluta. La raíz cuadrada de la presión cohesiva del solvente se define como el parámetro de solubilidad δ de Hildebrand y Scott[39–41]. La solvencia se define como la capacidad de los disolventes para disolver un compuesto. La solvencia aumenta a medida que el valor el parámetro de solubilidad del disolvente se aproxima al parámetro de solubilidad del soluto. Dos líquidos son miscibles si sus parámetros de solubilidad δ no difieren en más de 3 unidades[39].

1.3.3 Surfactantes

En términos generales, un surfactante es cualquier material capaz de disminuir la tensión superficial de un líquido[38]. Una molécula de surfactante tiene dos grupos funcionales, uno polar (cabeza) y otro no polar (cola), llamados hidrófilo e hidrófobo, respectivamente. Los surfactantes se pueden clasificar según la carga polar de la cabeza en iónicos y no iónicos. Los surfactantes iónicos con carga negativa son aniónicos, los que tienen carga positiva son catiónicos y los que presentan doble carga se denominan anfóteros.

El grupo hidrófilo -soluble en agua- está formado por especies tales como carboxilatos, sulfatos, sulfonatos (aniónicos), alcoholes polioxietilenados, cadenas (no iónicos) y sales de amonio cuaternario (catiónicos). El grupo hidrófobo es usualmente una cadena de hidrocarburos, ramificada o no, con un número de átomos de carbono por molécula entre ocho y dieciocho (C_8- C_{18}).

El crudo contiene sales, ácidos orgánicos, alcoholes y otros agentes con actividad superficial denominados tensoactivos naturales. Cuando el petróleo crudo se pone en contacto con una salmuera, estos tensoactivos se adsorben en la interface, reduciendo la tensión interfacial crudo/agua. La presencia de un surfactante sirve para estabilizar o desestabilizar una dispersión, una emulsión o una espuma. También se utilizan para modificar la tensión interfacial o la mojabilidad de la roca. En operaciones de estimulación de pozos se utilizan como tensoactivos y emulsionantes. En las facilidades de producción se emplean como desemulsionantes para lograr la deshidratación del crudo. En los procesos de refinación, los surfactantes se usan como detergentes y dispersantes en gasolinas y en aceites lubricantes, como agentes gelificantes en grasas y como antiespumantes en columnas de destilación. En la mayoría de las operaciones de transporte y almacenamiento se utilizan como inhibidores de corrosión[42].

En el tratamiento de daño de formación por precipitación de asfaltenos, los surfactantes se utilizan como inhibidores de la precipitación, manteniendo los asfaltenos dispersos en el crudo evitando el crecimiento por agregación. También se utilizan para lavar la roca, removiendo los asfaltenos depositados, alterando de esta forma la mojabilidad de la roca.

1.3.4 Dispersantes

La dispersión de los asfaltenos se logra adicionando una sustancia que se adsorba a los agregados de asfaltenos, evitando que varias partículas de asfaltenos se agreguen y alcancen tamaños tales que permitan la floculación[25,43]. Los dispersantes son utilizados como inhibidores de la floculación y por lo tanto de la precipitación.

Al-Sahhaf et al. (2002) probaron diferentes sustancias para determinar su capacidad de inhibición de la precipitación de asfaltenos en un crudo kuwaití, al cual se le agregó n-heptano como precipitante. Las sustancias evaluadas fueron aceite desasfaltado (DO), resinas (R), tolueno (T) y los surfactantes nonilfenol (NP), ácido dodecil benceno sulfónico (DBSA) y resorcinol dodecil (DR). El orden obtenido en el retraso de la precipitación fue: DR > DBSA > NP> R> T> DO. Los resultados mostraron que el tolueno (T) y el aceite desasfaltado (DO) no fueron inhibidores eficaces. El efecto de estas dos sustancias sobre el punto de inicio de la precipitación de asfaltenos fue apreciable sólo cuando su fracción de masa en el aceite superó el 60%. El efecto de las resinas en la inhibición fue modesto,

mientras que los tensoactivos mostraron un fuerte efecto en la inhibición debido a la interacción entre la cabeza ácida de estas moléculas y los asfaltenos. El mecanismo de inhibición se explicó en términos del modelo de formación de micelas de Victorov y Firoozabadi[44].

Según Kraiwattanawong et al.[25], existen dos mecanismos principales que permiten inhibir la precipitación de asfaltenos, los cuales son: 1) la intervención de la sustancia inhibidora en el proceso de separación de fases y 2) la inhibición del crecimiento de las partículas de la fase separada, mediante la estabilización de la suspensión coloidal, retardando de este modo los procesos de floculación y asentamiento[25].

1.3.5 Estado del arte de la remediación química

En los campos petroleros, la remedición química se realiza en periodos de tiempo cortos, no superiores a un (1) día, ya que las pérdidas económicas son grandes al mantener el pozo cerrado. La remediación química consta de tres etapas:

1) **Etapa de inyección del tratamiento.** El tratamiento químico se bombea a la cara del pozo de forma controlada hasta que el radio de penetración alcanza toda la zona con daño. En este modelo se asume que el tratamiento químico es completamente miscible con el crudo del yacimiento debido a que las especies que componen el tratamiento químico son hidrocarburos (aromáticos, alcoholes y surfactantes). En el yacimiento se mezclan el tratamiento y el crudo, conformando un medio más solvente en el cual van a estar inmersos los asfaltenos precipitados. Esta etapa puede durar hasta 4 horas.

2) **Etapa de remojo.** Se cierra el pozo durante un periodo de tiempo entre 12 y 18 horas para que el tratamiento realice el trabajo restaurador del daño. Durante esta etapa se asume que el sistema alcanza el equilibro termodinámico ya que no hay flujo de remediación ni de crudo.

3) **Etapa de producción.** El pozo se pone a producir nuevamente esperando aumentar la producción de crudo debido al mejoramiento de la permeabilidad y la mojabilidad de la roca de la zona cercana a la cara del pozo, mejorada con la

remediación. Durante esta etapa se espera que las especies de la remediación vayan saliendo del yacimiento hacia el pozo junto con los fluidos producidos, quedando solamente los surfactantes adsorbidos en la roca.

La Tabla 1.1 presenta una lista de trabajos en los cuáles se reporta la aplicación de tratamientos en diferentes lugares del mundo.

Tabla 1.1: Pruebas experimentales y aplicación de tratamientos

<table>
<tr><th>Año</th><th>Pruebas Experimentales</th><th>Aplicación en campo</th></tr>
<tr><td rowspan="2">1991[34]</td><td>• Uso de cosolventes. Mezcla de xileno con aditivos</td><td>• Muestra aleatoria de 31 pozos.
• Tratamientos libres de surfactantes con mezcla de cosolventes aromáticos.</td></tr>
<tr><td colspan="2">Conclusiones:
Encontraron que los tratamientos (cosolventes) que contienen aromáticos son mejores que los solventes puros.

El xileno no produjo un pico de producción tan alto ni sustitutivo en la producción como los pozos tratados con los productos A, B y C.

El sistema codisolvente que contiene aromáticos ofrece ventajas al uso de solvente aromático directo en tres áreas.

El éxito de los codisolventes de más del 80% en proporcionar incrementos de producción fue muy alto para el tratamiento químico.

En una comparación limitada, los pozos tratados con los codisolventes mostraron un rendimiento sin daños más prolongado que los pozos tratados con xileno puro.

Las mezclas de cosolventes ofrecen más versatilidad para causar daños que los solventes directos.</td></tr>
<tr><td rowspan="2">1992[45]</td><td>• Prueba gravimétrica. Comparación de diferentes tratamientos.
• Aditivos: ácido carboxílico, aminas alifáticas o surfactante, DDBSA y EGME.</td><td>Samuelson</td></tr>
<tr><td colspan="2">Conclusiones:
1.El enfoque de parámetros teóricos es un medio eficaz para el cribado de solventes de base amplia para aplicaciones de limpieza de pozos.
2. Los solventes no aromáticos combinados brindan el mejor rendimiento en parafinas, asfaltenos y dopados para tuberías dentro de las pautas de baja toxicidad. Las combinaciones de nafta no aromática con éteres de glicol no dan un rendimiento solvente aceptable.
3. Las mezclas de codisolventes / solventes se pueden usar para aumentar los puntos de inflamación de la copa cerrada, pero en todos los casos disminuyeron simultáneamente la eficiencia del solvente. Los codisolventes con éteres de glicol de alto punto de ebullición disminuyen ligeramente el punto de inflamación, probablemente debido a la formación de azeótropos de bajo punto de ebullición.</td></tr>
</table>

	4. DDBSA mejora la estabilidad / solubilidad de los asfaltenos en solventes aromáticos y no aromáticos hasta una concentración de 1-2% en volumen. 5. La solvencia de los asfaltenos y los lodos combinados de asfaltenos / parafinas se mejora mediante la adición de aminas y / o DDBSA	
1992[46]	• Prueba de dispersión de luz. • Muestras de asfaltenos en forma de esferas preparadas a altas presiones para evitar diferencias en el área superficial. • Prueba de flujo en núcleo - dispersión de luz.	• Campo en Alberta (Canada), mediante técnica de "squeeze". • Campo en "Southern Louisiana" • Cuenca "Permian Basin"
1995[26]	• Surfactantes – Prueba de dispersión con surfactantes.	• Campo Lagrave y campo Massi Messaoud.
1996[47]	• Crudo desasfaltado • Dispersión de luz	
1997[27]	• Uso de dispersantes y solventes aromáticos. • Pruebas estáticas y dinámicas de compatibilidad.	
1998-2001[48]	• Pruebas de disolución/dispersión de los asfaltenos - Dispersión de luz. • Prueba de adsorción/desorción de asfaltenos. • Prueba de flujo. Núcleo del Campo Hassi Messaoud.	
2000[49]	• Análisis de dispersantes e inhibidores. Estudios de estabilización de los asfaltenos en solución. • Pruebas de despresurización en muestras de crudo vivo.	• Cinco tratamientos exitosos aplicados en campos de México, California y Oklahoma.
2001[50]	• Inhibidor de asfaltenos para mejorar la humectabilidad de la roca y de las superficies metálicas.	• Pozos en Liaohe, Campo Jidong.
2001[51]	• Disolución en mezcla de polvo de asfalto y arena. • Extracción de asfaltenos por destilación al vacío con butano. • Pruebas de tasa de disolución y método de solubilidad.	
2003[52]	• Crudo desasfaltado como tratamiento. Crudo de West Kuwait Marrat.	
2006[53]	- Xileno con aditivos comerciales para inhibir.	
2008[54]	- Comparación de una emulsión con xileno. Prueba gravimétrica. - Prueba de estabilidad emulsión/surfactante.	
2008[55]	- Emulsión solvente/agua para remover depósitos en formaciones carbonatadas fracturadas. - Desarrollo de emulsión - Prueba de Solubilidad	- Dos casos exitosos en el sureste de Italia.
2008[56]	- Ácido emulsificado en xileno (30% xileno – 70% HCl). Reducción de la corrosión en tubulares, retardo de la reacción del ácido con la roca y minimización de los aditivos ácidos. - Emulsión acida en diesel - Preparación del ácido: mezcla agua, ácido y aditivos. Emulsión estable – macro emulsión. - Prueba de estabilidad.	- Pozo de *Gas Lift* - $P<P_b$ - Dos etapas de inyección: HCl Emulsión acida. - Duración de 10 meses.
2010[57]	- Combinación solvente – dispersante químico. - ADST (Asphaltene Dispersant Screening Test). Inmersión de discos de asfaltenos en un solvente. La disolución/dispersión de los asfaltenos se midió como función de la cantidad de luz adsorbida por el solvente en un periodo de 10-8 horas.	- Abu Dhabi – *Campo on shore*

	- AIST (Asphaltene Inhibitor Screening Test). Prueba realizada por dispersión de luz.	
2011[58]	- Análisis de solubilidad con tolueno, diesel y mezcla de tolueno/diesel. Prueba gravimétrica.	
2011[59]	- Dispersante (crudo + tolueno + heptano + dispersante). - Prueba de solubilidad – Dispersión de luz	
2012[60]	- AIST con muestras de tanque de almacenamiento y crudo vivo. - Prueba de Inhibición. Método gravimétrico.	- Yacimiento en Kwait.
2012[61]	- Mezcla de agua, HCl y agente de control de hierro. No contiene BETX. - Alta solvencia y efecto surfactante - Deja la formación humectable al agua - Prueba de solubilidad de asfaltenos. Prueba gravimétrica.	Pruebas con muestras de la Región Asia Pacifico y Muestra del Norte de África.
2012[62]	- Agente de dispersión y remoción de asfaltenos SDJ. - Prueba de Solubilidad. Tiempo necesario para completar la disolución de una muestra de asfalteno. SDJ comparado con Benzeno - Prueba del efecto de la temperatura en disolución - Método de la viscosidad. Adicionar los asfaltenos hasta alcanzar la viscosidad de 2000 mPa-s a 50°C. a este tiempo, la cantidad total de asfaltenos en el sistema es la cantidad máxima de asfaltenos disueltos por el agente SDJ.	
2012[63]	- Estimulación con químicos dispersos en gas (GaStim). - Químico comercial (DANY). Solventes Aromáticos y Surfactantes. - Prueba de flujo	
2013[64]	- Diesel/solvente 20:80. Diesel, LGO, HAN (heavy Aromatic Naphta) - Tubos de muestra mantenidos a 50 °C por baños de agua. 10 ml de formulación a probar y 1 g de asfaltenos. Método de Dispersión de luz.	- Un pozo, Abu Dhabi. Wireline entry guide (WLEG) y Coiled Tubing.
2013[65]	- Xileno y diesel con EGMBE - Prueba a diferentes T. Método Gravimétrico	- Un caso de campo – sin especificar.
2013[66]	- Diesel, xileno, mutual solvente, base nafténica. - Prueba Gravimétrica.	- Campo North Ghawar con alto GOR - Coiled TUbing - Fluidos mezclados en bullheading
2013[67]	- Prueba de Compatibilidad	Dos pozos - sin especificar.
2013[68]	- Nanopartículas de Alúmina en Nanofluidos. - Prueba de capacidad de adsorción vs concentración	- Colombia, Campo Cupiagua Sur. - Crudo Volátil Composicional
2014[69]	- Estimulación con gas (GaStim). - Pruebas de compatibilidad - Mezcla de surfactantes, miscelares y fluro polímeros - Pruebas de Flujo	- Un pozo - Colombia. Gas+Cosolvente para disolución/inhibición de asfaltenos.
2014[70]	- Muestra de crudo pesado - Prueba de Inyección en empaque preparado con esferas de vidrio.	Dos muestras de campo en Alberta (Canadá)

1.4 Solubilidad

En sus inicios la solubilidad se definió como "*la cantidad de sustancia que se disuelve en una cantidad determinada de agua para producir una disolución saturada*".[71] Una definición más general se obtiene cambiando la palabra agua por la palabra solvente. La solubilidad se expresa en unidades de concentración, las cuales pueden ser $g_{soluto}/L_{disolucion}$ o $moles_{soluto}/L_{disolucion}$.

Las teorías de disoluciones buscan expresar las propiedades de la mezcla liquida como función de las fuerzas intermoleculares y la estructura del líquido. Como se requiere mucha información, se opta por expresar las propiedades de la disolución en función de propiedades de los componentes puros. Es así como hace más de 45 años se obtuvieron los parámetros de solubilidad de una gran cantidad de solventes de hidrocarburos[72] y se han propuesto varios modelos de solubilidad de asfaltenos[73–77], algunos de los cuales serán tratados en las siguientes secciones de este documento.

1.4.1 Teorías y modelos de disoluciones

Cualquier modelo de mezclas liquidas complejas requiere del conocimiento de: 1) la estructura de cada uno los líquidos mezclados y 2) las fuerzas intermoleculares entre moléculas iguales de cada líquido y las moléculas de los diferentes líquidos.[77] Sin embargo, hay dificultades para acceder a esa información; luego es necesario realizar suposiciones y simplificaciones para solucionar el modelo. La primera simplificación que se hace es definir la estructura del líquido. Como la fase liquida se encuentra entre las fases sólida y gaseosa, hay dos aproximaciones diferentes: 1) aproximarlo a un gas o 2) aproximarlo a un sólido.

Cuando los líquidos se aproximan a un gas se describen como un gas denso muy alejado de la idealidad, donde las moléculas se mueven de forma aleatoria. Las propiedades de los componentes puros se pueden describir por medio de una ecuación de estado, las cuales se puede extender para trabajar con mezclas de líquidos por medio de reglas de mezcla. De otro lado, cuando los líquidos se asemejan a un sólido, las moléculas no se mueven al azar, sino que están ubicadas en un espacio más o menos definido y solamente

pueden vibrar. Esta descripción supone que las moléculas están formando una red cuasi cristalina. Todos los modelos bajo esta aproximación se denominan modelos de red.

Los líquidos se aproximan a un gas

Ley de Raoult: Es la teoría más simple de disoluciones liquidas, la cual se aplica a disoluciones ideales. Se basa en cuatro (4) hipótesis: 1) la fugacidad de la fase vapor a presión y temperatura constante, es proporcional a la fracción molar del vapor, 2) la fugacidad de la fase liquida a presión y temperatura constante es proporcional a la fracción molar del líquido, 3) el componente puro i en la fase vapor es un gas ideal, y 4) el efecto de la presión sobre la fugacidad de la fase liquida es despreciable, entonces, el vapor en equilibrio con el líquido es un gas ideal. La expresión que recoge las cuatro hipótesis es la ecuación (1.2).

$$\gamma_i x_i f_i^o = \varphi_i y_i P \tag{1.2}$$

Donde, γ_i es el coeficiente de actividad del componente i, x_i es la fracción molar del componente i en la fase liquida, f_i^o, es la fugacidad de referencia del componente i, φ_i es el coeficiente de fugacidad del componente i, y_i es la fracción molar del componente i en la fase vapor y P es la presión absoluta. Las definiciones del coeficiente de fugacidad, la actividad y el coeficiente de actividad se muestran en las ecuaciones (1.3), (1.4) y (1.5), respectivamente. El coeficiente de fugacidad se define como:

$$\varphi_i = \frac{f_i}{y_i P} \tag{1.3}$$

La actividad, es:

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^o} \tag{1.4}$$

Y el coeficiente de actividad, como:

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i} \tag{1.5}$$

A presiones moderadas, la Ley de Raoult proporciona una aproximación razonable de la disolución cuando los componentes son químicamente similares; pero para disoluciones reales no brinda valores adecuados, debido a que existen diferencias de tamaño, de forma y de fuerzas de interacción entre las moléculas de los componentes puros que conforman la disolución. Entre de las teorías de disoluciones se tienes tres que son las más representativas son: 1) la teoría de Van Laar[78], 2) la teoría de Scatchard-Hildebrand[77] y 3) la teoría de Flory-Hugins[79].

Teoría de Van Laar: Esta teoría considera que al mezclar dos líquidos a temperatura y presión constantes no hay cambio en el volumen y la entropía de la mezcla corresponde a la de una disolución ideal. Es decir, el volumen v^E y la entropía S^E de exceso son iguales a cero ($v^E = S^E = 0$). Con estas dos simplificaciones la energía de exceso de Gibbs queda así:

$$g^E = u^E \tag{1.6}$$

Llegando a la siguiente expresión:

$$g^E = \frac{x_1 x_2 b_1 b_2}{x_1 b_1 + x_2 b_2}\left(\frac{\sqrt{a_1}}{b_1} - \frac{\sqrt{a_2}}{b_2}\right)^2 \tag{1.7}$$

Los coeficientes de actividad se obtienen por diferenciación

$$ln\gamma_1 = \frac{A'}{\left(1 + \frac{A'}{B'}\frac{x_1}{x_2}\right)^2} \tag{1.8}$$

$$ln\gamma_2 = \frac{B'}{\left(1 + \frac{B'}{A'}\frac{x_2}{x_1}\right)^2} \tag{1.9}$$

Donde:

$$A' = \frac{b_1}{RT}\left(\frac{\sqrt{a_1}}{b_1} - \frac{\sqrt{a_2}}{b_2}\right)^2 \tag{1.10}$$

$$B' = \frac{b_2}{RT}\left(\frac{\sqrt{a_1}}{b_1} - \frac{\sqrt{a_2}}{b_2}\right)^2 \tag{1.11}$$

Teoría de Scatchard-Hildebrand: La teoría de disoluciones regulares de Scatchard y Hildebrand[78], brinda buena aproximación para la energía de Gibbs de exceso, cuando se tienen mezclas de líquidos no polares. El modelo tiene las siguientes características: 1) similitud en el tamaño de las moléculas de los componentes de la mezcla y 2) se desprecian los cambios en la rotación y la vibración de las moléculas. La entalpia de mezclado está dada por la ecuación (1.12).

$$\Delta H_m = \tilde{v}_m\left[\left(\frac{\Delta U_1}{\tilde{v}_1}\right)^{1/2} - \left(\frac{\Delta U_2}{\tilde{v}_2}\right)^{1/2}\right]^2 \theta_1\theta_2 \tag{1.12}$$

Donde, $\tilde{v}_m$, $\tilde{v}_1$ y $\tilde{v}_2$ son volúmenes molares, ΔU_1 y ΔU_2 son energías internas de vaporización y θ_1 y θ_2 son fracciones volumétricas. El subíndice 1 es para el solvente, el 2 para el soluto y m para la mezcla. Las fracciones volumétricas del solvente y del soluto se expresan mediante las ecuaciones (1.13) y (1.14), respectivamente.

$$\theta_1 = \frac{x_1\tilde{v}_1}{x_1\tilde{v}_1 + x_2\tilde{v}_2} \tag{1.13}$$

$$\theta_2 = \frac{x_2\tilde{v}_2}{x_1\tilde{v}_1 + x_2\tilde{v}_2} \tag{1.14}$$

Hildebrand definió el parámetro de solubilidad como la raíz cuadrada de la densidad energética cohesiva (C.E.D) de las moléculas en un líquido y representa la fuerza de atracción entre las moléculas. Termodinámicamente se representa por la ecuación (1.15)[80].

$$\delta = \left(CED\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{\Delta U_{vap}}{\tilde{v}}\right)^{1/2} = \left(\frac{\Delta H_{vap} - RT}{\tilde{v}}\right)^{1/2} \quad (1.15)$$

Donde δ es el parámetro de solubilidad de Hildebrand, CED es la densidad energética cohesiva, ΔH_{vap} es la entalpía de vaporización, R es la constante universal de los gases, T es la temperatura, $\tilde{v}$ es el volumen molar y ΔU_{vap} es la energía interna de vaporización[81]. Reemplazando la ecuación (1.15) en la ecuación (1.12), se obtiene la ecuación (1.16).

$$\Delta H_m = \tilde{v}_m \left(\delta_1 - \delta_2\right)^2 \theta_1 \theta_2 \quad (1.16)$$

El parámetro de solubilidad de Hildebrand fue desarrollado para sistemas no polares y no asociativos[82]. La energía interna de exceso y los coeficientes de actividad son:

$$u^E = \left(x_1 v_1 + x_2 v_2\right) \theta_1 \theta_2 \left(\delta_1 - \delta_2\right)^2 \quad (1.17)$$

$$RTln\gamma_1 = v_1 \theta_2^2 \left(\delta_1 - \delta_2\right)^2 \quad (1.18)$$

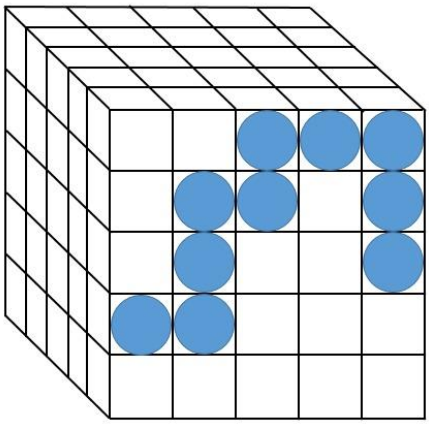
$$RTln\gamma_2 = v_2 \theta_1^2 \left(\delta_1 - \delta_2\right)^2 \quad (1.19)$$

Los líquidos se aproximan a la estructura de sólidos

Modelos de red: Son útiles para mezclas en donde las moléculas difieren en su tamaño. Para cada sistema binario requiere un parámetro de energía de intercambio que está en función de la temperatura y que es muy difícil de predecir. El concepto de red no representa exactamente la estructura de los líquidos por lo tanto se requiere modificaciones empíricas para ajustarlos a los datos experimentales.

Teoría de Flory-Huggins: El modelo propuesto por Flory y Huggins[79,83] se desarrolló para soluciones poliméricas conformadas por un polímero y un solvente. Las moléculas del polímero (macromoléculas) son más grandes que las del solvente y tienen forma de cadena alargada. El sistema se modela como una red tridimensional con divisiones de igual tamaño al de las moléculas del solvente. Como las moléculas del polímero son más grandes que las moléculas del solvente, estas ocuparán varios sitios de la red por molécula,[84] (ver Figura 1-5).

Figura 1-5: Representación configuracional de mezcla



Fuente: Adaptación de química de los polímeros[85]

Las atracciones intermoleculares entre moléculas del mismo tipo y las moléculas de diferentes tipos juegan un papel determinante en las disoluciones. Cuando se presenta la disolución, las moléculas del soluto ocupan espacios de la red que inicialmente estaban ocupados por moléculas del solvente. La facilidad con la que se mezclan las moléculas está determinada por la fuerza relativa entre las siguientes interacciones: 1) disolvente - disolvente, 2) soluto -soluto y 3) disolvente-soluto. Termodinámicamente, el cambio de la entalpia de la disolución está representada por la ecuación (1.20)[71].

$$\Delta H_{dis} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_m \qquad (1.20)$$

Donde, ΔH_m es el cambio de entalpia de mezclado, ΔH_1 y ΔH_2 son los cambios de las entalpias del solvente y del soluto respectivamente. El solvente disolverá el soluto (polímero) de forma espontánea, si la energía libre de Gibbs de la disolución es menor que cero $\Delta G_{dis} < 0$. La energía de Gibbs involucra cambios en la entalpia y cambios en la entropía, como lo muestra la ecuación (1.21)

$$\Delta G_{dis} = \Delta H_{dis} - T\Delta S_{dis} \qquad (1.21)$$

En una disolución se mezclan dos tipos de moléculas aumentando la entropía del sistema. Entonces el cambio en la entropía es positivo y como la temperatura es absoluta, también

es positiva, por lo que el segundo término de la ecuación (1.21) es positivo; es decir, para que se disuelva el soluto se requiere que $\Delta H_{dis} < T\Delta S_{dis}$.

En el modelo de Flory-Huggins, el cambio de la entalpia de la disolución está dado por la ecuación (1.22) y el cambio de la entropía de la disolución por la ecuación (1.23).

$$\Delta H_{dis} = RT\chi n_1\theta_2 \tag{1.22}$$

$$\Delta S_{dis} = -R\left(n_1 ln\theta_1 + n_2 ln\theta_2\right) \tag{1.23}$$

Donde R es la constante de universal de los gases ($R = 8.314 J/mol\cdot K$), T es la temperatura en Kelvin, χ es el Parámetro de interacción de Flory, n_1 son las moles del solvente, n_2 son la moles del soluto, θ_1 y θ_2 son las fracciones volumétricas del solvente y del soluto en la disolución, respectivamente. Reemplazando las ecuaciones (1.22) y (1.23) en la ecuación (1.21) se llega a una expresión para el cambio de la energía de Gibbs.

$$\Delta G_{dis} = RT\left(\chi n_1\theta_2 + n_1 ln\theta_1 + n_2 ln\theta_2\right) \tag{1.24}$$

Las fracciones volumétricas del solvente y del soluto se muestran en las ecuaciones (1.25) y (1.26) respectivamente en donde r es la relación entre los volúmenes molares $r = \tilde{v}_2/\tilde{v}_1$, $\tilde{v}_1$ es el volumen molar del solvente y $\tilde{v}_2$ es el volumen molar del soluto.

$$\theta_1 = \frac{n_1}{n_1 + rn_2} \tag{1.25}$$

$$\theta_2 = \frac{rn_2}{n_1 + rn_2} \tag{1.26}$$

El parámetro de interacción de Flory se puede obtener en función de los parámetros de solubilidad de Hildebrand así:

$$\chi \cong \frac{\tilde{v}_1}{RT}\left(\delta_1 - \delta_2\right)^2 \tag{1.27}$$

Donde, v_1 es el volumen molar del solvente, R es la constante universal de los gases, T es la temperatura absoluta, δ_1 y δ_2 son los parámetros de solubilidad de Hildebrand del solvente y del soluto respectivamente. El criterio de miscibilidad es: Si $\chi \leq 0.5$ hay miscibilidad, pero si $\chi > 0.5$ no hay miscibilidad[76,78].

1.4.2 Miscibilidad entre dos líquidos.

En la literatura científica hay varios criterios para definir si hay miscibilidad cuando se mezclan dos líquidos[39]. Con base en el parámetro de solubilidad de Hildebrand, algunos autores[86,87] han establecido que dos líquidos son solubles, si los parámetros de solubilidad de Hildebrand no difieren en más de 3.4 $MPa^{0.5}$. Otra manera de medir la solubilidad es mediante el número Kauri Butanol, que mide el poder de solvencia de líquidos[88] y se puede correlacionar con el parámetro de solubilidad de Hildebrand mediante la ecuación (1.28)[78].

$$\delta = 12.9 + 0.06 \times KB \tag{1.28}$$

Donde, δ es el parámetro de solubilidad de Hildebrand en $MPa^{0.5}$ y KB es el número Kauri Butanol, el cual se determina siguiendo lo establecido en la norma ASTM D1133-13. Existe un método empírico denominado "*Miscibility Numbers"* o "*M-Numbers"* en la escala de 1 a 31, ordenados empíricamente de acuerdo con su lipofilidad. Entonces, dos solventes a 25 °C con diferencia de *M-numbers* menores o iguales a 15, son miscibles en todas las proporciones. Pero si la diferencia es igual o mayor a 17, los solventes son inmiscibles[89].

Para el caso de los asfaltenos precipitados, algunos autores[90,91] los consideran como una fase sólida mientras que otros autores[92,93], los consideran como una fase liquida. Como la miscibilidad entre los líquidos está en función de los parámetros de solubilidad, se pueden utilizar los mismos criterios presentados anteriormente para líquidos. Cuando la diferencia entre los dos parámetros de solubilidad alcance el valor de $3.4\,MPa^{0.5}$, dejará de ser miscible[39].

1.5 Solubilidad de los asfaltenos en el crudo

Los modelos existentes para predecir la solubilidad de los asfaltenos en el crudo se pueden clasificar en dos categorías: los modelos que están en función del parámetro de solubilidad de Hildebrand y los modelos que aplican ecuaciones de estado cubicas[94]. Para determinar la solubilidad de los asfaltenos en el crudo se requiere conocer los parámetros de solubilidad de Hildebrand y los volúmenes molares, tanto de los asfaltenos como del crudo. El parámetro de solubilidad de los asfaltenos es mayor que el parámetro de solubilidad del crudo[95,96]. Cuando la presión del yacimiento está por encima del punto de burbuja, el comportamiento del parámetro de solubilidad del crudo es directamente proporcional a la presión. A presiones por debajo del punto de burbuja el comportamiento es inverso[97].

1.5.1 Modelo de Scatchard-Hildebrand

El modelo de solubilidad de Scatchard-Hildebrand[77] se fundamenta en la teoría de las soluciones regulares. La ecuación simplificada para los asfaltenos en el crudo es:

$$\ln\left(a_A\right) = \ln x_A + \frac{M_A \theta_S^2 \left(\delta_S - \delta_A\right)^2}{RT\rho_A} \tag{1.29}$$

Donde, los subíndices A representan los asfaltenos (soluto) y S representan al aceite sin asfaltenos (solvente). Además, a_A es la actividad del soluto, x_A la fracción molar de solubilidad, M_A es la masa molar, θ_s es la fracción volumétrica del solvente, δ_s y δ_a son los parámetros de solubilidad, R es la constante universal de los gases, T es la temperatura y ρ_A es la densidad.[81]

Debido a que las moléculas de los asfaltenos son más grandes que las moléculas del crudo, algunos autores[9,97] han desarrollado sus modelos termodinámicos a partir de la teoría de Flory-Huggins, la cual fue establecida para soluciones poliméricas. El modelo de solubilidad de Flory–Huggins adaptado para asfaltenos se presenta en la ecuación (1.30).

$$\ln\left(\theta_a^{\max}\right) = \left(\frac{\tilde{v}_A}{\tilde{v}_s} - 1\right)\left[\theta_s - \frac{\tilde{v}_A \theta_s^2 \left(\delta_A - \delta_s\right)^2}{RT}\right] \tag{1.30}$$

Donde, $\theta_a^{\max}$ es la fracción volumétrica máxima de asfalteno soluble, $\tilde{v}_s$ es el volumen molar del solvente, $\tilde{v}_A$ es el volumen molar de los asfaltenos, θ_s es la fracción volumétrica del solvente, δ_s y δ_a son los parámetros de solubilidad, R es la constante universal de los gases y T es la temperatura[94].

1.5.2 Modelo de Hirschberg

En 1984 Hirschberg et al.,[9] presentaron el primer modelo de solubilidad (ver ecuación (1.31)) para determinar la máxima fracción volumétrica de asfaltenos solubles en el crudo por cada unidad volumétrica de crudo. Asumieron que a presiones por encima de la presión de burbuja la composición del crudo no cambia, que las propiedades del asfalteno son independientes de la presión y que el incremento en la solubilidad está expresado mediante la ecuación (1.31).

$$\theta_a^{max} = \mathrm{Exp}\left\{\frac{\tilde{v}_a}{\tilde{v}_L}\left[1-\frac{\tilde{v}_L}{\tilde{v}_a}-\frac{\tilde{v}_L}{RT}\left(\delta_a-\delta_L\right)^2\right]\right\} \qquad (1.31)$$

Donde, θ_a^{max} es la fracción volumétrica máxima de asfalteno disuelto en el crudo, $\tilde{v}_L$ y δ_L son el volumen molar y el parámetro de solubilidad de la fase liquida, obtenidas de cálculos de equilibrio liquido-vapor con una ecuación de estado a las condiciones de presión y temperatura del yacimiento. Además, calcularon la cantidad del asfalteno precipitado, asumiendo $\tilde{v}_L = 4\,{}^{m^3}\!/_{Kmol}$ y el valor del parámetro de solubilidad $\delta_L = 19.59\,MPa^{0.5}$.

1.5.3 Modelo de De Boer

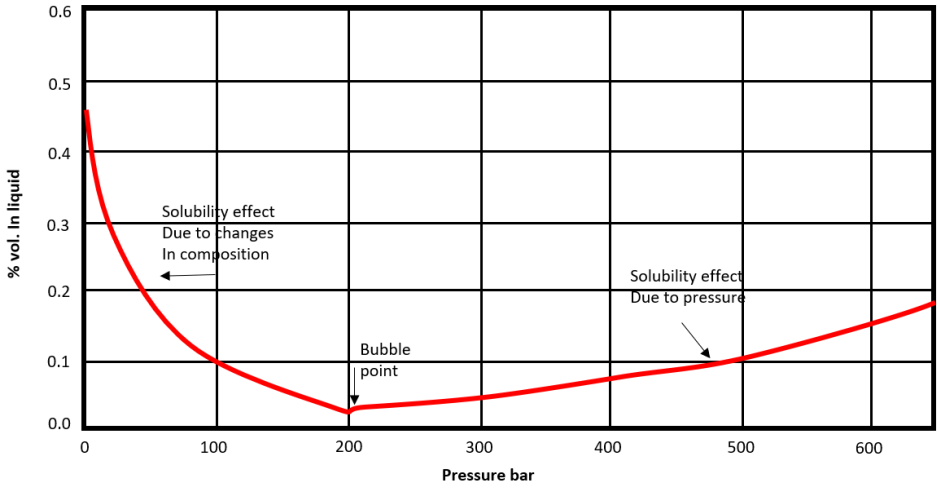
De Boer (1995)[97] presentó un método simple para detectar la tendencia de un crudo a precipitar asfaltenos. El método se basa en el modelo termodinámico de la solubilidad de los asfaltenos en crudo derivado por Flory y Huggins, con un factor de corrección C^* (ver ecuación (1.32)) relacionado con la polimerización del asfalteno y la interacción resina-asfalteno.

$$\theta_a^{max} = \mathrm{Exp}\left\{-1+\tilde{v}_a\left[\frac{1}{\tilde{v}_{crudo}}-\frac{\left(\delta_a-\delta_{crudo}\right)^2}{RT}\right]\right\}\times C^* \qquad (1.32)$$

Donde, θ_a^{max} es la fracción volumétrica del asfalteno en la disolución, $\tilde{v}_a$ el volumen molar del asfalteno, $\tilde{v}_{crudo}$ el volumen molar del crudo, δ_a el parámetro de solubilidad del asfalteno, δ_{crudo} el parámetro de solubilidad del crudo y C^* un factor de corrección. Las propiedades más importantes de este modelo termodinámico son los parámetros de solubilidad de Hildebrand y los volúmenes molares, tanto del petróleo como de los asfaltenos. Los parámetros de petróleo se pueden correlacionar con la densidad in situ del crudo[97].

En la Figura 1-6 se muestra el cambio de la solubilidad de los asfaltenos con la presión. A medida que disminuye la presión del yacimiento, la solubilidad de los asfaltenos en el crudo es directamente proporcional hasta llegar al punto de burbuja y luego cambia el comportamiento haciéndose inversamente proporcional. El cambio de la solubilidad con la presión es mayor para crudos livianos que estén saturados con gas. Estos crudos livianos generalmente contienen una cantidad pequeña de asfaltenos. Por lo tanto, la probabilidad de precipitación de asfaltenos es mayor en crudos livianos debido al cambio en la composición del líquido cuando se encuentra por debajo del punto de burbuja. Los crudos pesados generalmente presentan menos problemas con la precipitación de asfaltenos que los crudos livianos, a pesar de contener mayor cantidad de asfaltenos, si la presión está cerca del punto de burbujeo[97].

Figura 1-6: Solubilidad de asfaltenos en crudos livianos



Fuente: Adaptación de De Boer[97]

1.6 Parámetro de solubilidad

Hildebrand definió el parámetro de solubilidad de un líquido como la raíz cuadrada de la densidad energética cohesiva (C.E.D) de las moléculas y representa la fuerza de atracción entre ellas. Termodinámicamente se representa por la ecuación (1.15)[80].

1.6.1 Parámetro de solubilidad del crudo

En el yacimiento, el crudo es el solvente y los asfaltenos son el soluto. Medir el parámetro de solubilidad del crudo no se puede hacer por métodos directos[98]. La forma más próxima es mediante el índice de Kauri- Butanol, pero por ser una técnica óptica no se puede utilizar, porque la solución Kauri-Butanol es de color café y los crudos generalmente son oscuros. La determinación se debe hacer de forma indirecta a partir de otras propiedades, para las cuales si existen métodos y técnicas analíticas. Para determinar el parámetro de solubilidad de Hildebrand de un crudo, se pueden utilizar diferentes técnicas: 1) conociendo la entalpia de vaporización y el volumen molar, 2) con ecuaciones de estado[99], 3) a partir del índice de refracción, 4) a partir de la densidad del crudo, 5) a partir del análisis SARA y 6) a partir de la viscosidad.

Parámetro de solubilidad con la entalpia de vaporización y el volumen molar. El parámetro de solubilidad del crudo se calcula con la ecuación (1.15), conociendo la entalpia de vaporización y el volumen molar del crudo. La entalpia de vaporación en los líquidos se puede determinar de varias maneras: 1) mediante métodos de contribución de grupos[100], 2) mediante simulación molecular, 3) cálculo con ecuaciones de estado[99], 4) de forma experimental mediante un calorímetro.

El método de las contribuciones propuesto por Dunkel establece que el calor de vaporización de los líquidos se puede estimar como la suma de las contribuciones parciales de átomos o grupos presentes en la molécula, mediante la ecuación (1.33)[100].

$$\Delta H_{vap} = \sum \Delta \mathrm{H}_i \qquad (1.33)$$

Donde, ΔH_i es la contribución del átomo o grupo a la entalpia de vaporización molar, en cal/mol. Hildebrand desarrolló una relación empírica entre la entalpia de vaporización a 25 °C y la temperatura de ebullición normal para líquidos no polares.

$$\Delta H_{vap} = -2950 + 23.7\, T_b + T_b^2 \tag{1.34}$$

Donde, ΔH_{vap} es la entalpia de vaporización y T_b es la temperatura de ebullición. En los líquidos cuando se conoce el valor de la entalpía de vaporización a una temperatura, se puede obtener la entalpía a otra temperatura mediante la ecuación (1.35) de Watson:

$$\frac{\Delta H_{vap,T_2}}{\Delta H_{vap,T_1}} = \left[\frac{T_c - T_2}{T_c - T_1}\right]^{0.38} \tag{1.35}$$

Donde, T_c es la temperatura critica del crudo, T_1 y T_2 son las temperaturas de los estados 1 y 2 respectivamente, en unidades absolutas.

Parámetro de solubilidad con ecuaciones de estado. El parámetro de solubilidad de Hildebrand de un crudo se puede calcular por medio de ecuaciones de estado cubicas[99,101]. La ecuación (1.36) es la de Peng-Robinson, uno de los modelos más utilizados en la industria de hidrocarburos.

$$P = \frac{RT}{\tilde{v} - b} - \frac{a(T)}{\tilde{v}(\tilde{v} + b) + b(\tilde{v} - b)} \tag{1.36}$$

A partir de la ecuación (1.36) se llega a la ecuación (1.37), la cual se utiliza para calcular el parámetro de solubilidad del crudo[101].

$$\delta = \left[\frac{a(T)\left(1 + \Re T_r^{1/2}\right)}{\tilde{v}(\tilde{v} + b) + b(\tilde{v} - b)}\right]^{1/2} \tag{1.37}$$

Donde, ω es el factor acéntrico y $a(T)$ y $\Re$ se muestra en las ecuaciones (1.38) y (1.39).

$$a(T) = a(T_c)\left[1 + \Re\left(1 - T_r^{0.5}\right)\right]^2 \tag{1.38}$$

$$\Re = 0.37464 + 1.54226\,\omega - 0.26992\,\omega^2 \tag{1.39}$$

Parámetro de solubilidad a partir del índice de refracción. Buckley et al.[102], encontraron una correlación entre el parámetro de solubilidad y el índice refractivo del crudo. Para desarrollar el modelo (ver ecuación (1.40)) asumieron que las fuerzas de dispersión son las dominantes.

$$\delta = \left(\frac{\sqrt{3}\pi}{384}\cdot\frac{h\nu_o}{\sigma^3}\right)^{1/2}\frac{N\sigma^3}{\tilde{v}} + \frac{RI^2 - 1}{\left(RI^2 + 2\right)^{3/4}} \tag{1.40}$$

Donde h es la constante de Plank, ν_o es la frecuencia de absorcion de luz en ultra violeta, σ es el diametro de la esfera dura, N es el número de avogadro, $\tilde{v}$ es el volumen molar, y RI es el indice refractivo. Posteriormente, Wang y Buckley[103] desarrollaron una correlación lineal para determinar el parámetro de solubilidad del crudo muerto basada en la función del índice refractivo (F_{RI}) con coeficiente de correlación $r^2 = 0.998$.

$$\delta_{crudo} = 2.904 + 52.042 \times F_{RI} \tag{1.41}$$

Donde, F_{RI} es la función del índice refractivo el cual es un parámetro adimensional expresado mediante la siguiente ecuación:

$$F_{RI} = \frac{RI^2 - 1}{RI^2 + 2} \tag{1.42}$$

Donde, RI es el índice refractivo del crudo.

Determinación del índice de refracción. La determinación del índice de refracción o refractivo del crudo, se puede hacer por dos métodos: a) por mediciones directas en el

laboratorio con un refractómetro y b) por mediciones indirectas y con cálculos mediante correlaciones. Las mediciones directas solo se pueden hacer a crudos muertos a condiciones de laboratorio, siguiendo lo establecido en la norma técnica ASTM D1218.

Vargas et al.[104], Trabajaron con 229 crudos muertos en el rango de 9.9 < API < 41.3 y obtuvieron una correlación entre la función del índice de refracción y la densidad. Primero se define la refractividad molar como:

$$\tilde{R} = F_{RI} \times \tilde{v} \tag{1.43}$$

Pero el volumen molar es igual a la masa molar dividido por la densidad.

$$\tilde{v} = \frac{M}{\rho} \tag{1.44}$$

Reemplazando la ecuación (1.44) en la ecuación (1.43) y reorganizando, se tiene la ecuación de Lorentz – Lorentz, así[105]:

$$\frac{\tilde{R}}{M} = \frac{F_{RI}}{\rho} \tag{1.45}$$

Además, Vargas et al.[104], encontraron que la relación de la ecuación (1.45) es igual a 1/3, la cual llamaron la regla del tercio.

$$\frac{F_{RI}}{\rho} \cong \frac{1}{3} \tag{1.46}$$

De la ecuación (1.46) se desprende que la función del índice refractivo es una función de la densidad.

$$F_{RI} \cong \frac{\rho}{3} \tag{1.47}$$

Índice refractivo a condiciones de yacimiento. Vargas et al.[104], presentan la ecuación (1.48) para calcular la función del índice refractivo del crudo a cualquier temperatura, a

partir del conociendo de la función del índice refractivo y la densidad una temperatura de referencia.

$$F_{RI}\left(T\right)=F_{RI}\left(T^{o}\right)\frac{\rho\left(T\right)}{\rho\left(T^{o}\right)} \tag{1.48}$$

La regla del tercio (ver ecuación (1.46)) se cumple a cualquier condición de presión y temperatura ya que está en función de la densidad del crudo. Zuo et al.[105], validaron la regla del tercio con 45 crudos vivos de características diferentes y a condiciones de yacimiento. Utilizaron la ecuación (1.49) para calcular la función del índice refractivo y la ecuación (1.50) para calcular el parámetro de solubilidad de Hildebrand.

$$\left(F_{RI}\right)_{liveoil}=\frac{\left(F_{RI}\right)_{STO}}{B_o}+1.34\times10^{-6}\times\frac{R_s}{B_o}\left(\frac{F_{RI}}{\tilde{C}}\right)_{gas}^{0} \tag{1.49}$$

$$\delta_{liveoil}=\frac{\delta_{STO}}{B_o}+2.904\left(1-\frac{1}{B_o}\right)+6.964\times10^{-5}\times\frac{R_s}{B_o}\sum x_i\tilde{R}_{m_i} \tag{1.50}$$

Donde, $\left(F_{RI}\right)_{STO}$ es la función del índice refractivo a condiciones de laboratorio, B_o es el factor volumétrico del crudo en m^3/m^3, R_s es la razón de gas disuelto en el crudo en m^3/m^3, x_i es la fracción molar del componente i, $\left({}^{F_{RI}}/_{C}\right)_{gas}^{0}$ es la refracción de la mezcla gaseosa, $\tilde{C}$ es la concentración molar en mol/cm^3 y $\tilde{R}_{m_i}$ es la refracción molar del componente i.

Índice refractivo a partir del análisis SARA. Para calcular el parámetro de solubilidad de Hildebrand a partir del análisis SARA, se conocen dos ecuaciones que pueden ser utilizadas para ese fin. Fan et al[106], desarrollaron la siguiente ecuación para determinar el índice refractivo del crudo, en función del análisis SARA.

$$RI=0.014452\times S^{a}+0.014982\times A^{r}+0.016624\times\left(R^{e}+A^{s}\right) \tag{1.51}$$

Donde, RI es el índice refractivo del crudo, S^a es el porcentaje másico de hidrocarburos saturados, A^r es el porcentaje másico de hidrocarburos aromáticos, R^e es el Porcentaje másico de resinas y A^s es el porcentaje másico de asfaltenos. De otra parte, Ali Chankalani[107] en su trabajo sobre la estabilidad de los asfaltenos en el crudo, presentó otra correlación, más precisa, entre las fracciones SARA y el índice de refracción, ver ecuación (1.52).

$$RI = 1.524412 - 0.0008515 \times S^a - 0.0002524 \times A^r + 0.0016341 \times R^e + 0.0013928 \times A^s \quad (1.52)$$

Una dificultad que se tiene con los análisis SARA es que los valores reportados dependen de la técnica analítica empleada para su determinación. Fan et al.[108], trabajaron con diferentes técnicas utilizadas en el análisis SARA y concluyeron que cada técnica utilizada para medir las fracciones másicas, presenta valores, a veces muy diferentes entre ellos y concluyen que la medición de las fracciones SARA son altamente dependientes de la técnica usada.

Para saber si el análisis SARA es consistente, Fan et al.[108], desarrollaron una correlación para calcular la gravedad API (°API) y comparar el valor obtenido con el medido. En esta correlación trabajaron con 87 crudos con °API entre 15 y 40, obteniendo un $r^2 = 0.68$.

$$^\circ API_{calculado} = 74.5 - 0.306 \times S^a - 0.385 \times A^r - 1.08 \times R^e - 0.763 \times A^s \quad (1.53)$$

Parámetro de solubilidad a partir de la densidad del crudo. Reemplazado la ecuación (1.47) en la ecuación (1.41) se obtiene una correlación (ver ecuación (1.54)) para determinar el parámetro de solubilidad de Hildebrand en función de la densidad del crudo a cualquier condición de presión y temperatura[104].

$$\delta_{crudo} = 2.904 + 17.347 \rho_{crudo} \quad (1.54)$$

Donde, ρ_{crudo} es la densidad del crudo en g/cm^3. Para crudos livianos es preferible utilizar la ecuación (1.55) la cual brinda una mejor aproximación[104].

$$\delta_{crudo} = 2.904 + 26.302 \rho - 20.5618 \rho^2 + 12.0425 \rho^3 \quad (1.55)$$

Correra et al.[98], desarrollaron otra correlación (ver ecuación (1.56)) para determinar el parámetro de solubilidad del aceite muerto en función de la densidad, tomando 170 muestras de crudos de Italia y de África.

$$\delta_{STO} = 6.3583 + 13.181 \times \rho_{STO} \tag{1.56}$$

Donde ρ es la densidad del crudo en g/cm^3 a cualquier presión y temperatura, δ_{crudo} es el parámetro de solubilidad del crudo en $MPa^{0.5}$, ρ_{STO} es la densidad del crudo del tanque (crudo muerto) y δ_{STO} es el parámetro de solubilidad del crudo a condiciones de tanque.

Parámetro de solubilidad a partir de la viscosidad. El parámetro de solubilidad del crudo se puede calcular en función de la viscosidad mediante la ecuacion[98] (1.57).

$$\delta^2 = P + Q\left\{ln\left[ln\left(\frac{\mu}{\mu_0}\right)\right]\right\} \tag{1.57}$$

Con,

$$\mu_0 = Nh/\tilde{v} \tag{1.58}$$

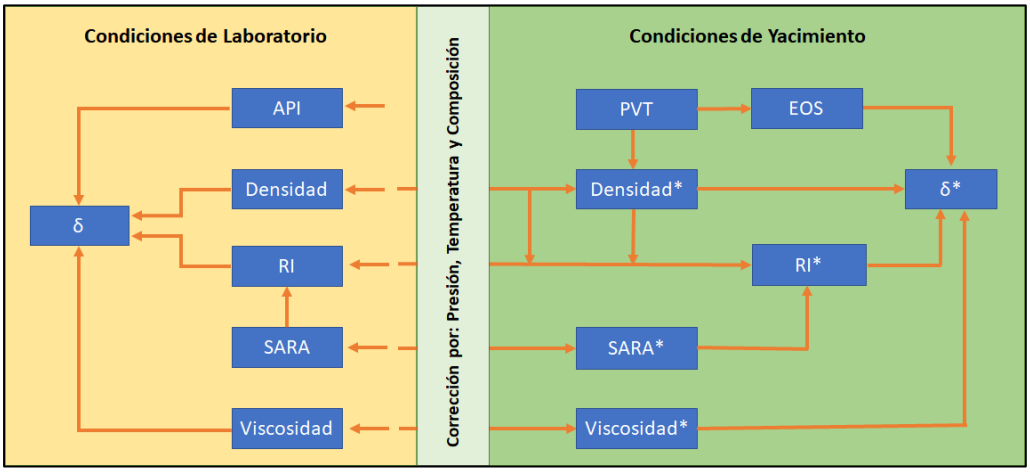
Donde, P y Q son parámetros de ajuste que se obtienen de una regresión lineal entre δ^2 y $ln\left[ln(\mu/\mu_0)\right]$, μ es la viscosidad del crudo en $g \cdot cm^{-1} \cdot s^{-1}$, N es el número de Avogadro $(6.022x10^{23}\ mol^{-1})$, $\tilde{v}$ es el volumen molar en cm^3/mol y h es la constante de Planck $(6.0624x10^{-27}\ g \cdot cm^2 \cdot s^{-1})$.

En la Figura 1-7 se muestra cómo calcular el parámetro de solubilidad del crudo por diferentes alternativas tanto a condiciones de laboratorio como a condiciones de yacimiento.

A condiciones de laboratorio se puede observar que conociendo el API, la densidad, el índice de refracción o la viscosidad del crudo; se puede calcular el parámetro de solubilidad

del crudo de forma directa por medio de correlaciones desarrolladas por diferentes autores. También se puede calcular de forma indirecta a partir del análisis SARA del crudo.

Figura 1-7: Diagrama para el cálculo del parámetro de solubilidad del crudo.



Fuente: propia

Las alternativas para determinar el parámetro de solubilidad del crudo a condiciones de laboratorio (crudo muerto) están en el siguiente orden:

En primer lugar está la determinación del parámetro de solubilidad del crudo a partir del índice de refracción ya que las correlaciones se obtuvieron a partir de datos experimentales de muchos crudos[102,104]. Además, el índice de refracción del crudo puede ser medido directamente en el laboratorio, con un refractómetro.

En segundo lugar, están los métodos que están en función de la densidad y los grados API del crudo, que son derivados del índice de refracción. Con la regla del tercio (ver ecuación (1.47)), se pudo correlacionar el parámetro de solubilidad con la densidad del crudo de forma indirecta. Además, como existe una relación directa entre los grados API y la densidad del crudo están relacionados con la gravedad específica del crudo mediante la ecuación (1.59).

$$\gamma_o = \left(\frac{\rho_o}{\rho_w}\right)_{P,T} = \frac{141.5}{131.5 + API} \tag{1.59}$$

Donde, γ_o es la gravedad especifica (termino adimensional) del crudo, ρ_o es la densidad del crudo, ρ_w es la densidad del agua. La gravedad especifica es una densidad relativa entre el crudo y el agua, medidas a las mismas condiciones de presión y temperatura. Además, las densidades deben estar en las mismas unidades. Como la densidad del agua a condiciones estándar es $\rho_w = 1.0\, g/cm^3$, se reemplaza este valor en la ecuación (1.59) se llega a la ecuación (1.60).

$$\rho_o = \frac{141.5}{131.5 + API} \tag{1.60}$$

Donde, ρ_o es la densidad del crudo a condiciones estándar en g/cm^3.

En tercer lugar, se ubica el cálculo del parámetro de solubilidad a partir del conocimiento de la viscosidad. No es tan preciso porque se requiere conocer dos viscosidades a condiciones diferentes para obtener, mediante ajuste, los parámetros P y Q, (ver ecuación (1.57)).

En el último lugar esta la determinación del parámetro de solubilidad a partir del análisis SARA del crudo. Es la forma menos confiable debido a que los resultados de los análisis SARA dependen mucho de la técnica utilizada[108] y con estos valores, se calcula el índice de refracción, para después calcular el parámetro de solubilidad.

A condiciones de yacimiento, la mejor alternativa es calcular el parámetro de solubilidad a partir de los datos PVT, que arrojan valores de la densidad del crudo a condiciones de del yacimiento. Los métodos desarrollados a partir del índice de refracción, la viscosidad o el índice de refracción, no brindan buena confiabilidad debido a la dificultad que se tiene para medir estas propiedades a condiciones de subsuelo (altas temperaturas y presiones).

1.6.2 Determinación del parámetro de solubilidad del asfalteno

La determinación del parámetro de solubilidad del asfalteno no puede hacerse de igual forma como se hace para los líquidos. Para determinar el parámetro de solubilidad del asfalteno, primero se deben obtener los asfaltenos separados del resto de componentes

que lo acompañan. Las fuentes para la obtención de los asfaltenos pueden ser diversas tales como: 1) de asfaltos y depósitos, 2) del bitumen[96], 3) del crudo, 4) de la roca madre (Shale) y 5) carbón[96]. Como los asfaltenos son una familia muy grande de compuestos polares, hay diferencias entre los asfaltenos que están disueltos en el crudo y los que están depositados en la formación del mismo yacimiento[109].

En el trabajo realizado por Rogel et al.[109], se tomaron muestras de asfaltenos depositados en una bomba, sacada de un pozo para limpiarla, y asfaltenos extraídos del crudo del mismo pozo, para compararlos. Encontraron que los asfaltenos presentes en el depósito no representan a los presentes en el crudo, ya que son menos solubles y más aromáticos. Una vez son extraídos los asfaltenos, se procede a realizar análisis de laboratorio para determinar algunas propiedades que los caracterizan.

La determinación del parámetro de solubilidad se tiene que hacer por métodos indirectos, entre los cuales se tienen: 1) pruebas de laboratorio, 2) simulación molecular 3) uso de correlaciones y 4) ecuaciones de estado.

Pruebas de laboratorio: Una forma de determinar el parámetro de solubilidad del asfalteno, es utilizar titulaciones con solventes cuyos parámetros de solubilidad sean conocidos y determinar cuál es el mejor disolvente de asfaltenos. Sato et al.[75] determinaron el parámetro de solubilidad de Hansen a dos (2) muestras de asfaltenos extraídos de bitumen, los cuales fueron obtenidos utilizando la metodología propuesta por Hansen, en la cual usaron 36 y 33 solventes puros. Los valores son presentados en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2: Parámetro de solubilidad de Hansen de asfaltenos extraídos[75]

Asfalteno	δ_D	δ_P	δ_H	δ_T
CaAs	19.1	4.2	4.4	20.1
ArAs	19.4	3.4	4.2	20.1

Para determinar el parámetro de solubilidad del asfalteno existen métodos indirectos a partir de un análisis elemental y del factor de aromaticidad del asfalteno. A los asfaltenos se les debe realizar un análisis elemental para conocer las fracciones másicas de los átomos de C, H, N, O, S presentes en la muestra y también el factor de aromaticidad mediante la técnica de resonancia magnética nuclear RMN o con la técnica de

espectrometría de infrarrojo cercano con transformada de Fourier (FTIR). El factor de aromaticidad se define como la relación entre el número de carbonos aromáticos sobre el total de carbonos[110]:

$$f_a = \frac{\#C_{aromáticos}}{\#C_{aromáticos} + \#C_{alifáticos}} \tag{1.61}$$

Painter et al.[111], presentaron una ecuación desarrollada para carbón, pero tomada después para asfaltenos por el mismo autor[112].

$$\delta_A = 2.0455 \times \left[\frac{7.0 + 63.5 f_a + 63.5\left(\frac{H}{C}\right) + 106\left(\frac{O}{C}\right) + 51.8\left(\frac{N+S}{C}\right)}{-10.9 + 12 f_a + 13.9\left(\frac{H}{C}\right) + 5.5\left(\frac{O}{C}\right) - 2.8\left(\frac{N+S}{C}\right)} \right] \tag{1.62}$$

Donde: $f_a, C, H, N, O\, y\, S$ son el factor de aromaticidad, las fracciones atómicas del análisis elemental y δ_A es el parámetro de solubilidad en $MPa^{0.5}$.

Correlaciones. Rogel et al.[95], presentan la ecuación (1.63), con coeficiente de correlación $r^2 = 0.9422$, que sirve para calcular la densidad del asfalteno en función de la fracción másica del hidrogeno.

$$\rho_A = 1.6793 - 0.067 \times H\% \tag{1.63}$$

Después, se calcula el parámetro de solubilidad de Hildebrand en $MPa^{0.5}$ con la ecuación (1.64).

$$\delta_A = 2.904 + 17.347 \rho_A \tag{1.64}$$

Donde, $\rho_A \left({}^{g}/_{cm^3} \right)$ es la densidad del asfalteno y $H\left(w\%\right)$ es la fracción másica del Hidrógeno en el asfalteno.

1.6.3 Efecto de la temperatura sobre el parámetro de solubilidad

El parámetro de solubilidad de los asfaltenos en función de la temperatura se puede calcular mediante la siguiente expresión[113]:

$$\delta_A = 20.04 \times \left[1 - 1.07 \times 10^{-3} \left(T - 273.15\right)\right] \quad (1.65)$$

Donde, δ_A está en $MPa^{0.5}$ y T es la temperatura en Kelvin. Además, el cambio del parámetro de solubilidad del asfalteno con la temperatura, se puede modelar con la ecuación (1.66)[9].

$$\left(\frac{d\delta_A}{dT}\right) = 0.00107\delta_A \quad (1.66)$$

Separando variables e integrando a ambos lados, se obtiene la ecuación (1.67).

$$\delta_{a2} = \delta_{a1} \times e^{0.00107*(T_2 - T_1)} \quad (1.67)$$

Donde, T_1 y T_2 son las temperaturas absolutas en Kelvin, δ_{a2} y δ_{a1} son los parámetros de solubilidad a dos temperaturas diferentes. El parámetro de solubilidad del asfalteno es directamente proporcional a la temperatura. A mayor temperatura, mayor parámetro de solubilidad.

1.7 Modelos matemáticos de disolución

1.7.1 Modelos de disolución.

En la literatura especializada no se encuentran modelos matemáticos de disolución desarrollados para solventes aromáticos y asfáltenos. En las ciencias médicas y algunas áreas de la ingeniería se han desarrollado modelos como los siguientes:

1. El primer modelo de solubilidad que se desarrolló fue propuesto en 1897 por Arthur A. Noyes and Willis R. Whites[114]

$$\frac{dC_b}{dt} = k\left(C_s - C_b\right) \tag{1.68}$$

Donde: C_b es la concentración global de la mezcla, C_s es la concentración de saturación y k es una constante.

2. En 1900, Erich Brunner y Stanislaus von Tolloczko propusieron un modelo que depende del área superficial del soluto. Haciendo $k = k_1 A_p$. La ecuación es:

$$\frac{dC_b}{dt} = k_1 A_p \left(C_s - C_b\right) \tag{1.69}$$

Donde, C_b es la concentración global de la mezcla, C_s es la concentración de saturación, A_p es el área superficial de la partícula y k_1 es la constante cinética de la disolución.

3. Posteriormente en 1904, Brunner y Walther Nernst reemplazaron la k_1 de la ecuación (1.69) y la reemplazan por $k_1 = D_m / (V \times h)$ para tener en cuenta el espesor de la capa de difusión (ver ecuación (1.70)).

$$\frac{dC_b}{dt} = \frac{D_m \times A_p}{V \times h}\left(C_s - C_b\right) \tag{1.70}$$

Donde, C_b es la concentración global de la mezcla, C_s es la concentración de saturación, A_p es el área superficial del soluto, D_m el coeficiente de difusión, V el volumen del medio y h el espesor de la capa de difusión.

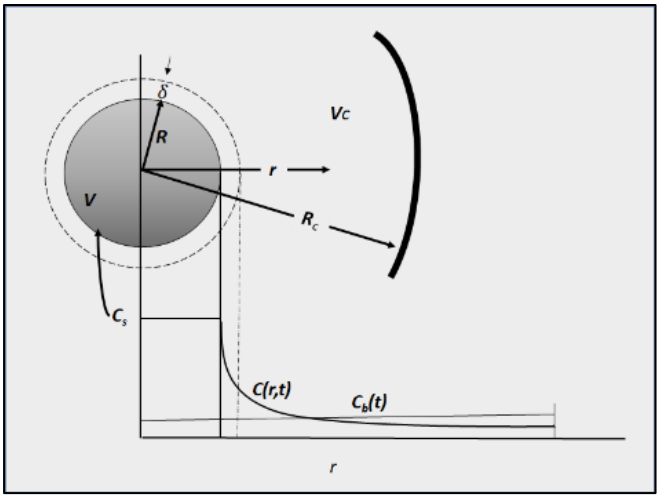
4. En 1931, Hixson y Crowell expresan la superficie A_p proporcional al peso, para hacerla aplicable a disolver objetos compactos.

La velocidad de difusión es afectada por diferentes factores, entre los cuales se tienen[115]:

a) Influencias hidrodinámicas (relación entre la velocidad de flujo y las partículas en movimiento).
b) El confinamiento de las moléculas liberadas dentro de un volumen contenedor.
c) El tamaño y la forma de las partículas a medida que se disuelven
d) La agregación y desagregación de las partículas
e) La reducción de la concentración global en la mezcla por transporte molecular en la superficie contenedora.

La difusión pura de partículas esféricas individuales se puede representar mediante la Figura 1-8.

Figura 1-8: Difusión molecular en la disolución[115]



Otra forma de representar la disolución es mediante el modelo cinético de Wilkins et al. (1995).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = K(C_{eq} - C) \tag{1.71}$$

Donde, K es el coeficiente cinético de la disolución, C_{eq} es la concentración en el equilibrio y C es la concentración en un determinado instante.

En esta tesis se toma el modelo de disolución de Brunner and Walther Nernst, (ver ecuación (1.70)) al considerar que es un modelo de disolución que está expresado en función de 4 parámetros, en lugar de uno, como la ecuación (1.68).

1.7.2 Estado del arte de modelos de remediación

En el año 2001, Ju et al[18], presentan un estudio para remover asfaltenos depositados en el yacimiento, inyectando solventes aromáticos orgánicos y dejando un tiempo de remojo para eliminar los asfaltenos precipitados. Los objetivos son diseñar solventes económicos y eficientes y optimizar la velocidad de inyección, el volumen y el tiempo de remojo del solvente. Trabajan con 10 solventes diseñados in situ para determinar cuál es el que mejor colorimetría presenta a la hora de disolver asfaltenos, encontrando que los mejores eran los solventes aromáticos. Después, se hicieron pruebas en núcleos con el mejor solvente y desarrollaron un simulador para determinar cuál tratamiento es el que mejor elimina el daño de formación.

Darabi y Sepehrnoori[7], presentan un modelo de remediación donde el tratamiento es solamente dispersantes, asumen que el dispersante disuelve los asfaltenos precipitados y depositados hasta dejarlos como una dispersión coloidal. El modelo de disolución de los asfaltenos es un proceso que se realiza en dos pazos: 1) los dispersantes son adsorbidos sobre la superficie de las partículas de los asfaltenos y 2) Las interacciones entre el dispersante adsorbido y los asfaltenos, dominan el proceso. El primer paso es rápido y el segundo es más lento.[116] Las reacciones entre el dispersante y las partículas de asfaltenos son:

$$A + D \underset{k_{-A}}{\overset{k_A}{\rightleftarrows}} (A.D) \tag{1.72}$$

$$(A.D) \overset{k_r}{\rightarrow} (A.D)^* \tag{1.73}$$

Donde, A = Asfalteno, D = Dispersante, $(A.D)$ = Molécula de dispersante adsorbida sobre la superficie de asfalteno, k_A = Tasa de avance de la primera reacción, k_{-A} = Tasa hacia atrás de la primera reacción y $(A.D)^*$ = Transición a un estado más complejo del asfalteno-

dispersante. Además, el modelo considera las reacciones entre los asfaltenos en estado coloidal, asfaltenos floculados (precipitados) y asfaltenos depositados, con los balances de masa expresados en términos de concentraciones, como se indica a continuación:

$$\frac{dC_{coll}}{dt} = -k_{cf}C_{coll} + k_{fc}C_{floc} + k_{dc}C_{dep} \tag{1.74}$$

$$\frac{dC_{floc}}{dt} = k_{cf}C_{coll} - k_{fc}C_{floc} + \beta C_{dep}\left(v_o - v_{cr,o}\right) \tag{1.75}$$

$$\frac{dV_{dep}}{dt} = \alpha C_{floc}\varnothing - \beta C_{dep}\left(v_o - v_{cr,o}\right) + \gamma u_o C_{floc} - \frac{V_o}{V_{asp}}k_{dc}C_{dep} \tag{1.76}$$

Donde, C_{coll} = concentración volumétrica de asfaltenos coloidal por volumen de crudo, C_{floc} = concentración volumétrica de asfaltenos floculados por volumen de crudo, k_{cf} = velocidad de la transformación de asfaltenos coloidales a floculados, k_{fc} = velocidad de la transformación de los asfaltenos floculados a coloidales, k_{dc} = velocidad de la transformación de los asfaltenos depositados a la coloidales, V_o = volumen de aceite en un bloque de rejilla, V_{asp} = volumen molar de los asfaltenos, V_{dep} = volumen de la asfaltenos depositado por volumen rejilla-bloque, $\varnothing$ = porosidad, v_o = velocidad intersticial fase oleica $v_{cr,o}$, = velocidad intersticial critica de fase de aceite, $u_o =$ Velocidad de Darcy de la fase oleica, α = coeficiente de tasa de deposición superficial, β = coeficiente de arrastre, γ = Coeficiente de obstrucción de garganta de poro. Los parámetros k_{fc} y k_{dc} tienen forma similar a la ecuación de Langmuir-Hinshelwood.

$$k_{fc} = \frac{k_{\infty,f}C_D}{K_{s,f} + C_D} \tag{1.77}$$

$$k_{dc} = \frac{k_{\infty,d}C_D}{K_{s,d} + C_D} \tag{1.78}$$

Donde, k_∞ y k_s son parámetros de ajuste[7].

En la Facultad de Minas de la Universidad Nacional de Colombia, sede Medellín, se desarrolló en 2017 la tesis de maestría denominada *"Modelo fenomenológico y simulación de la disolución de los asfaltenos depositados en formación usando un solvente puro*[117]*"*. En ese trabajo se desarrolló un modelo fenomenológico más sencillo donde evaluó la disolución de asfaltenos en solventes puros.

Este trabajo es un complemento a la investigación realizada por Isaza donde desarrolla un modelo de remediación química únicamente con solventes puros. Es este trabajo se evaluaron otros solventes con algunas mezclas de ellos. Además, se tuvo en cuenta otros agentes químicos que hacen pate de un tratamiento usado en campo. En la Tabla 1.3 se presenta un resumen de cada trabajo y se pueden apreciar las diferencias entre ellos.

Tabla 1.3: Comparación de diferentes modelos de remediación química

Darabi[7] (2015)	Isaza[117] (2017)	Olaya (2020)
Se tomó el modelo de daño propuesto por Wang. (adsorción, arrastre y taponamiento) reducciones de la viscosidad del crudo	Se tomó el modelo de daño propuesto por Wang. (adsorción, arrastre y taponamiento)	Se tomó el modelo de daño propuesto por Wang. (adsorción, arrastre y taponamiento)
En el modelo solo usan dispersantes	En el modelo solo usa solventes aromáticos.	En el modelo se usan mezclas de solventes aromáticos, surfactantes y dispersantes
Los dispersantes disuelven los asfaltenos floculados y depositados y los transforman en asfaltenos coloidales.	Los asfaltenos dispersos y depositados son disueltos por los solventes.	Los asfaltenos dispersos y depositados son disueltos por los solventes. El surfactante se adsorbe sobre la roca y revierte la mojabilidad. El dispersante inhibe la floculación de los asfaltenos dispersos y prolonga el efecto del tratamiento
No isotérmico puede manejar el comportamiento de asfaltenos durante todas las etapas de recobro	Isotérmico 5 seudo componentes 5 fases	Isotérmico 7 seudo componentes 5 fases
No tiene	Pruebas de disolución de asfaltenos extraídos del crudo y mezclas de heptano/Tolueno.	Pruebas de disolución de asfaltenos depositados en diferentes tratamientos. Pruebas de desplazamiento en un núcleo.
Toman datos publicados	El modelo se valida con datos de un pozo tomados de literatura (paper)	Se simulan las pruebas experimentales en el núcleo. Se simula un pozo vertical 1D radial con la información de la simulación del núcleo.

2. Materiales y métodos

2.1. Materiales

Los materiales utilizados en la parte experimental son: asfaltenos, crudo y agentes químicos de grado analítico y comercial. Del pozo del cual se tomaron las muestras de crudo y asfaltenos hay limitaciones para publicar información por acuerdos de confidencialidad. Por tal razón, se denominarán crudo y asfalteno colombiano.

2.1.1. Asfaltenos

Se trabajó con muestras de asfaltenos obtenidas del fondo de un pozo de un campo petrolero colombiano. Los asfaltenos fueron caracterizados con diferentes técnicas (ver sección de métodos) para tener una mejor evaluación de sus propiedades. Estos asfaltenos depositados se denominarán de aquí en adelante como asfalteno AC.

2.1.2. Agentes químicos

Los agentes químicos utilizados en la parte experimental se clasifican en cuatro bloques.

El primer bloque (B1) lo conforman el Tolueno, el Xileno y la Quinolina; los cuales son solventes aromáticos de uso común, con propiedades conocidas y publicadas en literatura científica[34]. Con estos solventes se busca entender el proceso de disolución de asfaltenos en solventes aromáticos solos y en mezclas de ellos.

El segundo bloque (B2) está conformado por Tolueno (solvente), Acido Dodecíl Benceno Sulfónico - DBSA (dispersante) y un producto utilizado por compañías petroleras denominado Hyflo IV (surfactante). Además de agentes químicos comerciales usados en tratamientos químicos en la estimulación de pozos por la industria petrolera. Con estos

agentes químicos se busca entender la sinergia que existe entre ellos cuando están mezclados.

Tabla 2.1: Agentes químicos grado analítico de los bloques B1 y B2

No.	Componentes	Grado
1	Tolueno	Analítico
2	Xileno	Analítico
3	Quinolina	Analítico
4	Surfactante	Comercial
5	DBSA	Analítico

El tercer bloque (B3) está conformado por agentes químicos de uso comercial utilizados en tratamientos químicos en la estimulación de pozos en campos petroleros. Los agentes químicos utilizados son de grado comercial en su mayoría (ver Tabla 2.2), porque se busca representar una remediación química del daño de formación por precipitación de asfaltenos, con tratamientos reales que se utilizan en campos petroleros.

El cuarto bloque (B4) está conformado solamente por tolueno de grado analítico. En la Tabla 2.1 se presenta el grado de pureza de los agentes químicos utilizados en los bloques B1 y B2. La Tabla 2.2 presenta el grado de pureza de los agentes químicos usados en el bloque B3.

Tabla 2.2: Agentes químicos grado comercial del bloque B3

No.	Componentes	Grado
1	Xileno	Analítico
2	Diesel	Comercial
3	Varsol	Comercial
4	Alcohol	Comercial
5	Solvente Mutual	Comercial
6	Surfactante	Comercial
7	Dispersante	Comercial

2.1.3. Crudo

Se trabajó con una muestra de crudo extraído de un pozo colombiano de gravedad API 30, que presenta problemas de precipitación de asfaltenos. El pozo del cual se tomó la muestra

de crudo es el mismo pozo del cual se tomó la muestra de asfaltenos depositados, tomados del fondo de este.

2.2. Métodos

2.2.1. Caracterización de asfaltenos

La caracterización de los asfaltenos AC que intervienen en las pruebas de disolución consiste en determinar las propiedades que son requeridas por el modelo de disolución. De los asfaltenos (soluto) se requiere conocer el volumen molar y el parámetro de solubilidad de Hildebrand. Como estos dos parámetros no se pudieron medir directamente en el laboratorio con las técnicas disponibles, se calcularon a partir de 1) la masa molar promedio, 2) el análisis elemental y 3) el factor de aromaticidad.

Masa molar. La masa molar de se determinó mediante la técnica de osmometría de presión de vapor. Las muestras fueron pesadas y diluidas en tolueno marca Merck Chemical en un rango de concentraciones de (5-60 mg/g). Para la cuantificación de peso molecular se usó como estándar Bencil Cloruro. Las muestras fueron inyectadas en un osmómetro de presión de vapor marca Kanuer modelo D 1000. La temperatura empleada para el análisis fue de 70 °C y el tiempo de equilibrio se fijó en 9 minutos por inyección.

Análisis elemental. Para el análisis elemental se utilizaron dos equipos, el analizador elemental “EXETER CE-440” para medir CNH y el LECO S632 para medir el azufre (S). los análisis se realizaron en el Laboratorio Ciencias de la Energía de la Facultad de Minas. Se determinaron los porcentajes de carbono (C), nitrógeno (N), hidrógeno (H) siguiendo el protocolo establecido en la norma ASTM D5373 y la fracción másica de azufre (S) con la norma ASTM D4239. La cantidad de oxígeno (O) se realizó por diferencia de masa a partir de las cenizas.

Factor de aromaticidad. En la determinación del factor de aromaticidad, se utilizó la técnica de espectrofotometría infrarroja por la transformada de Furier (FT-IR) con el equipo IRAffinity-1S de la marca Shimadzu, ubicado en el laboratorio de Fenómenos de Superficie de la Facultad de Minas. Se utilizó la mezcla de KBr (bromuro de potasio) y asfaltenos en una porción de 20 %p/p, usando una célula de KCl con un 0.25 mm de espaciamiento y

luego puesto en un espectrómetro infrarrojo FTIR a temperatura ambiente. Se tomaron 16 barridos por minuto para cada muestra en un intervalo de 4000 a 650 cm^{-1} a una resolución de 2 cm^{-1}. Cada medición se realizó por triplicado con el fin de asegurar la reproducibilidad de las mediciones.

2.2.2. Caracterización de los agentes químicos

De los agentes químicos presentados en la Tabla 2.1 y en la Tabla 2.2 se requiere conocer el parámetro de solubilidad de Hildebrand y el volumen molar.

Parámetro de solubilidad. La mayor parte de los agentes químicos son de uso común y los valores del parámetro de solubilidad fueron tomados de literatura científica. Cuando la información no estuvo disponible, el parámetro de solubilidad fue calculado por medio de correlaciones empíricas, a partir del índice de refracción (ver ecuación (1.41)) o de la densidad (ver ecuación (1.54)).

Volumen molar. El volumen molar de los agentes químicos fue tomado de literatura científica, pero cuando no estuvo disponible, el volumen molar $\tilde{v}$ se obtuvo a partir del conocimiento de la masa molar M y la densidad ρ de cada agente químico, utilizando la ecuación (2.1).

$$\tilde{v} = \frac{M}{\rho} \tag{2.1}$$

Masa molar. La masa molar de los agentes químicos se determinó por la técnica de osmometría de presión de vapor (VPO) en tolueno a 25 °C, en un equipo marca Corona Wescan 232A en el laboratorio Quirema de la Universidad de Antioquia.

Densidad. La densidad de los agentes químicos se determinó mediante la técnica del picnómetro, en el laboratorio de fenómenos de superficie de la universidad Nacional de Colombia. Se empleó un picnómetro de 50 mL y una balanza analítica de 4 decimales de precisión.

2.2.3 Caracterización de los tratamientos

Los tratamientos son mezclas de los agentes químicos presentados anteriormente. Por tal razón, para determinar el parámetro de solubilidad y el volumen molar, se deben utilizar reglas de mezclas como se muestra a continuación.

Parámetro de solubilidad. Para calcular el parámetro de solubilidad de Hildebrand de los tratamientos (mezclas), se utilizó la regla de mezclas volumétricas[118] presentada en la ecuación (2.2).

$$\delta_m = \sum_i \theta_i \delta_i \qquad (2.2)$$

Donde θ_i es la fracción volumétrica del solvente i en la mezcla y δ_i es el parámetro de solubilidad del componente i en la mezcla.

Volumen molar. Para mezclas de agentes químicos, el volumen molar se calculó utilizando la regla de mezclas molares presentada en la ecuación (2.3).[9]

$$\tilde{v}_m = \sum_i x_i \tilde{v}_i \qquad (2.3)$$

Donde x_i es la fracción molar del componente i y $\tilde{v}_i$ es el volumen molar del componente i de cada componente en la mezcla.

2.2.4 Caracterización del crudo

Los datos de las propiedades del crudo colombiano fueron tomados de reportes técnicos al interior de una compañía petrolera. Cuando no se encontró información sobre algunas propiedades, se optó por realizaron simulaciones numéricas con datos PVT o por medio de correlaciones publicadas en la literatura científica y en otros casos, se realizaron pruebas de laboratorio.

La caracterización del crudo se realizó por diferentes técnicas, entre la que se tienen: Una simulación del crudo colombiano fue realizada con la ecuación de estado de Peng-Robinson debidamente ajustada con datos PVT del crudo, para determinar la densidad, el volumen molar y el parámetro de solubilidad. Los valores son tabulados y presentados en la Figura 4-2.

Masa molar. La masa molar de los agentes químicos se determinó por la técnica de osmometría de presión de vapor (VPO) en tolueno a 25 °C, en un equipo marca Corona Wescan 232A en el laboratorio Quirema de la Universidad de Antioquia.

Densidad del crudo. La densidad del crudo se determinó de dos formas diferentes: 1) por medio de una simulación numérica para tener la densidad del crudo a condiciones del yacimiento a diferentes presiones y 2) a condiciones de laboratorio (25 °C) a partir del índice de refracción, mediante las ecuaciones (1.42) y (1.47).

Índice de refracción. El índice de refracción fue medido con el refractómetro digital de bolsillo PAL-BX/RI con precisión de ± 0.0003, debidamente calibrado con agua destilada.

Análisis SARA. Se realizó el análisis SARA al crudo para determinar las fracciones másicas de los hidrocarburos Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos. En el análisis SARA del crudo se utilizó la técnica de cromatografía de capa fina siguiendo el método IP 469 utilizando un equipo TLC-FID/FPD IATROSCAN MK6 (SES GmbH, Alemania).

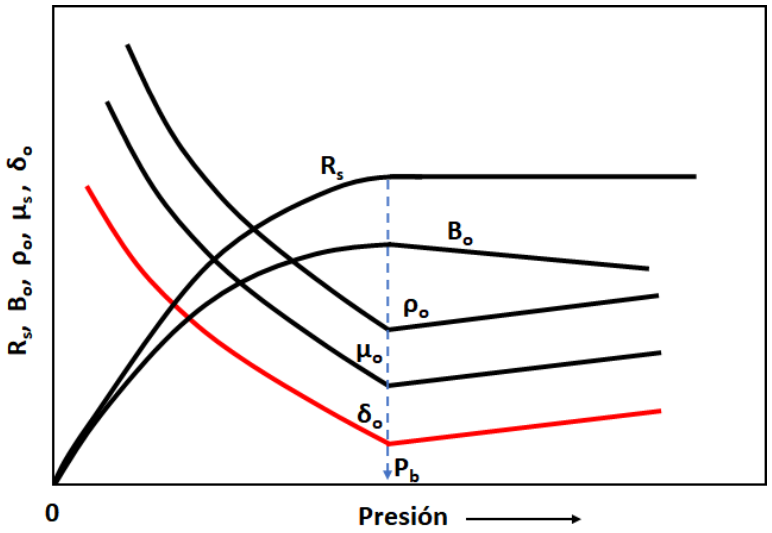
El análisis SARA del crudo muerto fue corregido por una metodología desarrollada por el autor de esta tesis, para obtener un análisis SARA del crudo vivo. La metodología es descrita en la siguiente sección.

2.2.5 Corrección del Análisis SARA

El crudo en el yacimiento se encuentra con gas disuelto a presión y temperatura altas. La temperatura del yacimiento se asume constante. Se debe realizar un análisis PVT a una muestra de crudo para conocer cuál es su comportamiento volumétrico con la presión y un análisis SARA para saber cuál es la fracción másica de asfaltenos.

Del análisis PVT se determina cual es el punto de burbuja (ver Figura 2-1) y cuál es la evolución de la densidad a diferentes presiones. Hasta el punto de burbuja, la densidad del crudo disminuye a medida que la presión baja[9,97]. Por debajo de la presión de burbuja, la densidad vuelve a aumentar, debido a que el crudo va liberando gas que estaba inicialmente disuelto[119]. El parámetro de solubilidad de Hildebrand es directamente proporcional a la densidad del crudo y al índice de refracción[102,104]. Por tal razón, una disminución de la densidad del crudo significa disminución del parámetro de solubilidad[120,121] y del índice de refracción[35].

Figura 2-1: Comportamiento de las propiedades del crudo con la presión

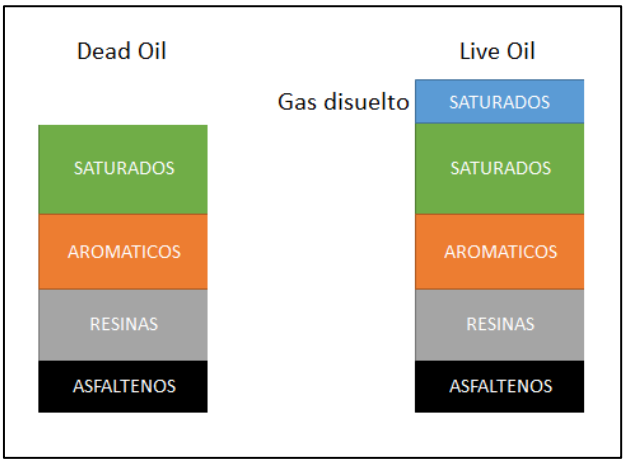


Fuente: Adaptación de Tarek Ahmed[119]

El crudo se puede separar en cuatro grupos de hidrocarburos mediante un análisis SARA, el cual permite conocer las fracciones másicas de cada uno de ellos. El análisis SARA se realiza al crudo muerto, es decir, sin nada de gas disuelto. Para conocer el parámetro de solubilidad del crudo vivo a condiciones del yacimiento, se debe hacer una corrección al SARA por presencia del gas disuelto a las condiciones del yacimiento[120].

El gas natural es una mezcla de hidrocarburos livianos de cadenas saturadas, compuesto principalmente por metano y etano. La cantidad de hidrocarburos saturados en el crudo vivo es la suma de los saturados del crudo muerto más la cantidad del gas natural disuelto. Por tal razón, se debe calcular la fracción másica de gas disuelto para sumarla a la fracción másica de saturados, del SARA muerto, como se puede apreciar en la Figura 2-2.

Figura 2-2: Diferencia entre crudo muerto y vivo.



Fuente: Propia

La cantidad de gas disuelto en el crudo a diferentes presiones se obtiene a partir de un análisis PVT y es representado mediante el parámetro R_s. El parámetro R_s es la relación volumétrica del gas disuelto por unidad de crudo a condiciones estándar (ver ecuación (2.4)).

$$R_s = \frac{V_g}{V_o}\left(\frac{scf}{STB}\right) \tag{2.4}$$

Las unidades volumétricas más empleadas en la industria de hidrocarburos son: el pie cúbico a condiciones estándar, para la fase gaseosa (scf) y el barril para la fase liquida (STB). A partir del conocimiento de la relación volumétrica R_s, se obtiene la relación másica gas-crudo R_s^w a condiciones estándar. La equivalencia másica de 1 pie cúbico de gas a condiciones estándar se muestra en la ecuación (2.5).

$$1\,scf = 1\,scf \times \frac{1}{\tilde{v}_g}\left(\frac{lbmol}{scf}\right) \times M_g\left(\frac{lbm}{lbmol}\right) \tag{2.5}$$

Tomando el valor del volumen molar del gas a condiciones estándar como $\tilde{v}_g = 379.4836\ {}^{scf}/_{lbmol}$ y reemplazándolo en la ecuación (2.5), se obtiene el valor de la masa de un pie cubico de gas a condiciones estándar (ver ecuación (2.6)).

$$1\,scf = \frac{M_g}{379.4837}\,(lbm) \tag{2.6}$$

La equivalencia en masa de 1 barril de crudo a condiciones estándar es:

$$1\,STB = 1\,STB \times 5.6146\left(\frac{ft^3}{STB}\right) \times \rho_o\left(\frac{lbm}{ft^3}\right) \tag{2.7}$$

La equivalencia entre el volumen y la masa de un barril de crudo se establece mediante la ecuación (2.8).

$$1\,STB = 5.6146 \times \rho_o\,(lbm) \tag{2.8}$$

La equivalencia entre la relación volumétrica y la másica para un pie cubico de gas por barril de crudo se obtiene con la ecuación (2.9).

$$1\frac{scf}{STB} = 4.6922 \times 10^{-4}\,\frac{M_g}{\rho_o} \tag{2.9}$$

Ahora, multiplicando la ecuación (2.9) por el valor del R_s, se obtiene la relación másica de gas/crudo, R_s^w.

$$R_s^w = 4.6922 \times 10^{-4}\,\frac{R_s M_g}{\rho_{STO}}\left(\frac{m_g}{m_l}\right) \tag{2.10}$$

Donde, R_s es la relación de gas disuelto por cada barril de crudo a condiciones estándar, M_g es la masa molar del gas natural y ρ_{STO} es la densidad del crudo muerto a condiciones estándar (lbm/ft^3). El R_s^w relaciona la masa de gas por cada unidad másica de crudo. El R_s^w es una fracción porque la cantidad másica de crudo es mayor que la del gas. Dado que la masa no depende de las condiciones de temperatura y presión, la relación másica R_s^w es la misma a cualquier otra condición. Ahora, la masa total del fluido en el yacimiento a presiones por encima del punto de burbuja es la suma de la masa liquida y la masa del gas, que se encuentra disuelto a esas condiciones.

$$m_t = m_g + m_l \tag{2.11}$$

Dividiendo la ecuación (2.11) por la masa del líquido m_l se llega a:

$$\frac{m_t}{m_l} = \frac{m_g}{m_l} + \frac{m_l}{m_l} \tag{2.12}$$

Ahora, reemplazando la ecuación (2.10) en la (2.12) se obtiene la ecuación (2.13).

$$\frac{m_t}{m_l} = R_s^w + 1 \tag{2.13}$$

Sacando el reciproco de la ecuación (2.13) se obtiene la fracción másica del líquido, como se muestra en la ecuación (2.14).

$$\frac{m_l}{m_t} = \frac{1}{R_s^w + 1} = w_l \tag{2.14}$$

Como la fracción másica del líquido w_L más la fracción másica del gas disuelto w_g es igual a 1, entonces la fracción másica del gas en el crudo es:

$$w_g = 1 - w_l \tag{2.15}$$

Reemplazando la ecuación (2.14) en la ecuación (2.15), se obtiene la ecuación (2.16), que es la fracción másica del gas que debe adicionarse al crudo muerto.

$$w_g = \frac{R_s^w}{R_s^w + 1} \tag{2.16}$$

Se suma el contenido de gas natural al valor de los saturados obtenido del análisis SARA al crudo muerto y se normaliza la composición. De esta manera se obtiene la fracción

másica más real del crudo a las condiciones del yacimiento. La fracción de saturados en el SARA corregido queda así:

$$S^{s*} = \frac{R_s^w + S^a}{R_s^w + 1} \tag{2.17}$$

La fracción másica de aromáticos en el crudo

$$A^{r*} = \frac{A^r}{R_s^w + 1} \tag{2.18}$$

La fracción másica de resinas,

$$R^{e*} = \frac{R^e}{R_s^w + 1} \tag{2.19}$$

La fracción másica de asfaltenos es,

$$A^{s*} = \frac{A^s}{R_s^w + 1} \tag{2.20}$$

la suma de las 4 fracciones másicas corregidas debe ser igual a uno.

$$S^{a*} + A^{r*} + R^{e*} + A^{s*} = 1 \tag{2.21}$$

Además, con la información reportada en un análisis PVT de ese crudo, a condiciones iniciales del yacimiento, se realizó una simulación numérica con la ecuación de estado de Peng-Robinson, para determinar el comportamiento de la densidad, el volumen molar y el parámetro de solubilidad con la presión.

2.2.6 Pruebas de disolución

Las pruebas de disolución se realizaron en 4 bloques con diferentes tratamientos, pero con características similares. En todos los casos se utilizaron los asfaltenos depositados (AC) del mismo pozo. El primer bloque consistió en utilizar agentes químicos del bloque B1 para determinar cuál es el solvente que presenta mejor desempeño al disolver los asfaltenos

(AC); además, observar el efecto de las sinergias entre los diferentes solventes cuando son mezclados en diferentes proporciones. El segundo bloque consistió en utilizar agentes químicos del B2 con el objeto determinar cuál es poder solvente del dispersante y el surfactante; también, estudiar las sinergias entre el dispersante, el surfactante y el solvente, cuando son mezclados en tratamientos químicos para disolver asfaltenos. En el bloque 3 se utilizaron tratamientos químicos de uso frecuente en campos petroleros con diferentes tratamientos, conformados por agentes químicos del bloque B3. En las disoluciones del bloque 4 se utilizó únicamente Tolueno de grado analítico, con el objetivo de mirar cual es el efecto que tiene el tamaño de la partícula del asfalteno en la cinética de la disolución. Los solventes y los bloques se muestran en la Tabla 2.3 y en la tabla Tabla 2.4.

Tabla 2.3: Componentes por cada bloque de solventes.

Bloque B1		Bloque B2	
#	COMPONENTE	#	COMPONENTE
1	Tolueno	1	Tolueno (solvente)
2	Xileno	2	DBSA (Dispersante)
3	Quinolina	3	HYFLO IV (surfactante)

En cada prueba de disolución se utilizó un solvente o mezclas de solventes, siguiendo, para todos los casos, el mismo procedimiento. El protocolo utilizado en todas las pruebas de disolución es el siguiente:

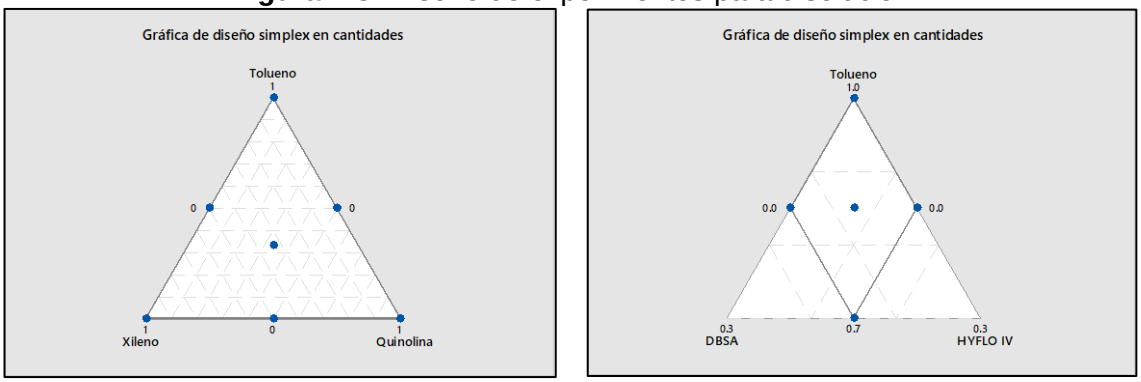
1. Se obtiene la curva de calibración del equipo para cada disolución, las cuales se realizaron sin agitación (estática) y a condiciones de laboratorio (25 C). Se midió la absorbancia a diferentes concentraciones de asfaltenos: 0, 20, 40, 60, 80, 100 y 120 ppm.
2. En una cubeta de cuarzo de 3ml se ponen 3 ml de solvente.
3. Después se agregan 300 µg de asfalteno (soluto) para tener concentraciones de 100 ppm.
4. Se mide la absorbencia en el espectrofotómetro UV a diferentes tiempos, durante 24 horas (1440 min).
5. Con la curva de calibración obtenida para cada muestra se convierten los datos de absorbancia vs tiempo en concentración vs tiempo.

El equipo utilizado fue un espectrofotómetro UV/Vis Genesys 10 de la marca ThermoFisher. Las concentraciones fueron calculadas a partir de la medición de la absorbancia de la luz ultravioleta a través de la disolución en diferentes tiempos, durante 24 horas. Para la disolución de asfalteno en tolueno, la longitud de onda más adecuada fue de 295 nm.

Disoluciones en tratamientos de los Bloques 1 y 2

Para desarrollar las pruebas de las disoluciones del bloque 1, se realizó un diseño experimental de mezclas, con el modelo Lattice-Simplex[122] de 3 factores y 3 niveles para dar 7 puntos de tratamientos (ver Figura 2-3 a). Para las pruebas del bloque B2, se trabajó con un diseño experimental simplex para mezclas con restricciones (ver Figura 2-3 b).

Figura 2-3: Diseño de experimentos para disolución



a) Solventes puros b) Solvente, Dispersante y surfactante

Los tres químicos seleccionados fueron: el tolueno porque de las pruebas con solventes fue el que mejor rendimiento obtuvo, un dispersante Acido Dodecíl Benceno Sulfónico (DBSA) y un surfactante comercial muy utilizado en la industria petrolera llamado Hyflo IV. Las restricciones fueron: 1) tolueno mínimo el 70% y 2) DBSA y HYFLO máximo el 30% en la mezcla. En la Figura 2-3 se presentan los cinco puntos que arroja el diseño experimental y los puntos de los tratamientos.

Disoluciones en tratamientos comerciales (Bloque 3)

Las pruebas de disolución se realizaron con los asfaltenos depositados (AC) y con tratamientos conformados por mezclas de químicos mostrados en la Tabla 2.4. El equipo utilizado fue un espectrofotómetro UV/Vis Genesys 10 de la marca ThermoFisher.

Tabla 2.4: Tratamientos comerciales

#	COMPONENTE	TRATAMIENTOS (% v/v)					
		X1	X	VX	DX	DXD	DAX
1	Xileno	100.0	94.8	35.0	35.0	35.0	10.0
2	Diesel				59.8	58.8	59.8
3	Varsol			59.8			
4	Alcohol						30.0
5	Solvente Mutual		5.0	5.0	5.0	5.0	
6	Surfactante (Hyflo		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
7	Dispersante					1.0	
	TOTAL	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

Pruebas de disolución con diferentes tamaños de partícula.

Se realizaron tres (3) pruebas de disolución estática de asfaltenos depositados (AC) en tolueno, a la misma con la misma concentración de 100 ppm. Por cada prueba se disolvió una sola partícula de asfalteno (AC), con el objeto de determinar la cinética de disolución en función del tamaño de la partícula de asfalteno. El protocolo seguido para caracterizar las partículas de asfalteno es el siguiente:

1. Con la yema de los dedos se forman 3 cuasi esferas de asfalteno depositado (AC) de diferentes tamaños.
2. Con una balanza analítica de 4 dígitos se mide la masa de cada partícula.
3. Con un nonio, se mide el diámetro de la partícula de asfalteno de mayor tamaño.
4. Se calcula el volumen de la partícula más grande, asumiendo que es una esfera perfecta.
5. Se determina la densidad del asfalteno a partir de la masa medida y el volumen calculado.
6. Se determina el diámetro de las partículas pequeñas con la densidad y la masa de cada partícula.

Pruebas de disolución de asfaltenos con tratamientos comerciales en núcleos sintéticos

Las pruebas de desplazamiento se realizaron en el laboratorio de yacimientos y fluidos de perforación de la Universidad Nacional, sede Medellín. En el laboratorio se realizaron pruebas de desplazamiento en un núcleo sintético, construido con mezclas de arena con malla 50-60 con cemento gris, bajo una relación arena/cemento equivalente a 75/25,

tratando de simular la matriz de la roca. En las pruebas se utilizó el tratamiento DXD con la composición que se presenta en la Tabla 2.5.

Tabla 2.5: Especies presentes en el tratamiento DXD (% v/v)

Xileno	Diesel	Solvente	Surfactante	Dispersante
35.5	58.8	5.0	0.2	1.0

Las propiedades del tratamiento DXD calculadas con reglas de mezclas, se presentan en la Tabla 2.6

Tabla 2.6: Propiedades calculadas del tratamiento DXD

Tratamiento	$\rho\left(g/cm^3\right)$	$M\ \left(g/mol\right)$	$\tilde{v}\left(cm^3/mol\right)$	$\delta\left(MPa^{0.5}\right)$
DXD	0.867	131.00	151.16	17.01

Las pruebas de desplazamiento en núcleos se desarrollaron en las tres (3) etapas siguientes:

1) **Construcción de las curvas base.** Se inyectó salmuera y se midió la permeabilidad absoluta. Después, se inyectó aceite y se midió la permeabilidad efectiva al aceite base. Posteriormente, se inyectó salmuera para construir las curvas de permeabilidad relativa y estimar el recobro (Np) base.

2) **Generación y evaluación del daño por precipitación de asfaltenos.** A temperatura ambiente, se saturó el medio poroso con crudo. Después, se inyectó 1 volumen poroso (VP) de n-heptano en simultánea con aceite (en sentido de inyección) y se dejó en remojo durante 12 horas. Posteriormente, se inyectó aceite (en sentido de producción) para medir la permeabilidad efectiva al aceite después de la precipitación de asfaltenos y se inyectó agua para construir las curvas de permeabilidad relativa y de recobro.

3) I**nyección del tratamiento y evaluación de su efectividad para la remoción del daño.** A temperatura ambiente se inyectó crudo para saturar el medio poroso, después se inyectaron 0.5 VP del tratamiento en evaluación (en sentido de inyección) y se dejó en remojo durante 12 horas. Luego se inyectó aceite (en

sentido de producción) para medir la permeabilidad efectiva al aceite después de la remoción del daño orgánico y se inyectó agua para construir las curvas kr y Np.

Las condiciones a las cuales se llevaron a cabo las pruebas de desplazamiento, las características de los fluidos y del medio poroso utilizados en las pruebas, son presentados en la Tabla 2.7.

Tabla 2.7: Condiciones durante las pruebas de desplazamiento

Condiciones de la prueba	
Presión de sobrecarga (psi)	2000
Presión de poro (psi)	1200
Temperatura (°F)	135
Caudal de inyección (cm^3/min)	0.3
Datos del núcleo (muestra)	
Longitud (cm)	6.55
Diámetro (cm)	3.88
Volumen poroso (cm^3)	14.3
Porosidad (%)	18.5
Fluidos de inyección	
Salmuera	Formulación sintética
Crudo	RC 82

Medio solvente. El tratamiento inyectado en la formación inicialmente desplaza el crudo mediante el efecto pistón, pero como son miscibles, terminan formando una nueva mezcla de tratamiento más crudo, con propiedades diferentes a las del tratamiento inicial y las del crudo. La mezcla del tratamiento más el crudo es el “medio solvente” con el cual estarán en contacto los asfaltenos durante la disolución en el tiempo de remojo. Para estudiar las características del medio solvente en el laboratorio se requiere hacer una mezcla similar a la que existe en la formación, por tal razón se requiere desarrollar un método que permita tener un equivalente transparente del crudo.

2.2.7 Equivalente transparente del crudo

Los crudos en la mayoría de los casos son de color oscuro y los asfaltenos son de color negro. Por esta razón, en el laboratorio no se pueden realizar mediciones de concentración de asfaltenos en el crudo, utilizando métodos analíticos tradicionales de

espectrofotometría. Entonces, surgió la necesidad de desarrollar un crudo equivalente transparente, con el mismo parámetro de solubilidad del crudo oscuro. El crudo transparente es una mezcla de n-Heptano y Tolueno en diferentes proporciones, llamado Heptol. Al porcentaje volumétrico de n-Heptano presente en la mezcla Heptol se le denomina "*Heptol Number*" y se representa mediante las letras NHT.

Conociendo el parámetro de solubilidad de Hildebrand del crudo, a condiciones del yacimiento, se determina el NHT mediante la ecuación (2.22) desarrollada por el autor de esta tesis (ver anexo A). El parámetro de solubilidad del crudo puede ser determinado por cualquiera de las diferentes formas mostradas en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, dependiendo de la información disponible.

$$NHT = 810.87 - 56.246 \times \delta_{crudo} + 0.6391 \times \delta_{crudo}^2 \tag{2.22}$$

Donde, NHT es el %V de n-heptano y δ_{crudo} es el parámetro de solubilidad de Hildebrand del crudo, en unidades de $MPa^{0.5}$. El porcentaje volumétrico del Tolueno en la mezcla es la diferencia entre 100 y el NHT.

$$\%V\ Tolueno = 100 - NHT \tag{2.23}$$

Como la mezcla Heptol tiene el mismo valor del parámetro de solubilidad del crudo, es una buena representación del crudo para hacer en el laboratorio pruebas de solubilidad y disoluciones. Con el crudo equivalente se realizan mediciones de absorbancia o de transmitancia con espectrofotómetros de luz ultravioleta. Conociendo las proporciones de tolueno y heptano en la mezcla Heptol, se calcula el parámetro de solubilidad de Hansen en función del HTN.

Las ecuaciones (2.24), (2.25), (2.26) y (2.27) se desarrollaron para calcular el parámetro de solubilidad de la mezcla Heptol, en unidades de $MPa^{0.5}$. Estas ecuaciones su obtuvieron a partir de las propiedades de las sustancias puras que se muestran en la Tabla 2.8. El coeficiente de correlación es, $r^2 = 1$ para todas las ecuaciones. El desarrollo de estas ecuaciones se puede ver con mayor detalle en el anexo A.

$$\delta_{dispersion} = 18 - 0.027 \times NHT \tag{2.24}$$

$$\delta_{polar} = 1.4 - 0.014 \times NHT \tag{2.25}$$

$$\delta_{hidrógeno} = 2 - 0.02 \times NHT \tag{2.26}$$

$$\delta_{total} = 18.166 - 0.0302 \times NHT + 0.00002 \times NHT^2 \tag{2.27}$$

Tabla 2.8: Parámetros de solubilidad de solventes puros

Componente	$\delta_{dispersion}$	δ_{polar}	$\delta_{hidrogeno}$	δ_{total}	$\tilde{v}$
	$MPa^{0.5}$				cm^3/mol
Heptano	15.3	0.0	0.0	15.300	147.4
Tolueno	18.0	1.4	2.0	18.165	106.8

El volumen molar de la mezcla Heptol, en cm^3/mol, se determina a partir de la regla de mezclas en base molar mediante la ecuación (2.28), la cual presenta el coeficiente de correlación $r^2 = 1$.

$$\tilde{v}_{Heptol} = 106.99 + 0.2727 \times NHT + 0.0013 \times NHT^2 \tag{2.28}$$

El parámetro de interacción molecular de Flory para el Heptol y el asfalteno se muestra en la ecuación (2.29).

$$\chi_{Heptol} = \frac{\tilde{v}_{Heptol}}{RT}\left(\delta_{Heptol} - \delta_a\right)^2 \tag{2.29}$$

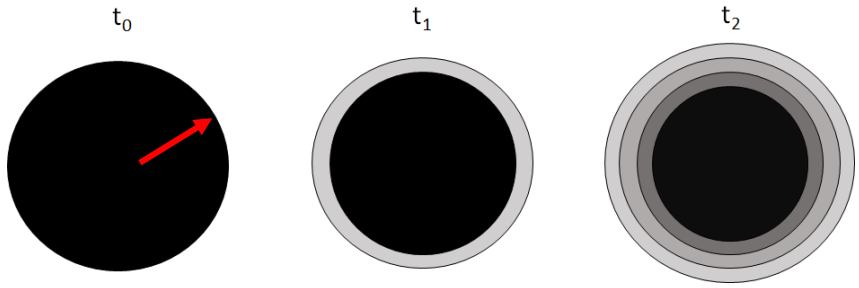
La determinación del parámetro de interacción entre el crudo y el asfalteno, se obtiene haciendo la corrección de χ_{Heptol} por medio de la relación de volúmenes molares, como se muestra en la ecuación (2.30).

$$\chi_{crudo} = \frac{\tilde{v}_{crudo}}{\tilde{v}_{Heptol}}\ \chi_{Heptol} \tag{2.30}$$

2.2.8 Análisis del Modelo teórico de la disolución

Análisis de la disolución. En la Figura 2-4 se presenta el proceso de disolución estática de una partícula de asfalteno esférica en un medio solvente como el tolueno. Se asume que en el tiempo t_0 la partícula de asfalteno de radio R_p está completamente rodeada por el solvente, pero no hay disolución.

Figura 2-4: Proceso de disolución de asfaltenos.



Fuente: Elaboración propia

En un instante posterior t_1, se forma una capa muy delgada de disolución con un gradiente de concentración alto debido a que el espesor de la capa de disolución es muy pequeño. En la parte interior de la capa se asume que la concentración de asfaltenos es igual a la concentración de saturación C_s y en la parte exterior, la concentración llega a $C_b = 0$. La ecuación (2.31) representa el gradiente de concentración.

$$Gradiente = \frac{C_{eq} - C_b}{\in_{cd}} \tag{2.31}$$

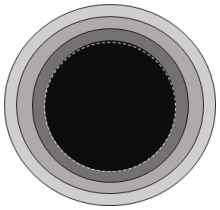
Donde, C_{eq} es la concentración de equilibrio (concentración máxima), C_b es la concentración del límite exterior de la capa de disolución y $\in_{cd}$ es el espesor de la capa de disolución. A medida que pasa el tiempo, t_2 y posteriores, el radio exterior de la capa de disolución sigue aumentando debido a la difusión molecular, el delta de concentraciones permanece constante y el gradiente se hace cada vez más pequeño. Cuando la capa de disolución alcanza la frontera del recipiente que lo contiene o se encuentre con otra capa

de disolución de otra partícula que se esté disolviendo, la concentración global de la mezcla deja de ser cero y comienza a crecer.

El proceso de disolución termina cuando se alcanza la concentración de equilibrio, la cual se presenta por una de las dos siguientes situaciones: 1) cuando todo el soluto se disuelve en el solvente sin que se haya alcanzado su punto de saturación o 2) cuando la solución alcanza su punto de saturación.

Balance de masa para una partícula esférica de asfalteno. El sistema seleccionado para hacer el balance de masa es como se muestra en la Figura 2-5, en el cual el sistema es el asfalteno y los alrededores es el solvente.

Figura 2-5: Partícula esférica de asfalteno



Fuente: Elaboración propia

El balance de masa para un sistema no reactivo de una partícula de asfalteno se inicia con la ecuación (2.32).

$$\sum \dot{m}_e - \sum \dot{m}_s = \frac{dm_p}{dt} \tag{2.32}$$

Durante el proceso de disolución no entra masa al sistema, $\sum \dot{m}_e = 0$, solamente sale masa desde la partícula hacia el solvente. La ecuación (2.32) se convierte en la ecuación (2.33).

$$\frac{dm_p}{dt} = -\dot{m}_s \tag{2.33}$$

La difusión molecular en una dimensión está modelada mediante la ley de Fick, como se presenta en la ecuación (2.34).

$$\boldsymbol{J} = -D_m \frac{dC}{dx} \tag{2.34}$$

Donde, $\boldsymbol{J}$ es el flux masico, D_m es el coeficiente de difusividad volumétrico, C es la concentración y x es la distancia. Multiplicando la ecuación (2.34) por el área superficial, se obtiene la razón de cambio de la masa, (ver ecuación (2.35).

$$\dot{m} = \boldsymbol{J} \times A \tag{2.35}$$

La masa que se transfiere desde la partícula de asfalteno hacia la disolución, es la siguiente:

$$\dot{m}_p = -D_m A \frac{dC}{dx} \tag{2.36}$$

Ahora, se toma el término concentración para convertirlo a unidades de masa. Se parte de la definición de la concentración que es la masa del soluto disuelta en el volumen total de la disolución.

$$C = \frac{m_{soluto}}{V_{disolucion}} \tag{2.37}$$

Al reemplazar la ecuación (2.37) en la ecuación (2.36) se llega a la siguiente expresión:

$$\frac{dm_p}{dt} = -\frac{D_m A}{V_{dis}} \frac{dm}{dx} \tag{2.38}$$

El diferencial del gradiente masico se puede aproximar a diferencias para tener $dx = \epsilon$ que es la capa de difusión másica y $dm = (m_{eq} - m)$ como la diferencia de masa en la disolución entre los extremos de la capa de difusión. El modelo de transferencia de masa se muestra en la ecuación (2.39).

$$\frac{dm_s}{dt} = \frac{D_m A}{V_{dis}\epsilon}\left(m_{eq} - m\right) \tag{2.39}$$

La forma de la ecuación (2.39) es similar al de la ecuación (1.70). Estas ecuaciones diferenciales representan reacciones de primer orden. La solución de la ecuación diferencial (1.68), es la ecuación (2.40).

$$C(t) = C_{eq}\left(1 - e^{kt}\right) \tag{2.40}$$

Donde, $C(t)$ es la concentración instantánea del asfalteno en la disolución, C_{eq} es la concentración de equilibrio, k es la cinética de disolución y t es el tiempo. La cinética de disolución k comprende 4 parámetros que serán analizados en la siguiente sección.

Análisis de los parámetros de la cinética de disolución

La cinética de disolución k presenta cuatro parámetros de los cuales tres (3) están en función del tiempo,

$$k(t) = \frac{D_m \times A_p(t)}{V_{dis}(t) \times \epsilon(t)} \tag{2.41}$$

Coeficiente de difusión molecular: El coeficiente de difusión molecular se puede calcular con la ecuación de Stokes-Einstein[123].

$$D_m = \frac{\lambda}{6\pi} \frac{T}{R_p \mu_s} \tag{2.42}$$

Donde, λ es la constante de Stefan-Boltzmann ($\lambda = 5.670373 \times 10^{-8} W \cdot m^{-2} \cdot K^{-4}$), T es la temperatura en Kelvin, R_p es el radio de la partícula (molécula de asfalteno) y μ_s es la viscosidad del solvente. Asumiendo que el proceso se da de forma isotérmica debido a que no hay reacciones químicas, que las moléculas de asfalteno son de un mismo tamaño y que la viscosidad del solvente no cambia; el coeficiente de difusión molecular de los asfaltenos en el solvente se puede considerar constante durante todo el proceso de disolución. El orden de magnitud de los coeficientes de difusión molecular es: $10^{-13}\, m^2/s$ para los sólidos, $10^{-9}\, m^2/s$ para líquidos y $10^{-5}\, m^2/s$ para los gases. Para determinar el

coeficiente de difusión molecular de los asfaltenos en tolueno se puede utilizar la correlación de Scheibel[123,124], representada por la ecuación (2.43).

$$D_A = 1\times10^{-12}\frac{T}{\mu_{sol}\tilde{v}_A^{1/3}}\left[1+\left(\frac{3\tilde{v}_{sol}}{\tilde{v}_A}\right)^{2/3}\right] \tag{2.43}$$

Donde, T es la temperatura del sistema en Kelvin (K) , μ_{sol} es la viscosidad del solvente en centipoises (cP), $\tilde{v}_A$ y $\tilde{v}_{sol}$ son el volumen molar del asfalteno y del solvente respectivamente en $(m^3/kmol)$.

Cambio del área superficial de la partícula: Para este análisis se asume que la partícula de asfalteno (agregado) es una esfera y que la densidad del asfalteno no cambia durante el proceso de disolución. El área superficial de una esfera se define como, $A=4\pi R^2$. Durante la disolución, tanto el diámetro como el área superficial de la partícula disminuyen. La ecuación (2.44) modela el área superficial de una partícula esférica en función del radio.

$$A_p(t) = 4\pi R_p^2(t) \tag{2.44}$$

Durante la disolución el radio de la partícula va disminuyendo a medida que se transfiere masa de éste hacia el solvente. Por tal razón, se requiere una relación entre el radio y la masa de la partícula. Esta relación se obtiene a partir del volumen, que relaciona la masa con la densidad y el radio de una esfera. A partir de la definición de densidad se tiene,

$$V = \frac{m}{\rho} \tag{2.45}$$

y el volumen de una esfera es:

$$V = \frac{4\pi}{3}R^3 \tag{2.46}$$

Igualando las ecuaciones (2.45) y (2.46) y despejando el radio de la partícula se llega a la ecuación (2.47).

$$R_p(t) = \left(\frac{3}{4\pi} \frac{m_p(t)}{\rho_p} \right)^{1/3} \tag{2.47}$$

Ahora, reemplazando la ecuación (2.39) en la ecuación (2.44) y simplificando términos se llega a la ecuación (2.48).

$$A_p(t) = 4.836 \frac{m_p^{2/3}(t)}{\rho_p^{2/3}} \tag{2.48}$$

Donde, m_p es la masa y ρ_p es la densidad de la partícula respectivamente.

Cambio del espesor de la capa de disolución: El espesor de la capa de disolución va aumentando con el tiempo debido a que el radio de disolución se hace más grande mientras que el radio de la partícula se hace más pequeño debido a la transferencia de masa. El espesor de la capa en un momento dado es:

$$\epsilon(t) = R_d(t) - R_p(t) \tag{2.49}$$

Donde ϵ es el espesor de la capa de disolución, R_d es el radio de disolución y R_p es el radio de la partícula de asfalteno. El radio de la partícula ya está de finido en función de la masa y la densidad (ver Ecuación (2.47)), el radio de la disolución se obtiene en la siguiente sección.

El coeficiente de difusión molecular D_m representa la razón de cambio del área de la capa de disolución, ver ecuación (2.50). En la capa de disolución hay presencia de moléculas del soluto mezcladas con moléculas del solvente. Las unidades son m^2/s y representa el área en m^2 en que avanzan las moléculas del soluto en la disolución cada segundo.

$$D_m = \frac{dA_d}{dt} \tag{2.50}$$

En una partícula de soluto esférica, la difusión se da en todas las direcciones debido a gradientes de concentración. El área de una esfera está dada por la ecuación (2.51).

$$A = 4\pi R^2 \tag{2.51}$$

La derivada del área de la esfera de la disolución respecto al tiempo (t) es:

$$\frac{dA_d}{dt} = 8\pi R_d \frac{dR_d}{dt} \tag{2.52}$$

Reemplazando la ecuación (2.50) en la ecuación (2.52) y despejando la razón de cambio del radio de disolución, se tiene:

$$\frac{dR_d}{dt} = \frac{D_m}{8\pi} \frac{1}{R_d} \tag{2.53}$$

Organizando términos y separando variables se tiene:

$$R_d dR_d = \frac{D_m}{8\pi} dt \tag{2.54}$$

Se resuelven las integrales en ambos lados de la ecuación (2.55).

$$\int_{R_d(0)}^{R_d} R_d dR_d = \frac{D_m}{8\pi} \int_0^t dt \tag{2.55}$$

Se obtiene una relación entre el radio de la disolución y el tiempo.

$$R_d^2(t) - R_d^2(0) = \frac{D_m}{4\pi} t \tag{2.56}$$

Despejando el radio de la esfera de la capa de difusión se obtiene:

$$R_d(t) = \left[R_d^2(0) + \frac{D_m}{4\pi} t \right]^{1/2} \tag{2.57}$$

Pero, en $t = 0$, el radio de la capa de la disolución es igual al radio de la partícula de asfalteno, $R_d(0) = R_p(0)$ por lo tanto, el radio de la capa de la disolución es:

$$R_d(t) = \left[R_p^2(0) + \frac{D_m}{4\pi} t \right]^{1/2} \tag{2.58}$$

Donde; R_d es el radio de la capa de disolución en el tiempo, t; R_p es el radio de la partícula en el tiempo, t y D_m es el coeficiente de difusión molecular. Ahora, reemplazando las ecuaciones (2.47) y (2.58) en la ecuación (2.49), se obtiene la ecuación (2.59).

$$\epsilon(t) = \left[\frac{D_m}{4\pi} t + R_p^2(0) \right]^{1/2} - \left[\frac{3}{4\pi} \frac{m_p(t)}{\rho_p} \right]^{1/3} \tag{2.59}$$

El cambio del espesor de la capa de disolución se puede expresar en términos de la masa inicial y la densidad de la partícula mediante la ecuación (2.60).

$$\epsilon(t) = \left[\left(\frac{3}{4\pi} \frac{m_p(0)}{\rho_p} \right)^{2/3} + \frac{D_m}{4\pi} t \right]^{1/2} - \left[\frac{3}{4\pi} \frac{m_p(t)}{\rho_p} \right]^{1/3} \tag{2.60}$$

Donde, ϵ es el espesor de la capa de disolución (m), m_p es la masa de la partícula (kg), ρ es la densidad del soluto en kg/m^3 y D_m es el coeficiente de difusión molecular del asfalteno en el solvente.

Cambio del volumen de la capa de disolución: En este punto se definen dos (2) etapas del proceso de disolución. La primera corresponde al inicio de la disolución y termina

cuando la capa de difusión alcanza todos los limites exteriores del volumen ocupado por el solvente; y la segunda va desde este punto hasta donde se detiene la disolución.

En el comienzo de la primera etapa, el volumen de disolución V_{dis} es muy pequeño y va aumentando a medida que el radio de la difusión molecular aumenta con el tiempo. Durante esta etapa, el volumen que ocupa la disolución V_{dis} no es el mismo volumen que ocupa el solvente V_{sol}, siendo el volumen de la disolución menor que el volumen del solvente $V_{dis} < V_{sol}$.

La segunda etapa comienza cuando los volúmenes se hacen iguales $V_{dis} = V_{sol}$ y así continúan hasta que finaliza el proceso de disolución. El final de la disolución se alcanza por una de las siguientes situaciones: 1) cuando no queda soluto por disolver o 2) cuando queda soluto sin disolver, pero la disolución alcanza el punto de saturación.

El volumen de la capa de disolución, ver ecuación (2.61), es la diferencia comprendida entre dos esferas de diferente radio con centro común. El radio de la esfera mayor crece con el tiempo debido a la difusión de las moléculas de asfalteno en las moléculas del solvente, mientras que el radio de la esfera menor que corresponde al asfalteno, disminuye con el tiempo debido a la transferencia de masa desde la partícula de asfalteno hacia el solvente.

$$V_{dis}(t) = \frac{4\pi}{3}\left(R_d^3(t) - R_p^3(t)\right) \tag{2.61}$$

En $t = 0$; se tiene que $R_d(0) = R_p(0)$, entonces, el $V_{dis}(0) = 0$.

3. Modelo fenomenológico de la depositación de asfaltenos y de la remediación química

En este capítulo se desarrollará un modelo fenomenológico de la remediación química del daño de formación por precipitación de asfaltenos en formaciones petroleras, a partir de la teoría existente en el medio científico de la industria de los hidrocarburos. Para desarrollar un modelo fenomenológico de la remediación química, primero se debe intentar comprender de la mejor manera posible, cuáles son los procesos que sufren los fluidos en el yacimiento, durante la producción de hidrocarburos, que producen el daño de formación por precipitación de asfaltenos. Después, buscar como revertir los procesos generadores del daño y plasmarlo en un modelo fenomenológico de remediación química.

3.1 Modelo conceptual de la depositación de asfaltenos

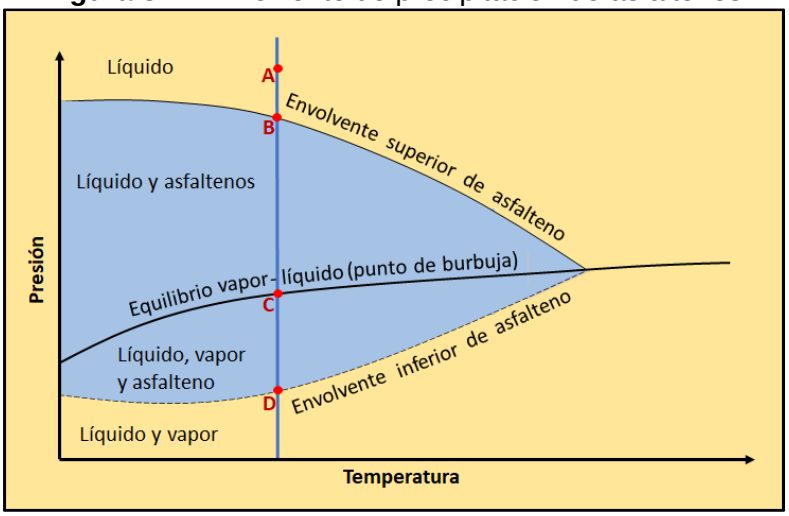
Basado en el modelo de solubilidad que establece que los asfaltenos inicialmente están disueltos en el crudo, la descripción se hará en dos partes. Primeramente, se hace una descripción del comportamiento de los asfaltenos en el yacimiento durante la depleción de la presión, en tres procesos diferentes: 1) antes de la precipitación, 2) durante la precipitación y 3) durante la resolubilización de los asfaltenos[97]. Posteriormente, se hace la descripción de la remediación química. Los procesos que se van a describir se pueden ver en la Figura 3-1.

3.1.1 Proceso A-B.

Este proceso inicia en el estado A que se encuentra a la presión inicial del yacimiento P_i y termina en el punto B denominado Presión de onset de precipitación de asfaltenos P_{onset}. En este caso se asume que la $P_i > P_{onset}$. En el estado A, los fluidos presentes en el

yacimiento (crudo, gas y agua residual) se encuentran en equilibrio termodinámico formando dos fases líquidas (crudo y agua) a las condiciones iniciales de presión, temperatura y composición. En el crudo, el gas y los asfaltenos se encuentran totalmente disueltos formando una solución homogénea ya sea regular o polimérica dependiendo del tamaño de las moléculas de los asfaltenos. El agua se encuentra adherida a la roca haciendo que ésta sea mojable al agua.

Figura 3-1: Envolvente de precipitación de asfaltenos



Fuente: Adaptado de Akbarzadeh *et al.*[20]

A medida que se extraen fluidos del yacimiento, la presión declina y el sistema pasa por diferentes estados de seudo equilibrio termodinámico a temperatura y composición constantes. La capacidad del crudo de contener asfaltenos disueltos va disminuyendo con la caída de la presión hasta alcanzar un punto en donde el crudo queda completamente saturado y ya no puede contener la totalidad de los asfaltenos en solución[121]. En el estado B se inicia la precipitación de los asfaltenos, quedando una cantidad infinitesimal de asfaltenos precipitados (se forma una nueva fase) y el resto de asfaltenos permanecen disueltos en el crudo.

3.1.2 Proceso B-C.

El proceso inicia en el punto B, donde aparece una nueva fase compuesta por los asfaltenos precipitados. Esta fase se denomina fase dispersa y forma junto con el crudo una dispersión coloidal. A medida que la presión disminuye, la capacidad del crudo de

contener asfaltenos disueltos es menor y la cantidad de asfaltenos precipitados aumenta. La masa de los asfaltenos en cualquier punto de este proceso se puede cuantificar con la ecuación (3.1).

$$m_t = m_{sol} + m_{pre} \tag{3.1}$$

Donde, m_t es la masa total de asfaltenos en el crudo, m_{sol} es la masa de asfaltenos disuelta en el crudo y m_{pre} es la masa de asfaltenos precipitada. Al aumentar la cantidad de asfaltenos precipitados, la probabilidad de que haya colisiones entre las partículas aumenta. Si la dispersión coloidal es estable, los agregados no se pegan con otros cuando hay colisiones y por lo tanto no aumentan de tamaño. Pero, si la dispersión coloidal es inestable, las partículas se pegan unas a otras formando agregados de mayor tamaño.

La estabilidad de la dispersión coloidal depende para algunos[125,126] de la cantidad de resinas presentes en el crudo y para otros autores, de las fuerzas electrostáticas de las partículas coloidales. Cuando la estabilidad coloidal se rompe (proceso de coagulación) los agregados de asfaltenos se unen a otros formando partículas de mayor tamaño lo cual es denominado proceso de floculación.

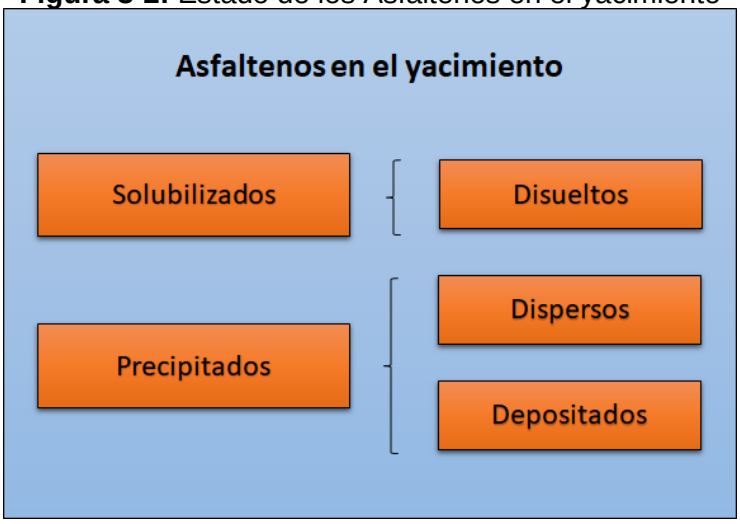
Los asfaltenos precipitados pueden estar en dos formas diferentes dependiendo del tamaño de los agregados que forman. Si las partículas de agregados son lo suficientemente pequeñas para permanecer suspendidas en la fase oleica, formarán una fase dispersa (dispersión coloidal) que serán transportadas por el crudo a través del medio poroso y estas partículas pueden ocasionar taponamientos de las gargantas de los poros. Si los agregados de asfaltenos no pueden permanecer suspendidas en el crudo, debido a su mayor tamaño, estos se sedimentan formando la fase depositada, lo cual puede alterar la mojabilidad de la roca.

Durante este proceso la composición del crudo va cambiando y la cantidad total de asfaltenos presentes en el sistema, se dividen entre que los están disueltos, dispersos y depositados (ver Figura 3-2). La masa precipitada de asfaltenos se puede expresar como la suma de las masas dispersa y depositada (ver ecuación (3.2)).

$$m_{pre} = m_{disp} + m_{dep} \quad (3.2)$$

Donde, m_{pre} es la masa de asfaltenos precipitados, m_{disp} es la masa de asfaltenos dispersa en el crudo y m_{dep} es la masa de asfaltenos depositada. Estos fenómenos hacen que el flujo de los fluidos desde el yacimiento hacia el pozo sea cada vez más difícil debido a que se presentan entre otros, los siguientes efectos: 1) aumento de la viscosidad del crudo, 2) cambio en la mojabilidad de la roca y 3) disminución en la permeabilidad relativa de la formación, lo cual es considerado como daño de formación[4].

Figura 3-2: Estado de los Asfaltenos en el yacimiento



Fuente: Elaboración propia

En el punto de burbuja el parámetro de solubilidad del crudo es mínimo y la solubilidad de los asfaltenos en el crudo es mínima. Los asfaltenos disueltos han alcanzado su nivel más bajo y los precipitados su mayor valor. Los asfaltenos depositados han llegado a su mayor nivel debido a la alta sedimentación ocasionada por la mayor frecuencia de colisiones de los agregados dispersos en la fase oleica. Como la cantidad de asfaltenos depositados es máxima, el daño de formación por precipitación de asfaltenos, es máximo.

3.1.3 Proceso C-D.

Este proceso inicia en el punto de burbuja y termina en el punto D. En el punto de burbuja el crudo libera una cantidad infinitesimal de gas y el resto queda disuelto. A medida que la

presión disminuye, el crudo va liberando más gas para ir formando una capa de gas en el yacimiento. El gas liberado cambia la composición del crudo haciéndolo más pesado. Los cambios en la composición y la presión hacen que las propiedades del crudo se modifiquen. El parámetro de solubilidad del crudo, que es la propiedad más importante en la disolución, se hace más cercano al parámetro de solubilidad de los asfaltenos y como consecuencia aumenta la capacidad de contener asfaltenos disueltos, causando una disminución de los asfaltenos precipitados. Durante este proceso se presenta una resolubilización de los asfaltenos en el crudo[97,127].

3.2 Modelo de la remediación química

La remediación química consiste en la inyección al yacimiento de un tratamiento, compuesto por diferentes agentes químicos, en la región cercana al pozo con el objeto de hacer reversible el proceso que generó el daño de formación. El tratamiento puede ser una mezcla de tres (3) agentes químicos diferentes; un solvente, un dispersante y un surfactante. Cada uno de los agentes químicos realiza funciones diferentes en la remediación: 1) el solvente disuelve los asfaltenos depositados que están taponando las gargantas de los poros, 2) el dispersante evita que se formen agregados de mayor tamaño inhibiendo de esta forma la agregación[25] y 3) un surfactante que modifique la interfase roca – asfaltenos, de manera que cambie la mojabilidad de la roca del crudo por agua. Además, la inyección de la remediación química cambia la composición de los fluidos en esa región del yacimiento alterando sus propiedades termodinámicas. Los cambios de las propiedades mejoran la capacidad del fluido para contener mayor cantidad de asfaltenos disueltos.

3.2.1 Especies y fases del modelo conceptual

Partiendo del modelo conceptual de la remediación química, se establece un sistema termodinámico conformado por 7 especies (seudo componentes) y 5 fases. La distribución de las especies en cada una de las fases se presenta en la Tabla 3.1.

Las fases y especies presentes en el modelo conceptual de la remediación química son mostradas en la Figura 3-3. Las fases presentes en el modelo conceptual son:

- Fase Oleica (A): Fase móvil compuesta por hidrocarburos livianos y pesados que se encuentran en fase líquida.
- Fase Volátil (B): Fase móvil conformada por los hidrocarburos saturados livianos que se encuentran en fase gaseosa.
- Fase Acuosa (C): Fase móvil conformada por el agua de formación (salmuera).
- Fase Dispersa(D): Fase móvil formada por los asfaltenos precipitados que están suspendidos en el seno de la fase oleica.
- Fase Matriz (E): Fase inmóvil formada por la matriz rocosa, los agregados de asfaltenos de mayor tamaño que se depositan sobre las paredes de la roca y los surfactantes que se adsorben a la superficie de la roca con el objeto de revertir la mojabilidad.

Tabla 3.1: Especies y fases del modelo conceptual de la remediación.

ESPECIES		FASES				
		MOVILES				INMOVIL
		OLEICA	VOLATIL	ACUOSA	DISPERSA	MATRIZ
1	ACEITE DESASFALTADO	SI	NO	NO	NO	NO
2	GAS	SI	SI	NO	NO	NO
3	AGUA	NO	NO	SI	NO	NO
4	ASFALTENO	SI	NO	NO	SI	SI
5	SOLVENTE	SI	NO	NO	NO	NO
6	SURFACTANTE	SI	NO	NO	NO	SI
7	DISPERSANTE	SI	NO	NO	NO	SI
		A	B	C	D	E

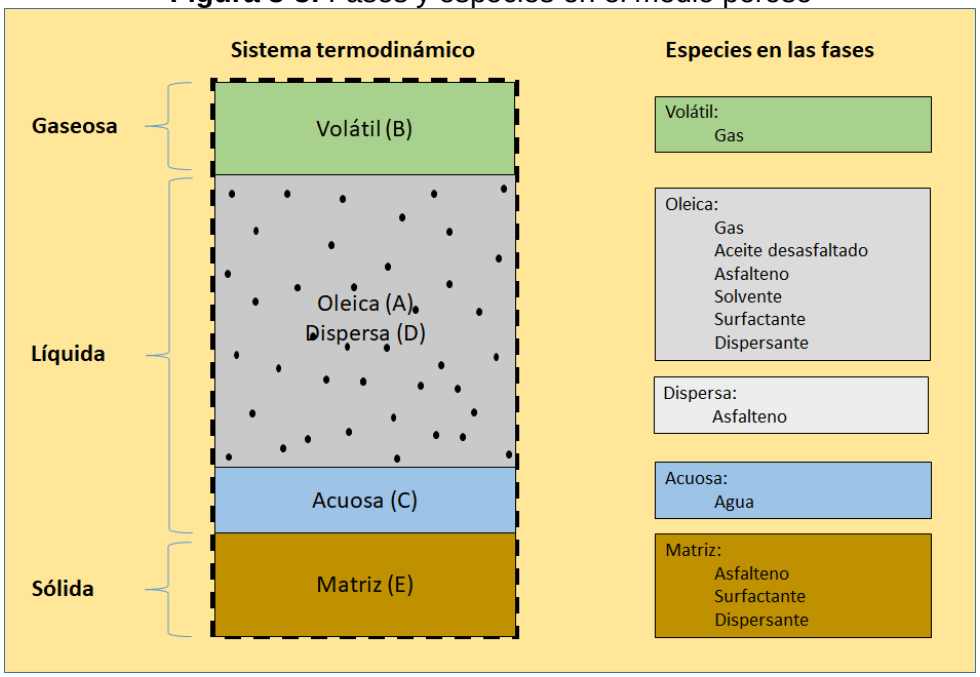
Las especies o seudo componentes presentes en las diferentes fases son:

- Aceite des asfaltado (1): Está conformado por todos los componentes presentes en el crudo menos los asfaltenos y el gas disuelto. También se le denomina malteno.
- Gas (2): Mezcla de hidrocarburos gaseosos que a presiones por encima de punto de burbujeo se encuentran completamente disueltos en el crudo formando una solución regular. A presiones por debajo del punto de burbuja se separan y forma una fase gaseosa en el yacimiento.
- Agua (3): Es una mezcla de agua con sales disueltas que está presente en el yacimiento.
- Asfaltenos (4): No son componentes puros sino mezclas de diferentes tipos de moléculas que se precipitan con hidrocarburos alifáticos. A presiones por encima

del punto de onset se encuentra completamente disueltos en el crudo formando una disolución regular o polimérica. A presiones por debajo del onset se separan del crudo para formar una o varias fases nuevas (Dispersos y depositados).

- Solvente (5): Es un agente químico que actúa como disolvente de los asfaltenos.
- Surfactante (6): Es un tensoactivo que se emplea con el fin de revertir la mojabilidad de la roca haciéndola mojable al crudo y no al agua.
- Dispersante (7): agente químico que sirve para fraccionar los agregados grandes de asfaltenos y/o para estabilizar las dispersiones coloidales formados por asfaltenos y maltenos.

Figura 3-3: Fases y especies en el medio poroso



Fuente: Elaboración propia

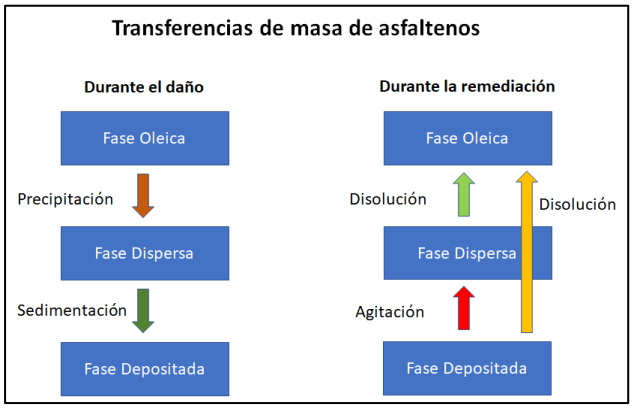
3.2.2 Transferencia de masa entre fases

En el modelo conceptual se asume que durante la remediación química el medio (crudo + tratamiento) no favorece la precipitación ni el crecimiento de los agregados de asfaltenos, sino que, por el contrario, tiende a solubilizar los asfaltenos precipitados. Por tal razón, la transferencia de masa de los asfaltenos entre las diferentes fases, solamente se tienen en cuenta en la dirección de la solubilización. Los asfaltenos que están en la fase depositada

pueden pasar a la fase oleica y/o a la fase dispersa y los asfaltenos que están en la fase dispersa solo pueden pasar a la fase oleica, como se muestra en la Figura 3-4.

La transferencia de masa del componente gas (2) solo se presenta en una dirección, desde la fase oleica (A) hacia la fase volátil (B). Se asume que todo el solvente permanece en la fase oleica, sin transferencia de masa hacia otras fases. El surfactante se transfiere desde la fase oleica hacia la roca por medio de adsorción. El dispersante se transfiere desde la fase oleica hacia la fase dispersa.

Figura 3-4: Transferencia de masa interfacial de asfaltenos.



Fuente: Elaboración propia

3.3 Modelo matemático de la remediación química

El desarrollo del modelo matemático se basa en el modelo conceptual previamente establecido en la sección anterior. La modelación se trabaja en escala macroscópica utilizando las ecuaciones de conservación, las cuales son: 1) ecuación de conservación de masa, 2) ecuación de conservación de cantidad de movimiento y 3) la ecuación de conservación de energía. Estos tres balances proporcionan el conjunto de las ecuaciones gobernantes del modelo matemático[128]. El modelo matemático que se presenta es una extensión del modelo de fluido tipo *Black-Oil* de tres componentes (aceite, gas, agua), debidamente balanceados a condiciones estándar[128,129]. En el modelo "*Black Oil",* muy utilizado en la ingeniería de yacimientos petroleros, se tiene igual número de fases y de componentes con intercambio de masa entre las fases oleica y volátil en un medio poroso[128].

En el yacimiento se presenta el flujo simultaneo de tres fases continuas (oleica, volátil y acuosa), una fase dispersa (asfalteno precipitado disperso) que se mueve con la misma velocidad que la fase oleica y hay una fase inmóvil (matriz rocosa) que retiene los asfaltenos depositados y el surfactante. Estas fases transportan o retienen las especies presentadas en la Tabla 3.1. En sitios donde las fases continuas presentan alta velocidad, el transporte de las especies por advección es mayor que el transporte por difusión. Para el modelo propuesto se asumen las siguientes consideraciones y suposiciones:

- Como el Volumen Elemental Representativo (RVE) es un medio poroso, la ecuación de movimiento de un fluido puede ser representada por la ecuación empírica de Darcy o por la ecuación de Forchheimer, dependiendo de las características del flujo.
- En las interacciones entre los tratamientos químicos y los fluidos del yacimiento no se producen reacciones químicas (endotérmicas o exotérmicas), por lo tanto, la temperatura del yacimiento se puede aproximar como constante ($T = cte$). Esto hace que no se requiera utilizar la ecuación de conservación de energía.
- Los asfaltenos disueltos están en equilibrio termodinámico en la fase oleica, por lo tanto, tienen la misma velocidad que la fase oleica.
- Los asfaltenos precipitados que forman la fase dispersa tienen la misma velocidad que la fase oleica.
- La densidad de los asfaltenos dispersos y depositados es la misma.

3.3.1 Ecuaciones gobernantes

Balances de masa

Durante el proceso de remediación química, en el sistema van a estar presentes siete (7) especies y cinco (5) seudo fases. Con base en el modelo conceptual previamente explicado, se obtienen las ecuaciones de balance de masa por cada especie en todas las fases[11] (ver Tabla 3.1) Adaptando la ecuación general de balance de masa de la especie i en la fase j [9] (ver ecuación (3.3)) para cada uno de los casos planteados, se obtiene una ecuación particular por componente[4].

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\varepsilon_j \rho_j w_{ij}\right) + \nabla \cdot \left(\rho_j \boldsymbol{u}_j w_{ij}\right) - \rho_j \dot{q}_j w_{ij} = \sum_j^{n_p} \dot{m}^{'''}_{i,j \to j^*} \tag{3.3}$$

Donde, $\frac{\partial}{\partial t}\left(\varepsilon_j \rho_j w_{ij}\right)$ es el termino acumulación, $\nabla \cdot \left(\rho_j \boldsymbol{u}_j w_{ij}\right)$ es la divergencia del término advección, $\rho_j \dot{q}_j w_{ij}$ es el termino sumidero (sale y entra masa por el pozo) y $\sum_j^{n_p} \dot{m}^{'''}_{i,j \to j^*}$ es la suma de las transferencias de masa en no equilibrio entre las diferentes fases, i es el subíndice que indica el seudo componente y j es el subíndice que indica la pseudo fase. Además, ε_j es el producto de la saturación de la fase j por la porosidad de la roca, ρ_j es la densidad de la fase j, w_{ij} es la fracción másica del componente i en la fase j, $\boldsymbol{u}_j$ es la velocidad de la fase j y $\dot{q}_j$ es flujo volumétrico de la fase j.

La nomenclatura utilizada para las especies, son los números del "1" al "7" y para las pseudo fases las letras mayúsculas desde la "A" hasta la "E". Como hay 7 especies, se hacen 7 balances de masa. Las ecuaciones de Balance de masa por especie son las siguientes:

1. Balance de masa para la especie "Aceite Des-asfaltado" (1): La especie 1 solamente se encuentra presente en la fase oleica (A). No hay transferencia de masa de la especie (1) desde la fase oleica (A) hacia las otras fases.

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\varepsilon_A \rho_A w_{1A}\right) + \nabla \cdot \left(\rho_A \mathbf{u}_A w_{1A}\right) - \rho_A q_A w_{1A} = 0 \tag{3.4}$$

2. Balance de masa para la especie "Gas" (2): La especie 2 se encuentra presente en las fases oleica y volátil. Solo hay transferencia de masa de la especie 2 desde la fase oleica (A) hacia la fase volátil (B). No hay transferencia de masa desde la fase volátil hacia la fase oleica.

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\varepsilon_A \rho_A w_{2A} + \varepsilon_B \rho_B w_{2B}\right) + \nabla \cdot \left(\rho_A \mathbf{u}_A w_{2A} + \rho_B \mathbf{u}_B w_{2B}\right) - \rho_A q_A w_{2A} - \rho_B q_B w_{2B} = 0 \tag{3.5}$$

3. Balance de masa para la especie "Agua" (3): La especie agua solamente se encuentra presente en la fase acuosa (C). No hay transferencia de masa de esta especie hacia ninguna otra fase.

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\varepsilon_C \rho_C w_{3C}\right) + \nabla \cdot \left(\rho_C \mathbf{u}_C w_{3C}\right) - \rho_C q_C w_{3C} = 0 \tag{3.6}$$

4. Balance de masa para la especie "Asfalteno" (4): La especie asfalteno se encuentra presente en las fases oleica (A), dispersa (D) y matriz (E). Hay transferencia de masa de la especie (4), desde las fases D y E hacia la fase A. Se asume que durante la remediación no están dadas las condiciones para que haya precipitación ni sedimentación de asfaltenos, (ver Figura 3-4).

$$\begin{aligned}&\frac{\partial}{\partial t}\left(\varepsilon_A \rho_A w_{4A} + \varepsilon_D \rho_D w_{4D}\right) + \nabla \cdot \left(\rho_A \mathbf{u}_A w_{4A} + \rho_D \mathbf{u}_D w_{4D}\right) - \rho_A q_A w_{4A} - \rho_D q_D w_{4D} \\ &= -\dot{m}_{4,D\to E} + \dot{m}_{4,E\to A}\end{aligned} \tag{3.7}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\rho_E \varepsilon_E w_{4E}\right) = \dot{m}_{4,D\to E} - \dot{m}_{4,E\to A} \tag{3.8}$$

5. Balance de masa para la especie "Solvente" (5): La especie solo está presente en la fase oleica (A). No hay transferencia de masa de la especie solvente (5) hacia otras fases.

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\varepsilon_A \rho_A w_{5A}\right) + \nabla \cdot \left(\rho_A \mathbf{u}_A w_{5A}\right) - \rho_A q_A w_{5A} = 0 \tag{3.9}$$

6. Balance de masa para la especie "Surfactante" (6): Esta especie solo está presente en la fase oleica (A). Solo hay transferencia de masa de la especie surfactante (6), desde la fase oleica (A) hacia la fase matriz (E).

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\varepsilon_A \rho_A w_{6A}\right) + \nabla \cdot \left(\rho_A \mathbf{u}_A w_{6A}\right) - \rho_A q_A w_{6A} = -\dot{m}_{6,A\to E} \tag{3.10}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\varepsilon_E \rho_E w_{6E}\right) = \dot{m}_{6,A\to E} \tag{3.11}$$

7. Balance de masa para la especie "Dispersante" (7): Solo hay transferencia de masa de la especie dispersante (7) desde la fase oleica (A) hacia la fase matriz (E).

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\varepsilon_A \rho_A w_{7A}\right) + \nabla \cdot \left(\rho_A \mathbf{u}_A w_{7A}\right) - \rho_A q_A w_{7A} = -\dot{m}_{7,A\to E} \tag{3.12}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\varepsilon_E \rho_E w_{7E}\right) = \dot{m}_{7,A\to E} \tag{3.13}$$

3.1.1. Ecuaciones constitutivas

Las ecuaciones gobernantes tratadas en la sección anterior requieren de un conjunto de ecuaciones constitutivas para tener un sistema consistente que se puede resolver. Las ecuaciones son:

Cantidad de movimiento: la conservación de la cantidad de movimiento se aproxima al modelo empírico de advección de Darcy/Forchheimer, el cual es:

$$\rho_p u_{p,j} = -\rho_p \frac{K_j K_{r,p}}{\mu_p} \frac{\partial \Phi_p}{\partial x_j} \tag{3.14}$$

La variación de la presión para una unidad de volumen de fluido se puede dar como:

$$\nabla \mathrm{P} = \rho\Omega - \rho\frac{dV}{dt} + \nabla \cdot \tau_{ij} \tag{3.15}$$

$$-\frac{\partial P}{\partial x} + \rho g_x = \frac{\mu}{k}u + \rho\beta u^2 \tag{3.16}$$

La ecuación de Darcy es:

$$V_j = -\frac{K_j}{\mu_j}\left[\nabla P_j + \rho_j \nabla\left(\mathrm{g}\cdot R_j\right)\right] = -\frac{K_j}{\mu_j}\nabla\Phi_j \tag{3.17}$$

Presiones capilares: Las dos (2) ecuaciones de capilaridad que relaciona las presiones de las tres (3) fases fluidas. Ecuaciones (3.18) y (3.19). La presión capilar se define como la presión de la fase no mojante menos la presión de la fase mojante.

$$P_{cow} = P_o - P_w \tag{3.18}$$

$$P_{cvo} = P_v - P_o \tag{3.19}$$

Donde, P_{cow} es la presión capilar entre las interfases oleica-acuosa, P_o es la presión de la fase oleica y P_w es la presión de la fase acuosa, P_{cvo} es la presión capilar entre las interfases volátil-oleica y P_v es la presión de la fase volátil.

Saturaciones: La fracción volumétrica que ocupa la fase j en el medio poroso está dada por la ecuación (3.20), donde, ϕ es la porosidad de la roca y S_j es la saturación o fracción volumétrica que ocupa la fase j del espacio poroso.

$$\varepsilon_j = \phi S_j \tag{3.20}$$

La sumatoria de las fracciones volumétricas de cada fase que conforman el sistema debe ser igual a la unidad, como se muestra en la ecuación (3.21).

$$\sum_{j=1}^{Np} \varepsilon_j = 1 \tag{3.21}$$

Concentraciones por fase: La suma de las concentraciones másicas de los componentes presentes en cada una de las fases es igual a 1, como muestra la ecuación (3.22).

$$\sum_{i=1}^{Np} w_{ij} = 1 \tag{3.22}$$

Modelos de transferencia de masa entre fases: Durante la remediación química, la principal transferencia de masa se presenta entre las fases depositada y la fase oleica. Por tal razón se estudiará el proceso de disolución de los asfaltenos en un medio solvente. Las transferencias de masa que se deben tener son las siguientes:

- **Transferencia de masa de asfaltenos:** Se seleccionó el modelo de Wang[130] para la transferencia de masa de asfaltenos durante la generación del daño de formación, donde la razón de cambio de la depositación de asfaltenos está dada por la ecuación (3.23).

$$\frac{\partial \varepsilon_E}{\partial t} = \alpha C_a S_A \phi - \beta \varepsilon_E \left(v_l - v_{cr,l} \right) + \gamma \mathbf{u}_l S_A C_a \tag{3.23}$$

Donde, α es el parámetro de depositación de asfaltenos en la superficie porosa, C_a es la fracción volumétrica de los asfaltenos dispersos en la fase oleica, S_A es la saturación de la fase oleica, ϕ es la porosidad, β es el parámetro de depositación en gargantas de poro, ε_E es la fracción volumétrica depositada, v_l es la velocidad intersticial de la fase liquida, $v_{cr,l}$ es la velocidad intersticial critica, γ es el parámetro de arrastre, $\mathbf{u}_l$ es el vector de la velocidad superficial.

El primer término representa la depositación de asfaltenos en la superficie del poro, el segundo término representa los asfaltenos depositados que son arrastrados por el crudo cuando la velocidad intersticial, excede la velocidad intersticial critica. El tercer término representa el efecto de taponamiento de la garganta del poro. Por lo tanto, la transferencia de masa de los asfaltenos desde la fase dispersa en la fase oleica hacia la fase depositada es,

$$\dot{m}_{4,D\to E} = \rho_E \times \frac{\partial(\varepsilon_E)}{\partial t} = \alpha C_a S_A \phi \rho_E - \beta \varepsilon_E \rho_E \left(v_l - v_{cr,l}\right) + \gamma \mathbf{u}_l S_A C_a \rho_E \quad (3.24)$$

- **Modelo de Adsorción - Desorción:** Modelo cinético LDF de primer orden. Con las ecuaciones (3.25) y (3.26) se modela las transferencias de masa por adsorción del surfactante y del dispersante desde la fase oleica (A) hacia la fase matriz (E).

$$\dot{m}_{6,A\to E} = k^{ads}_{6,A\to E}\left(w^{eq}_{6E} - w_{6E}\right) \quad (3.25)$$

$$\dot{m}_{7,A\to E} = k^{ads}_{7,A\to E}\left(w^{eq}_{7E} - w_{7E}\right) \quad (3.26)$$

Donde, $k^{ads}_{6,A\to E}$ y $k^{ads}_{7,A\to E}$ son los coeficientes cinéticos de adsorción del surfactante y del dispersante en la matriz.

- **Modelo de disolución de asfaltenos:** En la transferencia de masa del componente asfalteno entre las fases depositada y oleica y entre las fases dispersa y oleica, se utiliza el modelo de disolución de Noyes & Whitney[12]

$$\frac{dC_b}{dt} = k\left(C_s - C_b\right) \quad (3.27)$$

Expresando la ecuación (2.27) en términos masicos queda:

$$\dot{m}_{4,E\to A} = k^{dis}_{4,E\to A}\left(w^{eq}_{4A} - w_{4A}\right) \quad (3.28)$$

Evaluación de la porosidad: La depositación de asfaltenos en la roca y el bloqueo de las gargantas de los poros, reducen el volumen poroso afectando negativamente la permeabilidad absoluta de la roca, generando daño de formación. La porosidad es calculada como la diferencia entre la porosidad inicial y la fracción volumétrica de asfaltenos depositados en el medio poroso, mediante la ecuación (3.29).

$$\phi = \phi_0 - \varepsilon_E \tag{3.29}$$

Donde, ϕ es la porosidad actual, ϕ_0 es la porosidad inicial y ε_E es la fracción volumétrica ocupada por los asfaltenos depositados.

Evaluación de la permeabilidad absoluta: Para determinar la reducción de la permeabilidad absoluta se utiliza el modelo propuesto por Civan et al.[131] , el cual ha sido utilizado en varios trabajos[117,132,133].

$$k = k_i \left(\frac{\phi}{\phi_i} \right)^3 \tag{3.30}$$

Posteriormente Wang y Civan[134] usaron un factor de ajuste al modelo de la ecuación (3.30) para obtener la ecuación (3.31).

$$k = f_p k_0 \left(\frac{\phi}{\phi_0} \right)^3 \tag{3.31}$$

Donde, f_p es el coeficiente de ajuste de la permeabilidad, k_o es la permeabilidad inicial, ϕ es la porosidad actual y ϕ_0 es la porosidad inicial.

Humectabilidad: La Humectabilidad de la roca solamente se ve afectada por la adsorción del surfactante en la matriz. La adsorción del surfactante no es homogénea en toda la roca debido a la heterogeneidad de los minerales que conforman la matriz rocosa. Por tal razón, se hace necesario calcular una permeabilidad relativa promedio mediante la ecuación (3.32).

$$k_{rw} = k_{rA}\left(1 - f_x\right) + k_{ro} f_x \tag{3.32}$$

Con,

$$f_x = \frac{x_{ss}}{x_{eff}} \qquad 0.0 \le f_x \le 1.0 \quad 0.0 \le f_x \le 1.0 \tag{3.33}$$

Donde, x_{ss} es la concentración instantánea del surfactante y x_{eff} es la concentración máxima del surfactante en la fase oleica.

En la **Tabla 3.2** se muestran el listado con las variables incógnitas que quedan del modelo matemático, las cuales deben ser resueltas en la simulación numérica.

Tabla 3.2: Variables incógnitas del modelo matemático

No	Variable	Símbolo Tesis
1	Presión de la fase oleica	P_A
2	Saturación de la fase oleica	S_A
3	Saturación de la fase volátil	S_B
4	Saturación de la fase acuosa	S_C
5	Concentración de Asfaltenos disueltos en la fase oleica	w_{4A}
6	Concentración de asfaltenos dispersos en la fase oleica	w_{4D}
7	concentración de asfaltenos depositados en el poro	w_{4E}
8	Concentración del solvente en la fase oleica	w_{5A}
9	Concentración del surfactante en la fase oleica	w_{6A}
10	Concentración del surfactante en la matriz	w_{6E}
11	Concentración del dispersante en la fase oleica	w_{7A}
12	Concentración del dispersante en la matriz	w_{7E}

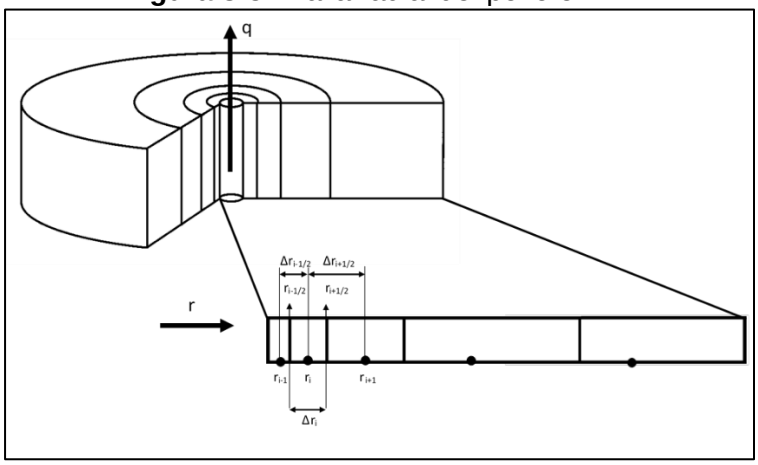
3.4 Modelo numérico

Del modelo matemático presentado en la sección anterior se obtiene un conjunto de ecuaciones diferenciales parciales, las cuales son transformadas en ecuaciones algebraicas mediante la discretización, por el método de volúmenes finitos (MVF). Para la

discretización se requiere generar una malla, la cual se obtiene dividiendo el dominio físico en una serie de volúmenes de control a los cuales se les asocia el valor de la variable discreta[135].

Para el modelo matemático propuesto se define un modelo de pozo vertical con flujo en la dirección radial (1D), como se muestra en la Figura 3-5.

Figura 3-5: Malla radial del pozo en 1D



Fuente: Adaptado de Ertekin et al.[129]

3.4.1 Aproximación en volúmenes finitos

El método de volúmenes finitos es un proceso que consiste en integrar las ecuaciones en derivadas parciales sobre los elementos en los cuales se ha dividido el espacio físico. La ecuación general de balance de masa en un volumen de control está dada por la ecuación (3.3). En esta ecuación se tiene que el modelo de fenómenos de transporte en el medio poroso está en estado transitorio, las variables están en función del tiempo y del espacio.

Aproximación de la integral de volumen.

De forma general las ecuaciones de balance de masa se representan por la ecuación (3.3). Esta ecuación se puede discretizada en espacio y tiempo, cada uno de los términos como se presenta en la ecuación (3.34).

$$\int_{\Delta t}\int_{V_c}\frac{\partial}{\partial t}\left(\varepsilon_j\rho_j w_{ij}\right)dVdt+\int_{\Delta t}\int_{V_c}\nabla\cdot\left(\rho_j\boldsymbol{u}_j w_{ij}\right)dVdt-\int_{\Delta t}\int_{V_c}\left(\rho_j q_j w_{ij}\right)dVdt=\int_{\Delta t}\int_{V_c}\left(\dot{m}_{i,j\to j^*}\right)dVdt \tag{3.34}$$

Acumulación. El término de acumulación es discretizado. Se usa el teorema de Fubini:

$$\int_{\Delta t}\int_{V_c}\frac{\partial}{\partial t}\left(\varepsilon_j\rho_j w_{ij}\right)dVdt=\int_{V_c}\int_{\Delta t}\frac{\partial}{\partial t}\left(\varepsilon_j\rho_j w_{ij}\right)dt\,dV \tag{3.35}$$

Resultando:

$$\int_{\Delta t}\int_{V_c}\frac{\partial}{\partial t}\left(\varepsilon_j\rho_j w_{ij}\right)dV\,dt=\int_{V_c}\int_{\Delta t}d\left(\varepsilon_j\rho_j w_{ij}\right)dV \tag{3.36}$$

Efectuando la discretización en el espacio:

$$\int_{V_c}\int_{\Delta t}d\left(\varepsilon_j\rho_j w_{ij}\right)dV=\int_{V_c}\left[(\varepsilon_j\rho_j w_{ij})^{t+\Delta t}-(\varepsilon_j\rho_j w_{ij})^{t}\right]dV \tag{3.37}$$

Finalizando con la integral de tiempo, considerando que la acumulación no depende del volumen, se tiene que:

$$\begin{aligned}&\int_{V_c}\left[(\varepsilon_j\rho_j x_{ij})^{t+\Delta t}-(\varepsilon_j\rho_j w_{ij})^{t}\right]dV=\left[(\varepsilon_j\rho_j x_{ij})^{t+\Delta t}-(\varepsilon_j\rho_j w_{ij})^{t}\right]\times\int_{V_c}dV\\&=\left[(\varepsilon_j\rho_j x_{ij})^{t+\Delta t}-(\varepsilon_j\rho_j w_{ij})^{t}\right]V_c\end{aligned} \tag{3.38}$$

Transporte por advección. Inicialmente, el termino de transporte por advección es discretizado usando el teorema de la divergencia de Gauss, resultando:

$$\int_{\Delta t}\int_{V_c}\nabla\cdot\left(\rho_j\boldsymbol{u}_j w_{ij}\right)dVdt=\int_{\Delta t}\int_{\partial V_c}\left(\rho_j\boldsymbol{u}_j w_{ij}\right)\cdot\vec{n}\,dAdt \tag{3.39}$$

La integral de área es resuelta sumando el flujo que se obtiene en las diferentes caras, n_s del volumen de control, quedando:

$$\int_{\partial V_c} \left(\rho_j \boldsymbol{u}_j w_{ij}\right) \cdot \vec{n}\, dA = \sum_{s=1}^{n_s} \left(\rho_j w_{ij}\right)\left(\boldsymbol{u}_j \cdot \vec{n}\right) A_s \tag{3.40}$$

Donde:

$$\boldsymbol{u}_j = -\vec{K}_s \frac{k_{r,j,s}}{\mu_{j,s}} \vec{\nabla}\Phi_{j,s} \tag{3.41}$$

Siendo $\vec{K}_s$ es la permeabilidad en la cara l, $k_{r,p,s}$ es la permeabilidad relativa de la fase j en la cara s, $\mu_{j,s}$ es la viscosidad de la fase j en la cara s y $\vec{\nabla}\Phi_{j,l}$ es el potencial de flujo de la fase j en la cara s. Reemplazando la ecuación (3.41) en la ecuación (3.40) se convierte en la ecuación (3.42).

$$\int_{\partial V_c} \left(\rho_j \boldsymbol{u}_j w_{ij}\right) \cdot \vec{n}\, dA = -\sum_{s=1}^{n_s} \left(\rho_j w_{ij}\right)\left(\vec{K}_s \frac{k_{r,j,s}}{\mu_{j,s}} \vec{\nabla}\Phi_{j,s} \cdot \vec{n}_s\right) A_s \tag{3.42}$$

Siendo $\vec{K}_f^T$ el transpuesto del tensor de permeabilidad en la cara s, es posible obtener lo siguiente:

$$\vec{K}_s \vec{\nabla}\Phi_{j,s} \cdot \vec{n}_s = \vec{\nabla}\Phi_{j,s} \cdot \vec{K}_s^T \vec{n}_s \tag{3.43}$$

Denominando a $\vec{\omega}_s^K = \vec{K}_s^T \vec{n}_s$ y sabiendo que el gradiente de potencial debe ser basado en los centroides, es posible reconstruirlo mediante un vector director unitario que une los centroides en línea recta.

$$\vec{\omega}_s^{\,K} = \alpha_s^{\,K} \vec{d}_s^{\,K} \tag{3.44}$$

Donde:

$$\alpha_s{}^K = \frac{\vec{\omega}_s{}^K \cdot \vec{n}_s}{\vec{d}_s{}^K \cdot \vec{n}_s} \tag{3.45}$$

Reemplazando la definición de la ecuación (3.44) en la ecuación (3.43), se obtiene:

$$\int_{\partial V_c} \left(\rho_j w_{ij} \boldsymbol{u}_j\right) \cdot \vec{n}\, dA = -\sum_{s=1}^{n_s} \rho_j w_{ij} A_s \lambda_{p,s} \alpha_s{}^K \left(\vec{\nabla}\Phi_{j,s} \cdot \vec{d}_s{}^K\right) \tag{3.46}$$

Siendo:

$$\vec{\nabla}\Phi_{p,s} \cdot \vec{d}_s{}^K = \Phi_{p,l} - \Phi_{p,j} \tag{3.47}$$

Sustituyendo la anterior solución en la ecuación (3.39)

$$\int_{\Delta t}\int_{V_c} \nabla \cdot \left(\rho_j w_{ij} \boldsymbol{u}_j\right) dV\, dt = \int_{\Delta t}\left[-\sum_{s=1}^{n_s} \rho_j w_{ij} A_s \lambda_{p,s} \alpha_s{}^K \left(\Phi_{j,l} - \Phi_{j,m}\right)\right] dt \tag{3.48}$$

Por último, la integral de tiempo es resuelta, quedando la discretización en espacio y tiempo como:

$$\int_{\Delta t}\int_{V_c} \nabla \cdot \left(\rho_j w_{ij} \boldsymbol{u}_j\right) dV dt = \left(-\sum_{s=1}^{n_s} \rho_j w_{ij} A_s \lambda_{p,s} \alpha_s{}^K \left(\Phi_{j,l} - \Phi_{j,m}\right)\right) |\Delta t| \tag{3.49}$$

Fuentes y sumideros. Tomando el termino definido para fuentes y sumideros en la ecuación principal, se procede a discretizar en tiempo y espacio, quedando de la siguiente forma:

$$\int_{\Delta t}\int_{V_c} \left(\rho_j w_{ij} q_j\right) dV dt = \int_{\Delta t} \left(\rho_j w_{ij} q_j\right) dt = \left(\rho_j w_{ij} q_j\right) |\Delta t| \tag{3.50}$$

Termino de transferencia. Se procede a realizar la integrar en espacio y tiempo para el termino de transferencia:

$$\int_{\Delta t}\int_{V_c}\left(\dot{m}_{i,j\to j'}\right)dVdt=\Delta t\times VC\left(\dot{m}_{i,j\to j'}\right) \tag{3.51}$$

3.4.2 Sistema de ecuaciones algebraicas

Después de aplicar la discretización de las ecuaciones en derivadas parciales, se llaga al siguiente sistema de ecuaciones algebraicas.

Componente aceite desasfaltado (1):

$$\frac{V_c}{\Delta t}\left(\varepsilon_A\rho_A w_{1A}\right)-\sum_{s=1}^{n_s}\left(\lambda_A\rho_A w_{1A}\Delta\Phi_A\right)_s-\rho_A q_A w_{1A}=0 \tag{3.52}$$

Componente gas (2):

$$\frac{V_c}{\Delta t}\left(\varepsilon_A\rho_A w_{2A}+\varepsilon_B\rho_B w_{2B}\right)-\sum_{s=1}^{n_s}\left(\lambda_A\rho_A w_{2A}\Delta\Phi_A+\lambda_B\rho_B w_{2B}\Delta\Phi_B\right)_s-\rho_A q_A w_{2A}-\rho_B q_B w_{2B}=0 \tag{3.53}$$

Componente agua (3):

$$\frac{V_c}{\Delta t}\left(\varepsilon_C\rho_C w_{3C}\right)-\sum_{s=1}^{n_s}\left(\lambda_C\rho_C w_{3C}\Delta\Phi_C\right)_s-\rho_C q_C w_{3C}=0 \tag{3.54}$$

Componente Asfalteno (4):

$$\frac{V_c}{\Delta t}\left(\varepsilon_A\rho_A w_{4A}+\varepsilon_D\rho_D w_{4D}\right)-\sum_{s=1}^{n_s}\left(\lambda_A\rho_A w_{4A}\Delta\Phi_A+\lambda_D\rho_D w_{4D}\Delta\Phi_D\right)_s-\rho_A q_A w_{4A}-\rho_D w_{4D}q_D..$$
$$...+\dot{m}_{A,D\to E}-\dot{m}_{4,E\to A}=0 \tag{3.55}$$

$$\frac{V_c}{\Delta t}\Delta_t\left(\rho_E\varepsilon_E\right)-\dot{m}_{4,D\to E}+\dot{m}_{4,E\to A}=0 \tag{3.56}$$

Componente solvente (5):

$$\frac{V_c}{\Delta t}\left(\varepsilon_A \rho_A w_{5A}\right) - \sum_{s=1}^{n_s}\left(\lambda_A \rho_A w_{5A} \Delta\Phi_A\right)_s - \rho_A q_A w_{5A} = 0 \tag{3.57}$$

Componente surfactante (6):

$$\frac{V_c}{\Delta t}\left(\varepsilon_A \rho_A w_{6A}\right) - \sum_{s=1}^{n_s}\left(\lambda_A \rho_A w_{6A} \Delta\Phi_A\right)_s - \rho_A q_A w_{6A} + \dot{m}_{6,A\to E} = 0 \tag{3.58}$$

$$\frac{V_c}{\Delta t}\Delta_t\left(\varepsilon_E \rho_E w_{6E}\right) - \dot{m}_{6,A\to E} = 0 \tag{3.59}$$

Componente dispersante (7):

$$\frac{V_c}{\Delta t}\left(\varepsilon_A \rho_A x_{7A}\right) - \sum_{s=1}^{n_s}\left(\lambda_A \rho_A x_{7A} \Delta\Phi_A\right)_s - \rho_A q_A w_{7A} + \dot{m}_{7,A\to E} = 0 \tag{3.60}$$

$$\frac{V_c}{\Delta t}\Delta_t\left(\varepsilon_E \rho_E w_{7E}\right) - \dot{m}_{7,A\to E} = 0 \tag{3.61}$$

Donde,

$$\Delta_t\left(\varepsilon_j \rho_j w_{ij}\right) = \left[\left(\varepsilon_j \rho_j w_{ij}\right)^{t+\Delta t} - \left(\varepsilon_j \rho_j w_{ij}\right)^{t}\right] \tag{3.62}$$

3.4.3 Método de solución

En la sección anterior se obtuvo un sistema de ecuaciones algebraicas no lineales que debe ser resuelto por métodos numéricos. El método de Newton-Raphson[136] es uno de los métodos más utilizados para resolver sistemas de ecuaciones no lineales. Este método se basa en obtener aproximaciones a los valores verdaderos mediante un proceso iterativo, utilizando valores iniciales, las funciones y las derivadas de las funciones evaluadas en un valor inicial. Para una sola ecuación se tiene la ecuación (3.63)[136].

$$x^{t+\Delta t} = x^t - \frac{f\left(x^t\right)}{f'\left(x^t\right)} \tag{3.63}$$

Despejando la función de la ecuación (3.63) se llega a la siguiente forma:

$$f'\left(x^t\right)\left(x^{t+\Delta t} - x^t\right) = -f\left(x^t\right) \tag{3.64}$$

La cual se puede simplificar como:

$$f'\left(x^t\right)\Delta x = -f\left(x^t\right) \tag{3.65}$$

La ecuación (3.65) se utiliza para una sola ecuación no lineal. Cuando se tiene un sistema con muchas ecuaciones no lineales, se aplica la misma forma de la ecuación (3.65) pero agrupadas en un sistema de matrices como se muestra en la ecuación matricial (3.66).

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_1} & \cdots & \frac{\partial f_1}{\partial x_n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial f_m}{\partial x_1} & \cdots & \frac{\partial f_m}{\partial x_n} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta x_1 \\ \vdots \\ \Delta x_m \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -f_1 \\ \vdots \\ \vdots \\ -f_m \end{bmatrix} \tag{3.66}$$

La ecuación (3.66) se puede representar por un sistema más sencillo como $[A]*[x]=[B]$, donde $[A]$ es la matriz jacobiana, $[x]$ es el vector de incógnitas y $[B]$ es el vector de las funciones igualadas a cero. De esta forma queda un sistema de ecuaciones lineales, el cual puede ser resuelto por cualquier método de solución directa o iterativa. En esta tesis se utilizó el método iterativo denominado “Residuo Mínimo Generalizado - GMRES”[137].

3.5 Modelo computacional

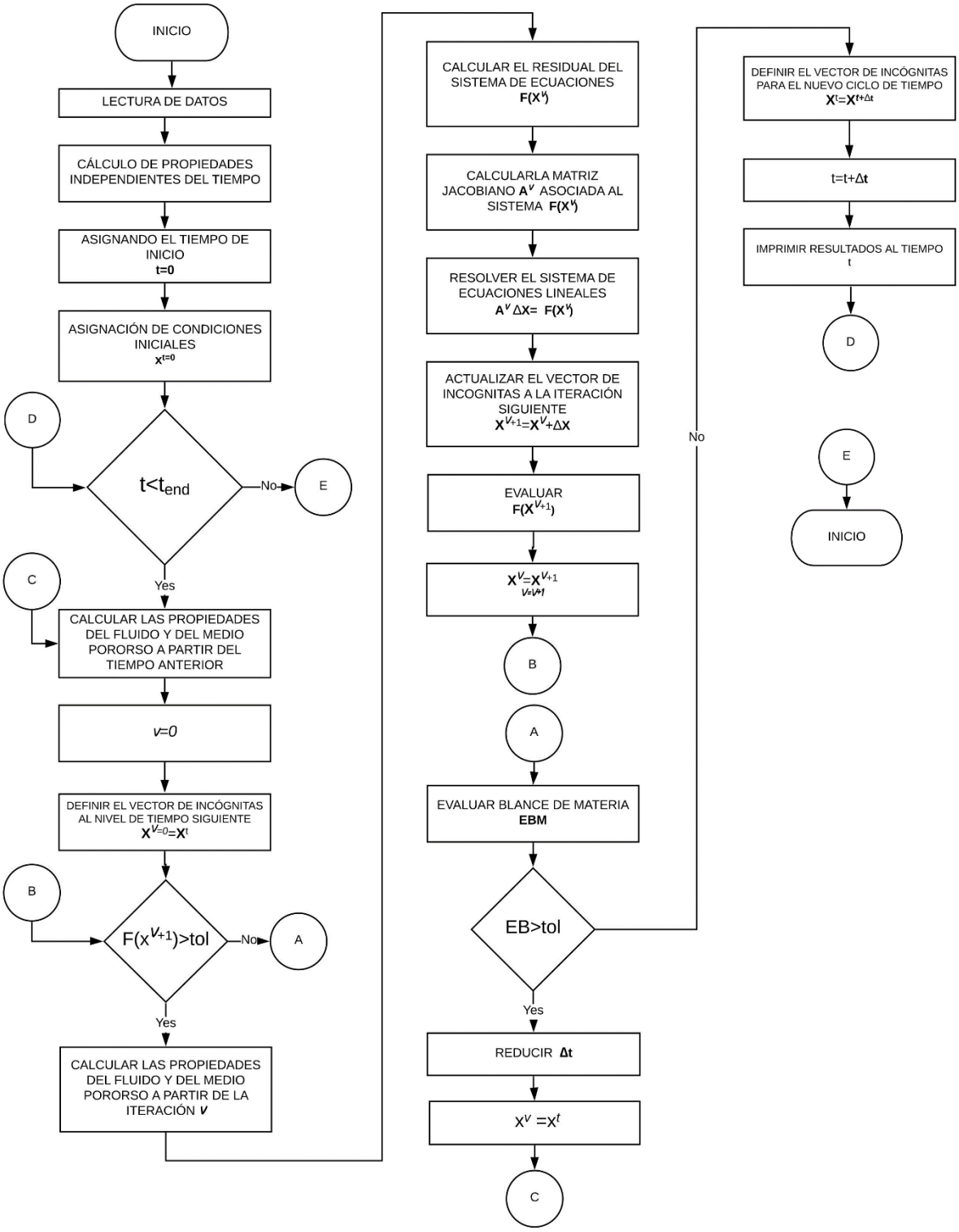
Al modelo numérico planteado en la sección anterior debe dársele solución, por tal razón se desarrolló una herramienta computacional en la que se implementa un simulador de

yacimientos para flujo multifásico y multicomponente, específicamente para simular un pozo en una geometría radial 1D.

En la programación del algoritmo se utilizaron los lenguajes de programación C++ y Visual Basic .Net, en el entorno IDE de Visual Studio Community 2019 que trabaja con el sistema operativo Windows 10. Además, se utilizaron algunas librerías preexistentes. Se trabajó con el paradigma de programación orientada a objetos para crear librerías de clases.

En la realización de la herramienta computacional se solucionó el modelo numérico siguiendo el algoritmo desarrollado por (Mozo, 2015)[132]. El diagrama de flujo de la simulación es mostrado en la Figura 3-6.

Figura 3-6: Diagrama de flujo de la simulación



4. Resultados

Los resultados del trabajo se presentan en dos grupos amplios: pruebas de laboratorio y simulaciones numéricas.

Los resultados obtenidos de las pruebas de laboratorio se dividen en: a) caracterización de materiales: asfaltenos, crudo y agentes químicos; b) disolución de asfaltenos en solventes y en mezclas de ellos; c) disolución de asfaltenos en solventes, surfactante y dispersante; d) disolución de asfaltenos en tratamientos comerciales y e) pruebas de desplazamiento en núcleos.

Los resultados obtenidos de las simulaciones numéricas incluyen: a) ajuste del modelo de daño de formación, b) ajuste de las permeabilidades antes, durante y después del daño, c) análisis de sensibilidad y d) simulación numérica a escala de pozo.

4.1 Caracterización de materiales

4.1.1. Caracterización de los Asfaltenos

Análisis Elemental. Los resultados obtenidos del análisis elemental a una muestra de asfalteno AC son reportados en la **Tabla 4.1**.

Tabla 4.1: Análisis elemental del asfalteno

	C (%w/w)	H (%w/w)	N (%w/w)	S (%w/w)	O (%w/w)
Asfalteno AC	80.79	6.96	1.54	7.01	3.07

Los datos obtenidos en esta prueba son coherentes con datos publicados en la literatura cientifica[95].

Con el análisis elemental y las masas atómicas de los 5 elementos, se calculan las relaciones atómicas, las cuales son mostradas en la **Tabla 4.2**.

Tabla 4.2: Relaciones atómicas

	H/C	N/C	S/C	O/C
Asfalteno AC	1.0266	0.0191	0.0868	0.0458

En la caracterización de los asfaltenos, la relación más importante es H/C, la cual se encuentra en el rango de valores publicados la literatura cientifica[76,95,96].

Aromaticidad. El factor de aromaticidad de los asfaltenos (AC) se determinó por la técnica de FTIR. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4-1 y la Tabla 4.3.

Figura 4-1: Curva de absorbancia del FTIR

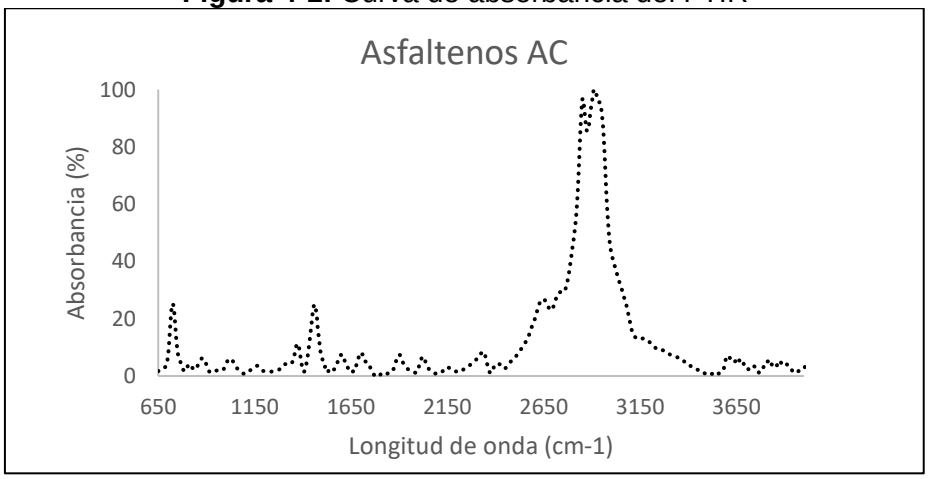


Tabla 4.3: Análisis FTIR a los asfaltenos AC

Índice	Valores (%)
Aromaticidad	15.02
Anillos aromáticos	10.96
Alifaticidad	16.35
Ramificación	22.09
Longitud de cadenas	67.05
Carbonilo	4.50
Sulfóxido	3.76
f_a [1]	0.4788

[1]Valor calculado con la ecuación (1.61) .

Masa Molar. La masa molar del asfalteno Depositado (AC) fue de 687.48 (g/mol), obtenida mediante la técnica de osmometría de presión de vapor (VPO). Este valor es coherente con los datos reportados en la literatura científica donde se establece que la masa molar de los asfaltenos está en el rango entre 500 y 1000 g/mol y el promedio está en 750 g/mol[23].

Con los resultados obtenidos del análisis elemental, el factor de aromaticidad y la masa molar, se calculó la densidad con la ecuación (1.63), el parámetro de solubilidad de los asfaltenos con las ecuaciones (1.62) y (1.64) y el volumen molar con la ecuación (2.1). Los resultados se muestran en la Tabla 4.4.

Tabla 4.4: Caracterización del asfalteno

Asfaltenos	$M\left(^{g}/_{mol}\right)$	$\rho\left(^{g}/_{cm^3}\right)$	$\delta\left(MPa^{0.5}\right)$		$\tilde{v}\left(^{cm^3}/_{mol}\right)$
			Painter	Rogel	
Asfalteno (AC)	687.48	1.2130[1]	24.27[2]	23.95[3]	566.77[4]

[1]calculada con ecuación (1.63). [2]calculado con la ecuación (1.62). [3]calculado con la ecuación (1.64).

4.1.2. Caracterización de los agentes químicos y tratamientos

Las propiedades de los tratamientos utilizados en la remediación son mostradas en la Tabla 4.5. La densidad y la masa molar del surfactante Hyflo IV fueron medidos en el laboratorio; así mismo, la masa molar del DBSA. Los demás valores de propiedades como la densidad, la masa molar y parámetros de solubilidad de las otras sustancias fueron tomadas de literatura científica. El volumen molar se calculó con la ecuación (2.3).

Tabla 4.5: Propiedades de los agentes químicos.

No.	Componentes	$M\left(^{g}/_{mol}\right)$	$\rho_{@25C}\left(^{g}/_{cm^3}\right)$	$\tilde{v}\left(^{cm^3}/_{mol}\right)$	$\delta\left(MPa^{0.5}\right)$
1	Tolueno	92.14	0.8623	106.9	18.2
2	Xileno	106.16	0.8650	122.7	17.9
3	Quinolina	129.16	1.0977	117.7	22.0
4	Surfactante (HYFLO IV)	165.64	0.872	190.0	18.0[1]
5	DBSA	326.49	1.060	308.0	18.4[2]

[1]calculado a partir de la densidad. [2]calculado a partir del RI.

Caracterización de los tratamientos comerciales

La caracterización de los agentes químicos utilizados en los tratamientos comerciales se presenta en la Tabla 4.6. El MUSOL, el HYFLO IV M y el TARGON II son productos

comerciales (mezclas) cuya composición no está claramente definida como se puede apreciar en la Tabla 4.7. Las propiedades del MUSOL, el HYFLO IV M y el TARGON II, fueron calculadas de forma aproximada, con la información disponible, utilizando las reglas de mezclas presentadas en las ecuaciones (2.2) y (2.3).

Tabla 4.6: Caracterización de componentes de los tratamientos comerciales.

No.	Componentes	$M\ (g/mol)$	$\rho_{@25C}\ (g/cm^3)$	$\tilde{v}\ (cm^3/mol)$	$\delta\ (MPa^{0.5})$
1	Xileno	106.16	0.865	122.7	17.9
2	Diesel	211.70	0.832	254.5	17.7
3	Varsol	223.10	0.780	286.0	16.1
4	Alcohol	364.94	0.872		
5	Solvente Mutual (MUSOL)	118.20	0.902	131.0	20.8
6	Surfactante (HYFLO IV M)	165.64	0.872	190.0	18.0
7	Dispersante (TARGON II)	99.00	1.017	97.3	23.0

Tabla 4.7: Componentes de las especies utilizadas en los tratamientos.

	NOMBRE	SUSTANCIAS	% w/w	CAS
1	MUSOL	Etilen glicol monobutil eter	60 - 100	111-76-2
2	HYFLO IV M SURFACTANT	Nafta, reformado catalítico pesado	60 - 100	64741-68-0
		Isopropanol	10 - 30	67-63-0
		Polímero orgánico	1 - 5	
3	TARGON II	n-Metil pirrolidona	60 - 100	872-50-4

La caracterización de los tratamientos comerciales se presenta en la Tabla 4.8, los valores de las propiedades se calcularon utilizando reglas de mezclas presentadas en las ecuaciones (2.2) y (2.3).

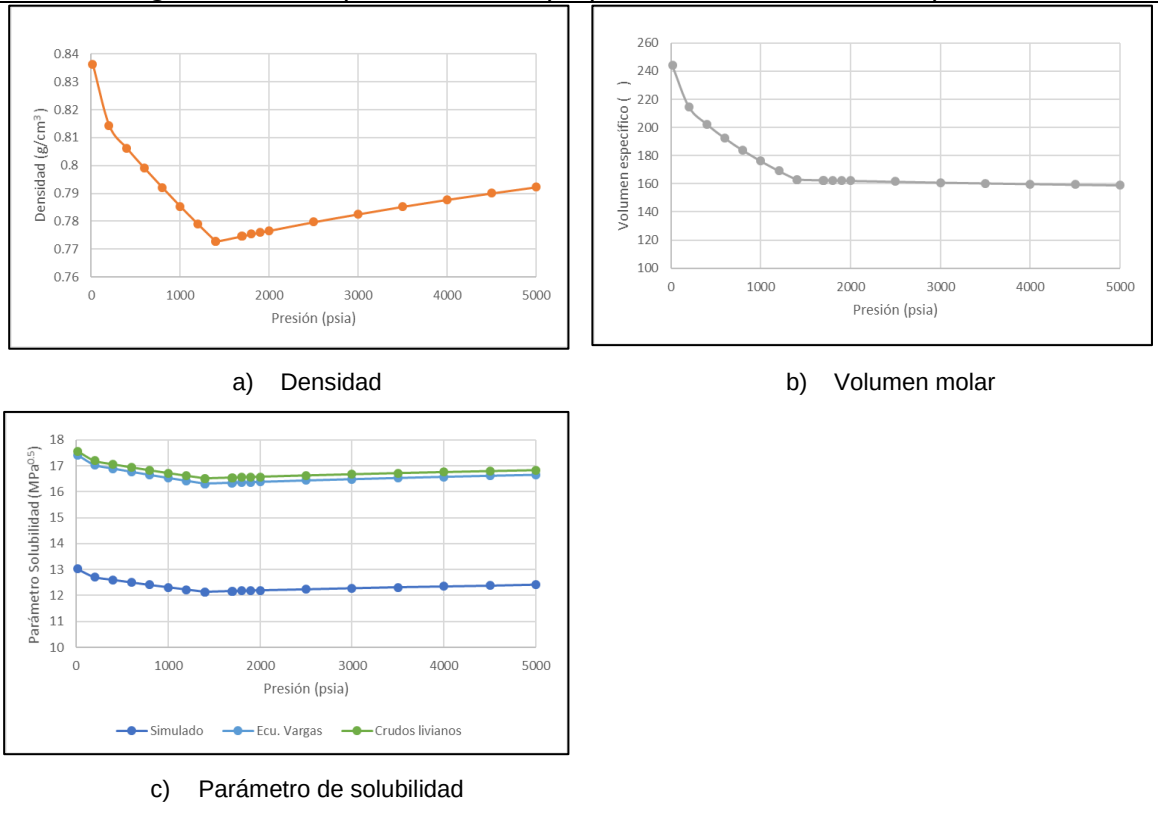
Tabla 4.8: Caracterización de los tratamientos comerciales

Tratamiento	$\rho_{@25C}\ (g/cm^3)$	$M\ (g/mol)$	$\tilde{v}\ (cm^3/mol)$	$\delta\ (MPa^{0.5})$	$C_{eq}\ (mg/L)$
X1	0.865	106.16	122.70	17.90	77.642
X	0.867	108.70	125.39	17.95	95.493
VX	0.871	139.57	160.24	16.40	56.587
DX	0.865	130.49	150.84	17.00	70.741
DXD	0.867	131.00	151.16	17.01	85.860
DAX	0.865	134.71	155.73	16.25	88.889

4.1.3. Caracterización del crudo

Se llevó a cabo un modelamiento del comportamiento volumétrico y de fases del crudo colombiano mediante la ecuación de estado de Peng-Robinson, la cual fue debidamente ajustada con datos de laboratorio de pruebas PVT. Con la ecuación ajustada se determinó valores de la densidad, el volumen molar y el parámetro de solubilidad en función de la presión (ver Figura 4-2). Los crudos vivos en el punto de burbuja alcanzan el valor mínimo del parámetro de solubilidad. Los valores presentados en la Figura 4-2 C, son: 12.14, 16.31 y 16.51 $MPa^{0.5}$. La simulación arroja valores del parámetro de solubilidad de Hildebrand menores que los valores reportados en la literatura. De otro lado, con las ecuaciones (1.54) y (1.55) se obtienen valores más coherentes y reales.

Figura 4-2: Comportamiento de propiedades del crudo con la presión



a) Densidad

b) Volumen molar

c) Parámetro de solubilidad

El índice de refracción del crudo muerto medido a condiciones de laboratorio (25 °C) fue $RI = 1.4962$. Con la ecuación (1.42) se calculó la función del índice refractivo $F_{RI} = 0.3414$ y con la ecuación (1.41) se determinó el parámetro de solubilidad del crudo muerto $\delta_{crudo} = 18.1\ MP_a^{0.5}$. El valor alto del parámetro de solubilidad se debe a que el crudo muerto

es más denso que el crudo vivo; a mayor densidad mayor índice de refracción y, por lo tanto, mayor parámetro de solubilidad.

Análisis SARA. El resultado del análisis SARA del crudo muerto y del crudo vivo (calculado) se presentan en la Tabla 4.9. La corrección del análisis SARA se realizó a partir de la composición SARA del crudo muerto y los datos del PVT del crudo. Los valores tomados del PVT son: $R_s = 440\left({}^{scf}/_{STO}\right)$ en el punto de burbuja, $M_g = 25.052\left({}^{lbm}/_{lbmol}\right)$ es la masa molar del gas calculada por la regla de mezclas de Kay y la densidad del crudo a condiciones de superficie es $\rho_{STO} = 52.015\left({}^{lbm}/_{ft^3}\right)$. Con estos valores se calculó la relación másica de gas/liquido $R_s^w = 0.09943$ con la ecuación (2.17). Con R_s^w se hizo la corrección del SARA para el crudo vivo utilizando las ecuaciones (2.17), (2.18), (2.19) y (2.20) respectivamente.

Tabla 4.9: Análisis SARA del crudo del crudo colombiano (% w/w)

MUESTRA	SATURADOS	AROMÁTICOS	RESINAS	ASFALTENOS
Crudo muerto	61.42	22.52	9.93	6.13
Crudo vivo[1]	64.91	20.48	9.03	5.58

[1]Analisis SARA corregido por el método propuesto en esta tesis.

Con los análisis SARA, del crudo muerto y crudo vivo, se calcularon los índices refractivos (RI) con las ecuaciones (1.51) y (1.52); después, se calculó la función del índice refractivo (F_{RI}) con la ecuación (1.42) y finalmente, se determinó el parámetro de solubilidad con la ecuación (1.41). Los resultados se presentan en la Tabla 4.10.

Tabla 4.10: Parámetro de solubilidad del crudo a partir del análisis SARA

	RI	F_{RI}	$\delta\left(MPa^{0.5}\right)$
Crudo muerto	1.49202[1]	0.29013	18.00
	1.49119[2]	0.28972	17.98
Crudo vivo	1.48778[1]	0.28800	17.89
	1.48650[2]	0.28736	17.86

[1]Calculado con la ecuación (1.51). [2]Calculado con la ecuación (1.52)

Con el parámetro de solubilidad del crudo de $\delta = 16.48\ \left(MPa^{0.5}\right)$ y las ecuaciones (2.22) y (2.23), se calculó el equivalente transparente del crudo con las propiedades que se presentan en la Tabla 4.11.

Tabla 4.11: Equivalente transparente del crudo

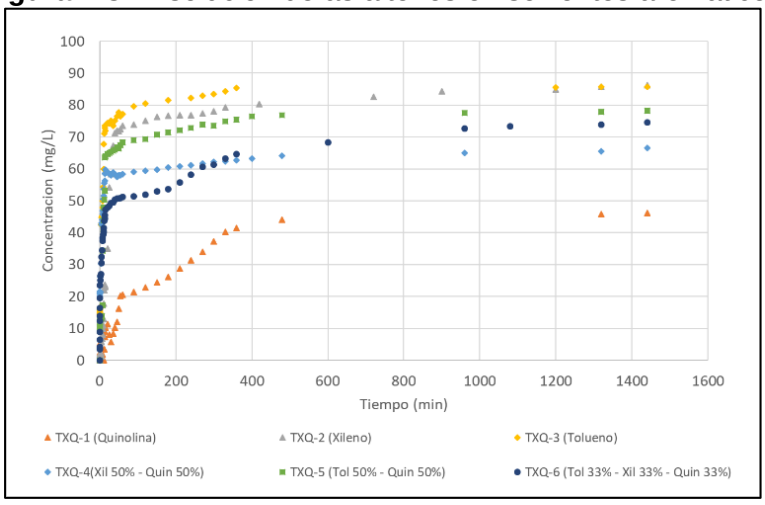
n-Heptano	Tolueno	$\delta_{dispersion}$	δ_{polar}	$\delta_{hidrogeno}$	δ_{total}	$\tilde{v}$
$\%V$	$\%V$	$MPa^{0.5}$				cm^3/mol
57.51	42.49	16.45	0.59	0.85	16.50	126.97

4.2 Pruebas de disolución

4.2.1 Disolución de asfaltenos (AC) del bloque B1

La Figura 4-3 presenta las cinéticas de disolución de asfaltenos en los tratamientos del bloque B1, para un tiempo de 24 horas. De la Figura 4-3 se observa que el tratamiento TXQ-2 (xileno) logra disolver el 86.2% de los asfaltenos, por lo tanto, se puede decir que los asfaltenos poseen mayor afinidad con dicho tratamiento. El TXQ-3 (tolueno) alcanzó a disolver el 85.8% de los asfaltenos, mientras que el TXQ-6 (quinolina) logró solamente disolver el 46.2% de los asfaltenos. Aunque todos los tratamientos probados disuelven los asfaltenos, la velocidad de disolución es distinta y muestran que los asfaltenos tienen mayor afinidad por el xileno al disolverse más fácilmente en este solvente.

Figura 4-3: Disolución de asfaltenos en solventes aromáticos



La velocidad de disolución de los asfaltenos en diferentes tratamientos presenta el siguiente orden: TXQ-3 > TXQ-2 > TXQ-5 > TXQ-6 > TXQ-4 > TXQ-1. Esto sugiere que el Tolueno presenta una mayor capacidad de disolución de asfaltenos.

Se utilizaron solventes puros y mezclas de ellos para determinar cuál disuelve mejor los asfaltenos seleccionados. Además, se quería determinar si existe alguna sinergia entre los diferentes solventes cuando están mezclados. Los resultados de los tratamientos y los valores de la concentración máxima alcanzada a las 24 horas se reportan en la Tabla 4.12. Después de 1440 minutos, ninguna disolución alcanzó la máxima concentración de 100 ppm.

Tabla 4.12: Tratamientos con solventes puros.

Tratamiento	Tolueno	Xileno	Quinolina	$C_{eq}^{24h}\left(\frac{mg}{L}\right)$
TXQ-1	0.000	0.000	1.000	46.2160
TXQ-2	0.000	1.000	0.000	86.1631
TXQ-3	1.000	0.000	0.000	85.7694
TXQ-4	0.000	0.500	0.500	66.6204
TXQ-5	0.500	0.000	0.500	78.2397
TXQ-6	0.333	0.333	0.333	74.4891

En la literatura hay publicados valores de la solubilidad de asfaltenos en diferentes solventes aromáticos[138], los cuales son mostrados en la Tabla 4.13.

Tabla 4.13: Solubilidad de asfaltenos en solventes aromáticos[138].

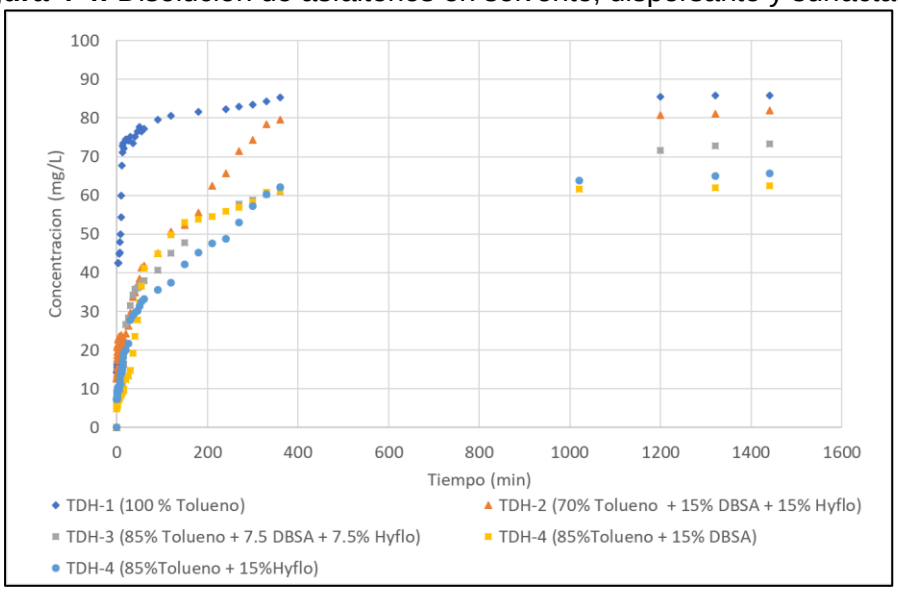
No.	Solvente	Hildebrand $\left(MPa^{0.5}\right)$	Hansen $\left(MPa^{0.5}\right)$				Asfalteno disuelto (wt %)
		δ	δ_D	δ_p	δ_H	δ_T	
1	Tolueno	18.2	2.0	1.4	18.0	18.2	29.2
2	Quinolina	21.5	5.7	5.6	19.8	21.4	25.7
3	o-, m-, p-	18.1	3.1	1.0	17.6	17.9	20.4

Según Acevedo[139], existen dos tipos de asfaltenos (A1 y A2) con solubilidades en tolueno muy diferentes; la solubilidad del asfalteno tipo A2 tienen solubilidad entre 57 y 100 g/L mientras que la del asfalteno tipo A1 es cercana a los 0.05g/L (50 ppm). Es probable que el asfalteno AC sea del tipo A1 y por eso su solubilidad máxima después de 24 horas no alcance las 100 ppm.

4.2.2 Disolución de asfaltenos en solvente, dispersante y surfactante

Los resultados de los tratamientos y los valores de la concentración a las 6 horas y la máxima alcanzada a los 1440 minutos (1 día) se muestran en la Tabla 4.14. Las curvas de disolución se muestran en la Figura 4-4. En ninguna de las disoluciones del bloque B2 se alcanzó a disolver el 100% de los asfaltenos adicionados (100 ppm). Además, se evidenció que después de 6 horas de disolución, la concentración de asfaltenos alcanzó alrededor del 90 % de la máxima alcanzada al finalizar las pruebas.

Figura 4-4: Disolución de asfaltenos en solvente, dispersante y surfactante



Los tratamientos utilizados en las pruebas de disolución de los asfaltenos con agentes químicos del bloque B2, son mostrados en la Tabla 4.14.

Tabla 4.14: Tratamientos con solvente, surfactante y dispersante

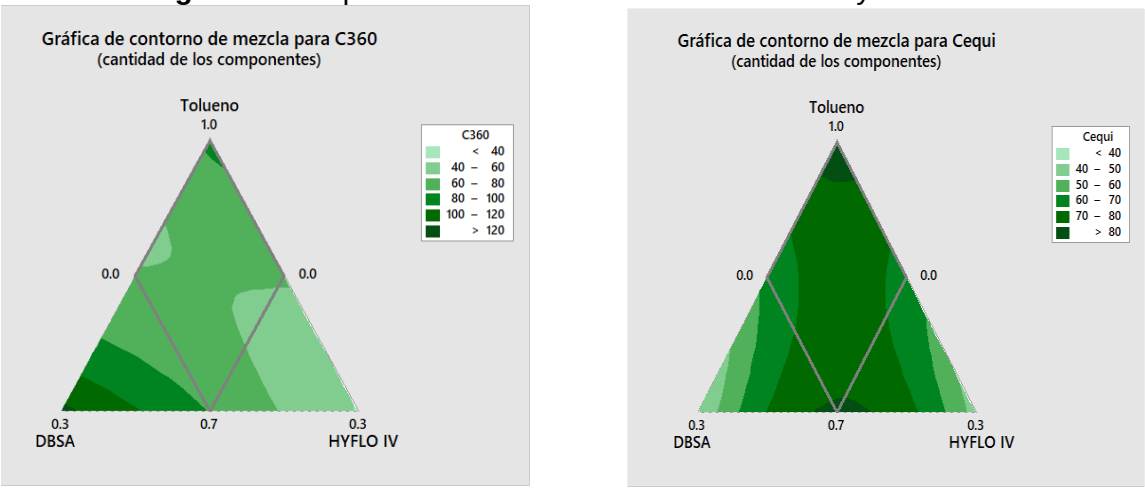
Nombre	Tolueno	DBSA	HYFLO IV	$C_{eq}^{6h}\ \left(^{mg}/_{L}\right)$	$C_{eq}^{24h}\ \left(^{mg}/_{L}\right)$
TDH-1	1.00	0.000	0.000	85.296	85.687
TDH-2	0.70	0.150	0.150	79.541	81.977
TDH-3	0.85	0.075	0.075	60.876	73.219
TDH-4	0.85	0.000	0.150	62.078	65.687
TDH-5	0.85	0.150	0.000	61.152	62.446

En la Figura 4-3 y la Figura 4-4 se observan claramente tres (3) regiones gobernadas por dos fenómenos diferentes. En la primera hora de las pruebas hay mayor rapidez de

transferencia de masa debido a que el proceso es gobernado por el fenómeno de la disolución. Después, hay un periodo de transición de 4 horas donde el proceso se va haciendo más lento y después de la sexta hora, la cinética es muy lenta ya que es gobernada por la difusión molecular.

La Figura 4-5 muestra las gráficas de contorno en dos tiempos diferentes de la disolución. La Figura 4-5 a) presenta la superficie de disolución de los tres agentes químicos a las 6 horas (C360), muestra que mezclas con composición cercana al 0.7 de tolueno y 0.3 de DBSA alcanzan a tener el mismo poder solvente que el tolueno puro (color verde oscuro). En esta figura no se aprecia efecto positivo del HYFLO IV. La Figura 4-5 b) presenta la superficie de disolución a las 24 horas (C_{equi}), muestra que el mejor poder de solvencia se tiene cuando las fracciones volumétricas del DBSA y del HYFLO IV son similares, alcanzando máximo poder en concentraciones de tolueno cercanas a 0.7 y 1.0.

Figura 4-5: Superficie de disolución de asfaltenos a 6 y 24 horas



No se evidencia que el DBSA o el HYFLO IV mejoren a capacidad solvente del tolueno, por el contrario, disminuyen su efecto solvente. La disolución máxima se alcanza cuando se utiliza solamente tolueno. El HYFLO IV es un oxido de silicio que puede disminuir la interacción química y disminuir la solubilidad entre ellos ya que puede encapsular los asfaltenos. En el caso del DBSA como es una molécula lineal que tiene oxígenos, hidroxilos (-OH) y además radicales metilos (-CH3) puede alterar los momentos dipolares de los asfaltenos al generar asociación con partes de las estructuras de los asfaltenos y con esto afectar del potencial químico de transferencia de masa en la disolución.

Para predecir la concentración de asfaltenos a las 6 horas, en una mezcla de Tolueno, DBSA y Hyflo IV se puede usar el modelo de correlación presentado en la ecuación (4.1).

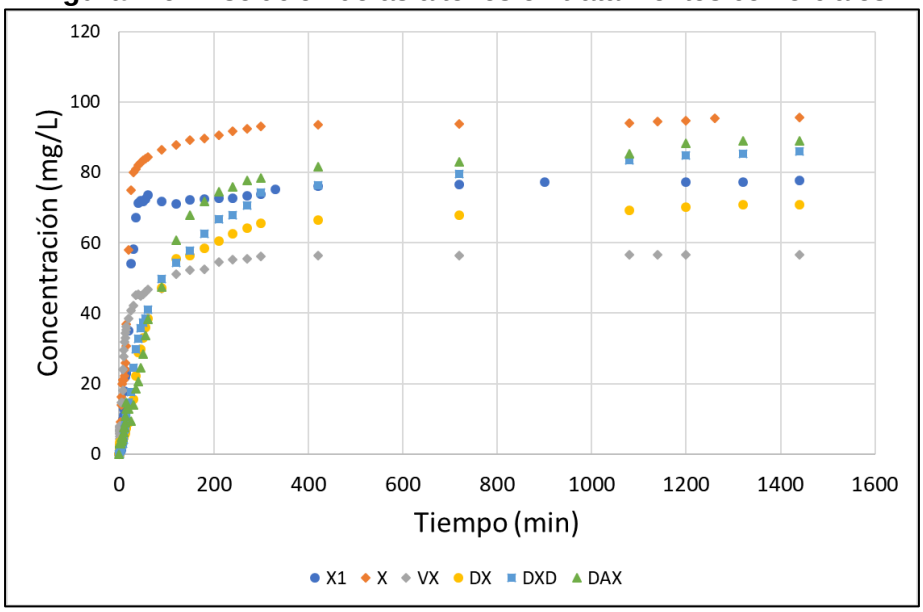
$$C_{6h} = 85.3 \times \theta_T + 1608 \times \theta_D - 69.49 \times \theta_H - 1981 \times \theta_T \theta_D - 131.4 \times \theta_D \theta_H \quad (4.1)$$

Donde, θ_T, θ_D y θ_H son las fracciones volumétricas del tolueno, DBSA y Hyflo IV respectivamente.

4.2.3 Disolución de asfaltenos con tratamientos comerciales

En todas las pruebas de disolución de asfaltenos con tratamientos comerciales se trabajó con una concentración máxima de 100 ppm. Las cinéticas de disolución para cada tratamiento se presentan en la Figura 4-6. Se observa que el tratamiento X logra diluir el 95% de los asfaltenos, por lo tanto, se puede decir que los asfaltenos poseen mayor afinidad con dicho producto. Aunque todos los tratamientos disuelven los asfaltenos, la velocidad y la capacidad de disolución es diferente. La rapidez con la que se disuelven los asfaltenos en cada uno de los tratamientos presenta el siguiente orden: X > DAX > DXD > DX > VX; mostrando que el mejor tratamiento es el X y el peor es el VX.

Figura 4-6: Disolución de asfaltenos en tratamientos comerciales



La única diferencia en la formulación entre el tratamiento X y el VX es el componente Varsol, por lo cual a este componente se le atribuye la disminución en la solubilidad de los asfaltenos en dicho tratamiento. Como el Varsol es una mezcla, en su mayoría, de hidrocarburos saturados livianos y su parámetro de solubilidad es menor que el del xileno, éste disminuye el parámetro de solubilidad del tratamiento; por lo tanto, dificulta la disolución.

De igual forma, al comparar el tratamiento X y el DX se tiene como diferencia el componente diésel, el cual también disminuye la capacidad de disolución de los asfaltenos; pero es mejor que el tratamiento VX. Este comportamiento se explica al comparar las densidades y los parámetros de solubilidad del Varsol y el Diesel, mostrando que el parámetro de solubilidad del Diesel es más cercano al del asfalteno que el del Varsol.

La diferencia entre los tratamientos DXD y DX es el dispersante, el cual contribuye el aumento del porcentaje de disolución de asfaltenos. Para el tratamiento DAX se observa una buena cinética de disolución, esto puede deberse a que el alcohol logra nivelar la disminución del porcentaje de disolución debido a la reducción de la cantidad de xileno en el tratamiento. Lo anterior indica que los asfaltenos tienen mayor afinidad por el componente alcohol en el tratamiento.

4.2.4 Disolución de asfaltenos según tamaño de partícula

La Figura 4-7 presenta los perfiles de disolución de asfaltenos depositados en tolueno para tres tamaños diferentes de partículas. Después de 24 horas no se alcanzó a disolver la totalidad de los asfaltenos (100 ppm). Se observa que la partícula más pequeña tiene mayor velocidad de disolución logrando disolverse el 85.7 % de los asfaltenos. La velocidad con la que se disuelven los asfaltenos según su tamaño sigue el siguiente orden: $\varphi_1 > \varphi_2 > \varphi_3$ (ver Tabla 4.15).

En la Figura 4-8 se presenta la máxima concentración de asfaltenos (de diferentes tamaños) disueltos en tolueno después de 24 horas. Se evidencia una relación lineal inversamente proporcional entre la concentración y el tamaño de partícula.

Figura 4-7: Disolución de asfalteno en tolueno

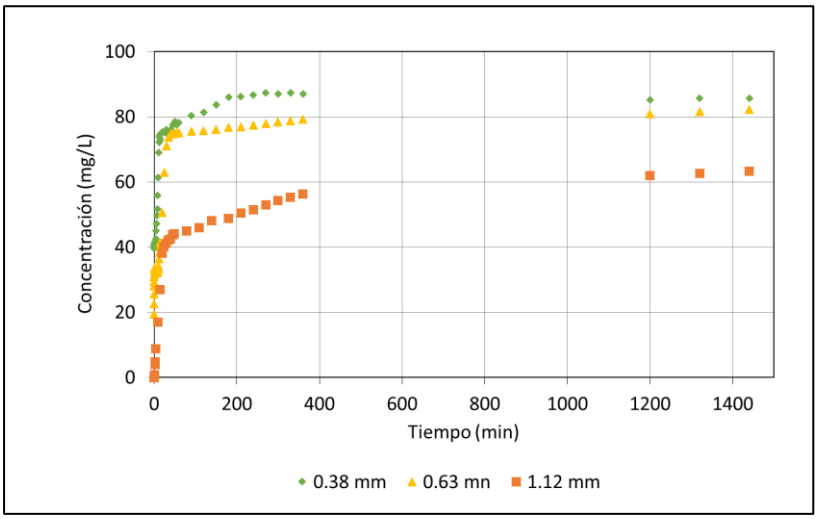
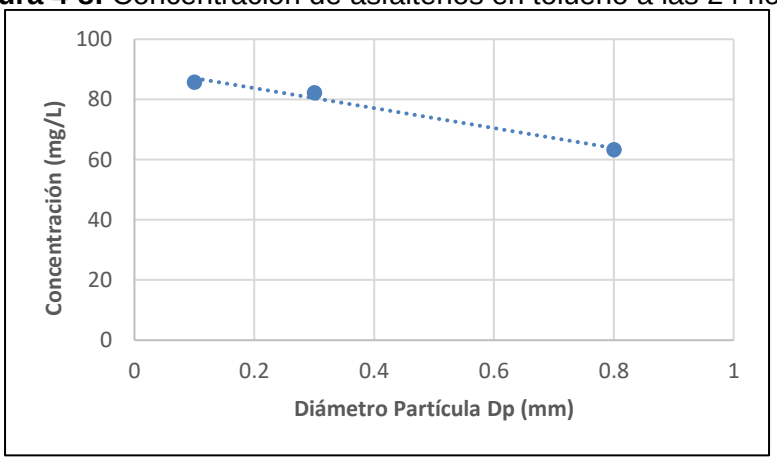


Tabla 4.15: Disolución estática con diferentes tamaños de agregados.

No.	Nombre	Diámetro (mm)	C_{eq} (mg/L)
1	φ_1	0.38	85.734
2	φ_2	0.63	82.294
3	φ_3	1.12	63.311

Figura 4-8: Concentración de asfaltenos en tolueno a las 24 horas



La ecuación (4.2) permite calcular la concentración de asfalteno en tolueno a las 24 horas en función del diámetro de partícula del asfalteno.

$$C_{24h} = 90.382 - 33.173 \times D_p \tag{4.2}$$

4.3 Ajuste de modelos matemáticos de disolución a datos experimentales

4.3.1 Disolución con solventes aromáticos puros

Se utilizó la aplicación “Curve Fitting” de Matlab para ajustar varios modelos matemáticos a los datos obtenidos en cada curva de disolución. El modelo matemático que mejor se ajustó a los datos, tomados en las pruebas de disolución de asfaltenos en solventes puros y en mezclas de ellos, fue el modelo de doble exponencial representado por la ecuación (4.3).

$$C(t) = a \times e^{b \times t} - c \times e^{-d \times t} \tag{4.3}$$

Donde, $C(t)$ es la concentración del asfalteno en la solución en un tiempo t; a, b, c y d son los coeficientes y exponentes que se obtienen del ajuste de los datos experimentales. Los valores de las constantes del modelo de doble exponencial y la estadística de ajuste se presentan en la Tabla 4.16. Los valores del r^2 son mayores a 0.93, mostrando un buen ajuste.

Tabla 4.16: Parámetros del modelo cinético de disolución en mezclas TXQ

N°	Nombre	Solventes	a	b	c	d	SSE[1]	R-square	Adj R-sq	RMSE
1	TXQ-1	Quinolina	44.8	6.E-05	31.55	8.1 E-03	436.2	0.9354	0.9295	3.6356
2	TXQ-2	Xileno	78.92	6.E-05	82.49	3.6 E-02	1311.8	0.9786	0.9773	5.2830
3	TXQ-3	Tolueno	78.78	7.E-05	69.67	1.4 E-01	648.6	0.9831	0.9819	3.8838
4	TXQ-4	X 50% - Q 50%	59.32	9.E-05	43.89	1.8 E-01	415.1	0.9745	0.9728	2.9717
5	TXQ-5	T 50% - Q 50%	71.14	8.E-05	65.56	8.0 E-02	1575.5	0.9598	0.9572	5.7898
6	TXQ-6	Q 33% - X 33% - T 33%	51.45	3.E-04	44.06	1.7 E-01	830.5	0.9622	0.9597	4.2037

[1]SSE: sum of squared errors

4.3.2 Disolución con solvente, dispersante y surfactante

El modelo cinético de doble exponencial es el que mejor se ajusta a los datos de disolución de mezclas de solvente, dispersante y surfactante, ver ecuación (4.3). Los valores de los coeficientes y de los exponentes del modelo cinético doble exponencial se muestran en la Tabla 4.17. Los valores del r^2 son mayores a 0.96, mostrando un buen ajuste.

Tabla 4.17: Parámetros del modelo cinético de disolución en mezclas T-D-H

N°	Nombre	Solventes	a	b	c	d	SSE	R-square	Adj R-sq	RMSE
1	TDH-1	100 % T	78.78	7.3.E-05	69.67	1.4 E-01	648.6	0.98307	0.98189	3.8837
2	TDH-2	70% T - 15% D - 15% H	81.42	1.0.E-06	64.34	6.7 E-03	721.9	0.97006	0.96806	4.0052
3	TDH-3	85% T - 7.5 D - 7.5% H	53.44	2.3.E-04	48.21	1.9 E-02	383.9	0.98176	0.98046	3.0234
4	TDH-4	85%T - 15%H	60.76	1.6.E-05	56.87	1.2 E-02	335.6	0.98534	0.98436	2.7310
5	TDH-5	85% T - 15%D	51.65	1.8.E-04	43.23	1.4 E-02	388.7	0.97769	0.97621	2.9389

4.3.3 Disolución con tratamientos comerciales

El modelo cinético de doble exponencial es el que mejor se ajusta a los datos de disolución de diferente formulación de remediación comercial, ver ecuación (4.3). Los valores de los coeficientes y de los exponentes se muestran en la Tabla 4.18. Los valores del r^2 son mayores a 0.97, mostrando un buen ajuste.

Tabla 4.18: Parámetros del modelo cinético de disolución en remediación comercial

N°	Nombre	a	b	c	d	SSE	R-square	Adj R-sq	RMSE
1	X1	76.35	2.0.E-06	80.02	3.9.E-02	1476.0	0.97320	0.97148	5.6039
2	X	92.07	2.3.E-05	97.33	4.5.E-02	1304.5	0.97778	0.97607	5.7834
3	VX	50.52	1.1.E-04	46.77	6.7.E-02	352.6	0.98239	0.98124	2.7684
4	DX	65.75	5.1.E-05	66.64	1.3.E-02	206.9	0.99368	0.99322	2.2195
5	DXD	68.50	1.7.E-04	70.71	1.5.E-02	161.9	0.99581	0.99548	2.0916
6	DAX	86.00	1.4.E-05	85.02	8.6.E-03	337.3	0.99331	0.99288	2.7077

4.3.4 Disolución de asfaltenos según el tamaño de partícula

Los datos obtenidos de las disoluciones de asfaltenos (con diferentes tamaños de partículas) en tolueno se ajustaron mejor al modelo cinético de doble exponencial. Los valores de los coeficientes y de los exponentes se muestran en la Tabla 4.19. Los valores del r^2 son mayores a 0.89, mostrando un buen ajuste.

Tabla 4.19: Parámetros del modelo cinético de disolución por tamaños

N°	Nombre	Diámetro (mm)	a	b	c	d	SSE	R-square	Adj R-sq	RMSE
1	φ_1	0.38	82.28	4.2E-05	48.12	8.5.E-02	2007.3	0.90494	0.89860	6.6788
2	φ_2	0.63	79.03	1.9E-05	54.75	3.7.E-02	1855.3	0.92841	0.92364	6.4209
3	φ_3	1.12	48.31	2.0E-04	49.95	6.2.E-02	138.3	0.98814	0.98666	2.4009

Para los cuatro bloques de disoluciones de asfaltenos con diferentes tratamientos, el modelo de "*doble exponencial"* es el que mejor se ajusta a los datos experimentales de las cinéticas de disolución, aquí presentados. En la literatura hay trabajos donde proponen

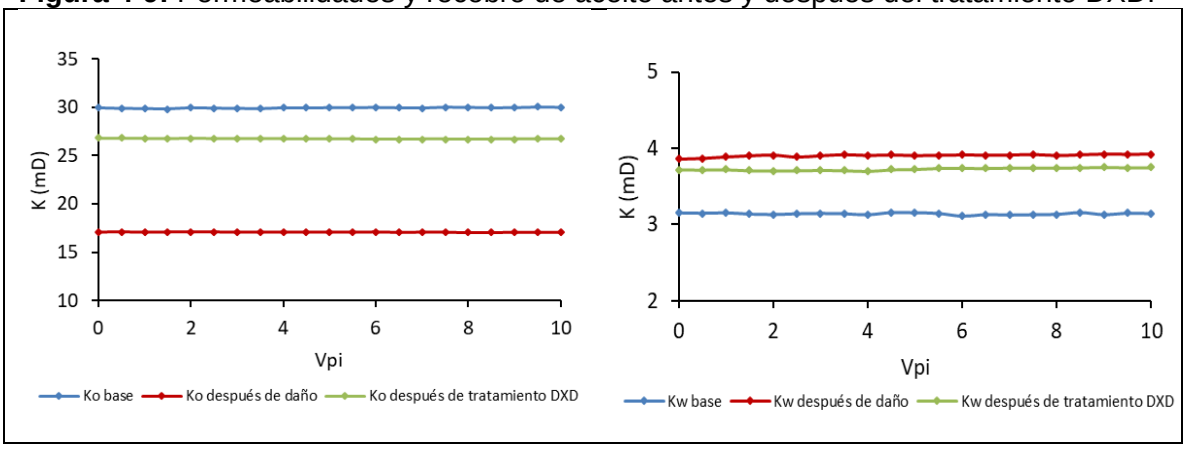
utilizar el modelo de "*doble exponencial"* para las cinéticas de adsorción y desorción de cobre y plomo en nanopartículas de carbón activado[140], y para las cinéticas de adsorción de asfaltenos en nanopartículas de hematita[141].

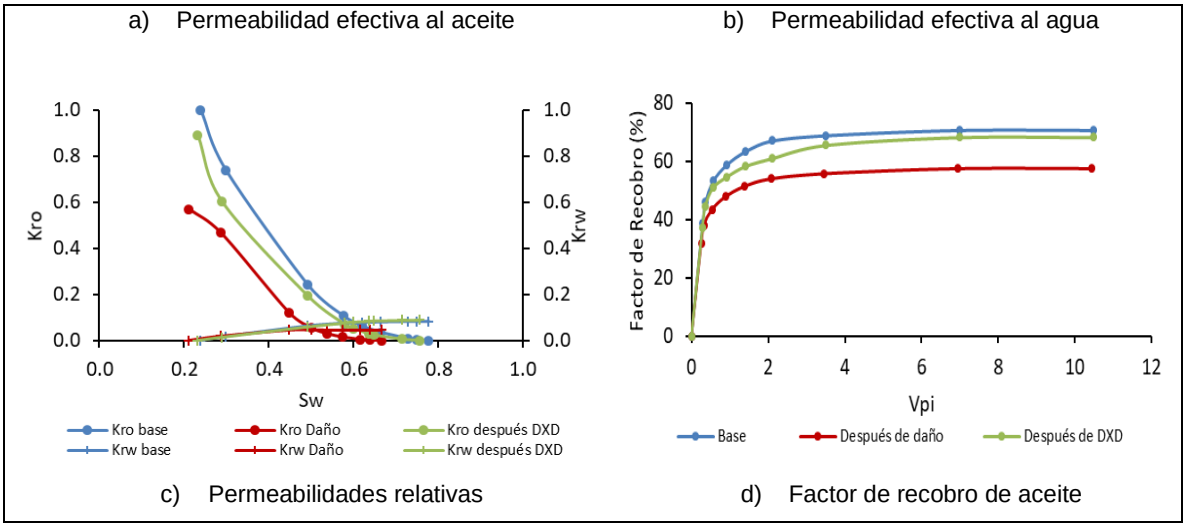
4.4 Pruebas de disolución de asfaltenos con tratamientos comerciales en núcleos sintéticos

Los resultados obtenidos en las pruebas de desplazamiento de las permeabilidades absolutas y relativas al aceite y al agua; y el factor de recobro de aceite, son presentados en la Figura 4-9. Los datos se grafican para tres momentos diferentes; antes del daño, después del daño y después de aplicar el tratamiento. Es decir, se determina que tanto se recuperan las permeabilidades y el factor de recobro, después de usar el tratamiento de remediación.

En la Figura 4-9 se presentan las curvas de permeabilidad relativa base, las resultantes después de la inducción del daño y después de la aplicación del tratamiento DXD. Durante la inducción del daño, se presenta una reducción de la movilidad para el aceite y el agua en todo el intervalo de saturación. La permeabilidad efectiva al aceite pasa de 30.0 mD a 17.1 mD generando una reducción del 41% (ver Figura 4-9 b). La permeabilidad efectiva al agua pasa de 3.14 mD a 3.91 mD, aumentando 24% (ver Figura 4-9 c). La saturación residual de aceite aumentó desde 22.3 a 33.5% y la saturación residual de agua disminuyó desde 23.9 a 21.1%. Estos cambios en los valores evidencian el daño inducido por la depositación de asfaltenos.

Figura 4-9: Permeabilidades y recobro de aceite antes y después del tratamiento DXD.





Después de realizar la inyección del tratamiento, la movilidad del aceite y la permeabilidad efectiva al aceite aumentó hasta 26.7 mD, quedando así 11% por debajo del valor base, lográndose recuperar el 75% del daño inducido en la anterior etapa. La permeabilidad efectiva al agua aumentó a 3.7 mD. La saturación residual de aceite disminuyó 24.4% y la saturación residual de agua fue de 23.2%. Después de la aplicación de este tratamiento se logró recuperar la mayoría de movilidad del aceite ya que el FR aumentó 10.7%, alcanzando un valor final de 68.2%. Los datos de las pruebas realizados con el tratamiento DXD son mostrados en la Tabla 4.20.

Tabla 4.20: Resultados de las pruebas de desplazamiento.

Característica	Tratamiento DXD
Cambio Ko después del daño	-43%
Cambio Ko después del tratamiento	+32%
Porcentaje de daño recuperado	75%
Cambio Kw después del daño	+24%
Cambio Kw después del tratamiento	-5%
Cambio FR después del daño	-13.1%
Cambio FR después del tratamiento	+10.7%

4.5 Simulación numérica y aplicación del modelo

En esta sección se presenta la aplicación del modelo fenomenológico de la remediación química y su funcionalidad, mediante el ajuste de parámetros con los resultados de las pruebas de laboratorio. Inicialmente se hace el ajuste de los parámetros del modelo de

daño propuesto en el modelo matemático. Después, se ajustan parámetros del modelo de transporte y disolución en diferentes tratamientos. Posteriormente, se hace un análisis de sensibilidad a escala de núcleo y finalmente, se realiza una simulación en un pozo en coordenadas cilíndricas.

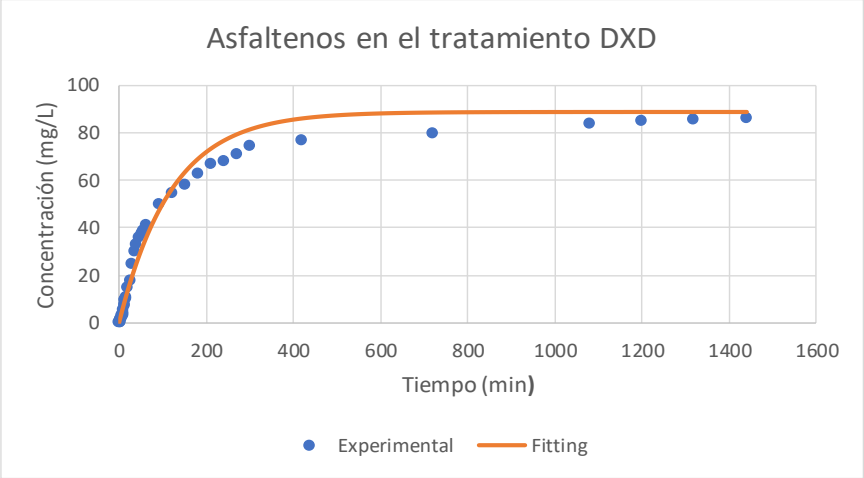
Propiedades del crudo. La prueba de desplazamiento se realizó a presión de poro $P = 1200\,\text{psig}$. La densidad del crudo es $\rho = 0.7709\,g/cm^3$, la cual fue tomada de la prueba PVT inicial del crudo, a la presión de poro. La masa molar del crudo es $M = 131 g/mol$. Con la masa molar y la densidad se calculó el volumen molar $\tilde{v} = 170\,cm^3/mol$. El parámetro de solubilidad del crudo es $\delta = 16.28 MPa^{0.5}$, el cual fue calculado a partir de la densidad con la ecuación (1.54).

Parámetros de la disolución. El modelo matemático general, del perfil de disolución de asfaltenos en tratamientos químicos, seleccionado para todas las pruebas de disolución es el doble exponencial, el cual es presentado en la sección 4.3 de esta tesis. La ecuación que representa este modelo está en la forma integrada (ver ecuación (4.3)) y se requiere la ecuación en forma diferencial que no esté explicita en la variable tiempo. Por la tanto se requiere un modelo que esté en forma diferencial, es por esta razón que los datos se ajustaron a una ecuación diferencial de primer orden como se presenta en la ecuación (4.4).

$$\frac{dC}{dt} = k(C_{eq} - C) \tag{4.4}$$

La Figura 4-10 presenta las curvas de los perfiles de disolución de los asfaltenos en el tratamiento DXD. La serie de puntos representa los datos experimentales obtenidos de las pruebas de disolución y la curva continua muestra el mejor ajuste a los datos experimentales al modelo de orden uno.

Figura 4-10: Ajuste del modelo de disolución de primer orden a datos experimentales



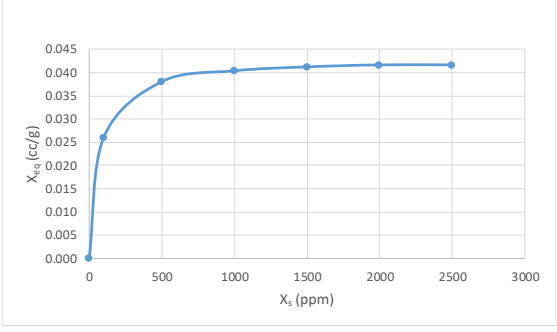
La ecuación (4.4) se resuelve para obtener la concentración de asfaltenos en el tratamiento como una función del tiempo para obtener la ecuación (4.5).

$$C(t) = C_{eq}(1 - e^{k_{dis}t}) \tag{4.5}$$

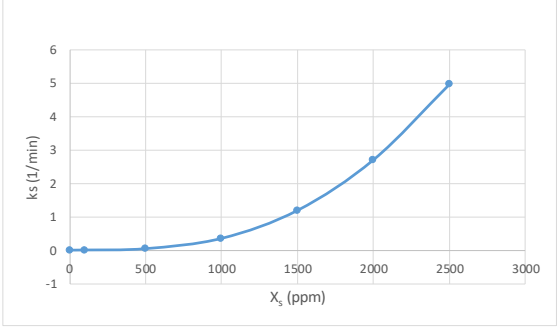
Los valores de los parámetros utilizados en las ecuaciones (4.4) y (4.5) para el tratamiento DXD, son: $k_{dis} = -0.008852$ y $C_{eq} = 85.86$ con el coeficiente de correlación $r^2 = 0.9827$.

Modelos de adsorción del surfactante. La Figura 4-11 a) presenta la concentración de equilibrio del surfactante en la fase oleica y la Figura 4-11 b) presenta la cinética de adsorción del surfactante en la matriz rocosa.

Figura 4-11: Perfiles de adsorción del surfactante



a) Surfactante en la fase oleica



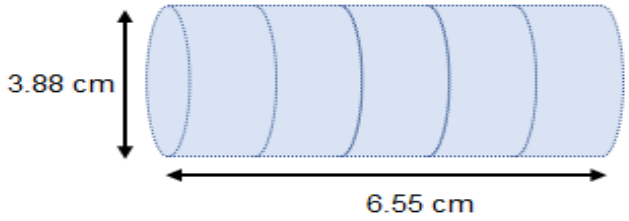
b) Cinética de adsorción en la roca

4.5.1 Ajuste del modelo de daño

Para realizar el ajuste del modelo de daño con datos experimentales, se trabajó con un crudo de un yacimiento colombiano y se seleccionó el tratamiento DXD debido a que es el único que contiene los 3 agentes químicos de estudio: solvente, dispersante y surfactante. La caracterización del tratamiento DXD y del crudo se presentan la Tabla 4.8 y la Tabla 4.11 respectivamente. Además, se realizó una simulación numérica con los datos proporcionados por las pruebas de disolución de asfaltenos con los tratamientos en núcleos.

Inicialmente se realizó el ajuste del modelo de disolución de asfaltenos en un tratamiento comercial DXD para obtener las cinéticas de la disolución y las constantes de la transferencia de masa entre el asfalteno AC y la remediación química. Con la información composicional y los datos PVT del crudo, se ajustó el modelo con base en las pruebas realizadas en el laboratorio. Una representación del núcleo como malla de simulación se presenta en la Figura 4-12.

Figura 4-12: Representación del núcleo como malla de simulación



Condiciones iniciales. En la simulación numérica no hay flujo por las fronteras interna y externa; el núcleo se toma como cerrado. El núcleo fue dividido en 40 bloques; las entradas y salidas de flujo, fueron tomadas en cuenta como fuentes y sumideros. Durante la inyección de fluidos al núcleo, el bloque 1 tiene una fuente y el bloque 40 tiene un sumidero.

Ajuste del modelo de depositación. Para la validación del modelo de depositación de asfaltenos presentado en la ecuación (3.23), se trabajó con datos obtenidos en pruebas de laboratorio realizadas en un núcleo sintético. Los datos utilizados para la simulación se presentan en la Tabla 4.21.

Tabla 4.21: Datos del núcleo en la simulación

Datos Núcleo			
Longitud [cm]	6.55	Longitud [ft]	0.214895
Diámetro [cm]	3.88	Radio [ft]	0.063648
Porosidad	0.1847	Área Transversal [ft^2]	0.012727
Volumen Poroso [cm^3]	14.3041	Lado Equivalente [ft]	0.112814
K absoluta [mD]	30	Número de bloques	40
Presión poro [psi]	1200	Gravedad API	30
Presión sobrecarga [psi]	2000	Gravedad específica	0.876161
Temperatura [°F]	135	Densidad aceite	54.698731
Temperatura [°C]	57.2	Longitud de las celdas [ft]	0.005372
Q [cm^3/min]	0.3	Densidad matriz [kg/m^3]	1562.39

El proceso de validación se compone de 4 etapas las cuales son: 1) etapa de inyección de la remediación, 2) etapa de remojo, 3) etapa de inyección de aceite y 4) etapa de inyección de agua. Los tiempos de simulación en cada etapa son presentados en la Tabla 4.22.

Tabla 4.22: Tiempos de simulación por etapa

No.	Etapa	Tiempo inicio (min)	Tiempo final (min)
1	Inyección de tratamiento	0.00	23.84
2	Remojo	23.84	743.84
3	Inyección de aceite	743.84	1220.64
4	Inyección de agua	1220.64	1697.45

Los resultados obtenidos en la simulación de las curvas de recobro antes y después de utilizar el tratamiento DXD, es comparado con los valores experimentales obtenidos en las pruebas de desplazamiento. Las curvas son presentadas en la Figura 4-13.

Con los datos de las pruebas de desplazamiento en núcleos, se ajustaron los valores de los parámetros del modelo de daño: alfa, beta y gamma (ver ecuación (3.23)) los cuales se presentan en la Tabla 4.23.

Figura 4-13: Recobro de aceite experimental y simulado antes y después del DXD

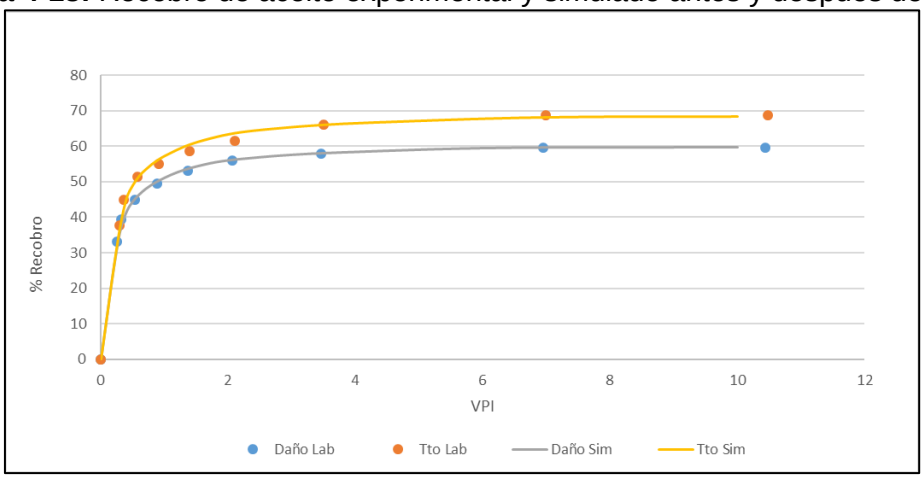


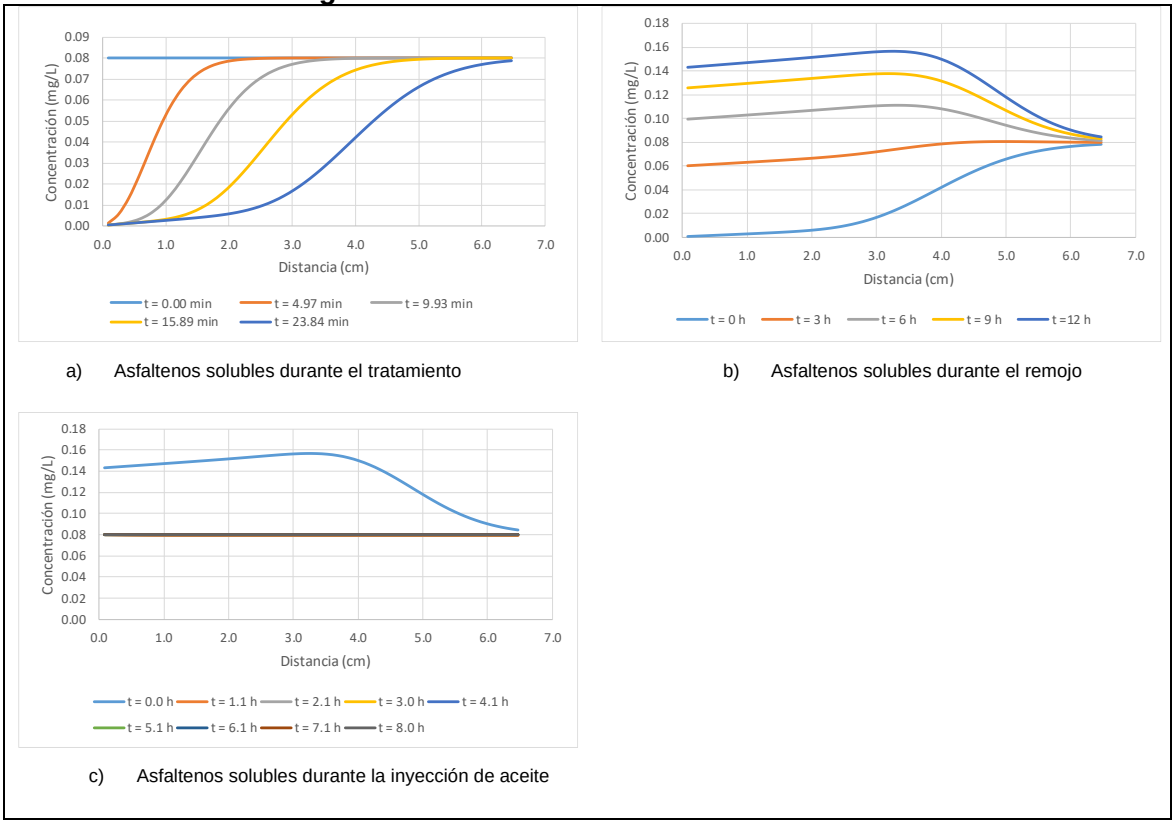
Tabla 4.23: Parámetros ajustados del modelo de daño de formación

PARÁMETRO	UNIDADES	VALOR
α	$1/s$	0.00011
β	$1/cm$	0.003
γ	$1/cm$	0.07

4.5.2 Simulación numérica a escala de núcleo

La simulación numérica, de las pruebas experimentales realizadas al núcleo, se realiza para tres (3) etapas las cuales son: a) la etapa de inyección de la remediación química, b) la etapa de remojo y c) la etapa de inyección de crudo. Para la simulación numérica se toma como punto de partida que el núcleo sintético está saturado por crudo y que tiene el daño inducido debido a la precipitación de los asfaltenos.

Figura 4-14: Asfaltenos disueltos en el crudo



a) Asfaltenos solubles durante el tratamiento

b) Asfaltenos solubles durante el remojo

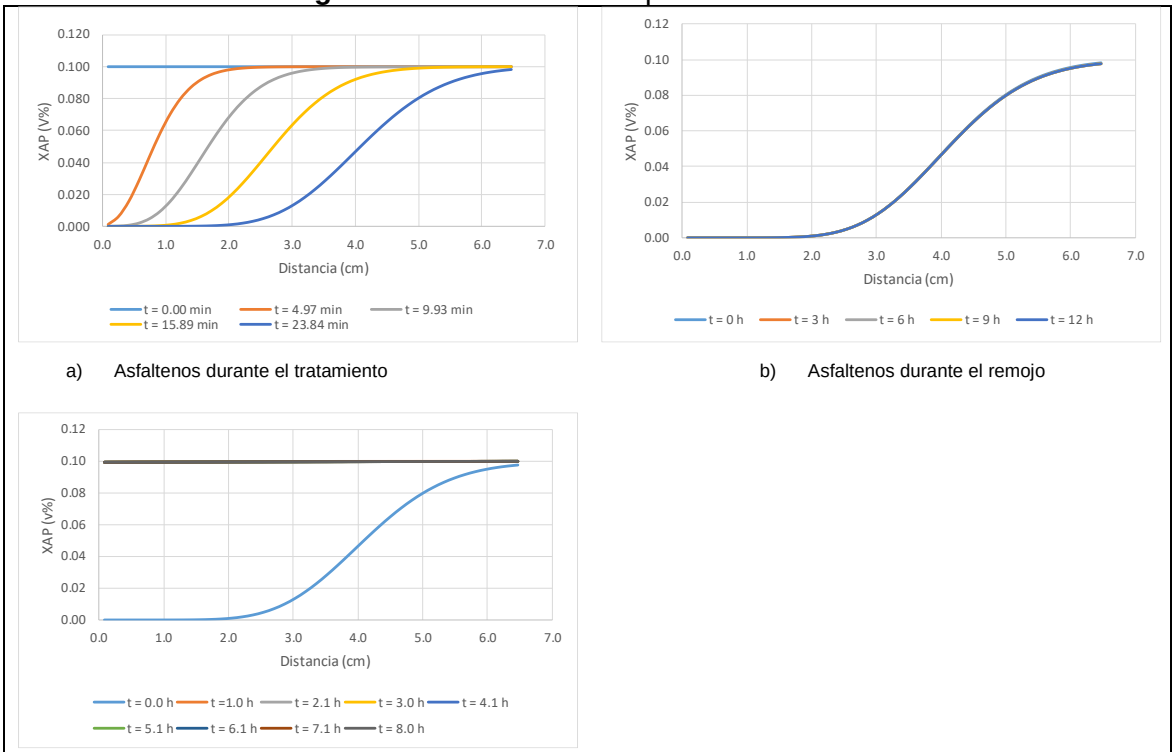
c) Asfaltenos solubles durante la inyección de aceite

En la Figura 4-14 se presenta el comportamiento de la concentración de los asfaltenos disueltos en el crudo durante las 3 etapas previamente expuestas. La Figura 4-14 a) muestra que, inicialmente la concentración de asfaltenos disueltos en el crudo es 0.08 mg/L. Luego, a medida que la remediación es inyectada y avanza a través del núcleo, el crudo va siendo desplazado por el tratamiento y las curvas muestran como la concentración de asfaltenos disminuye a medida que el crudo es desplazado en el tiempo. Cada curva representa la concentración de asfaltenos a través del núcleo en un tiempo específico.

Durante la etapa de remojo (ver Figura 4-14 b), se presenta un aumento de la concentración de asfaltenos disueltos en el crudo, debido a la transferencia de masa desde las fases precipitadas hacia la fase oleica, causada por el tratamiento que se van disolviendo los asfaltenos precipitados y depositados. Al finalizar la etapa de remojo, la cantidad de asfaltenos disueltos es mayor que los asfaltenos al inicio. Durante la etapa de inyección de aceite (ver Figura 4-14 c), la mezcla de crudo + tratamiento es desplazada por el aceite inyectado, hacia la salida del núcleo, y el espacio dejado va siendo

reemplazado por el crudo que tiene asfaltenos disueltos, volviendo a su valor inicial de 0.8 mg/L.

Figura 4-15: Asfaltenos dispersos en el crudo



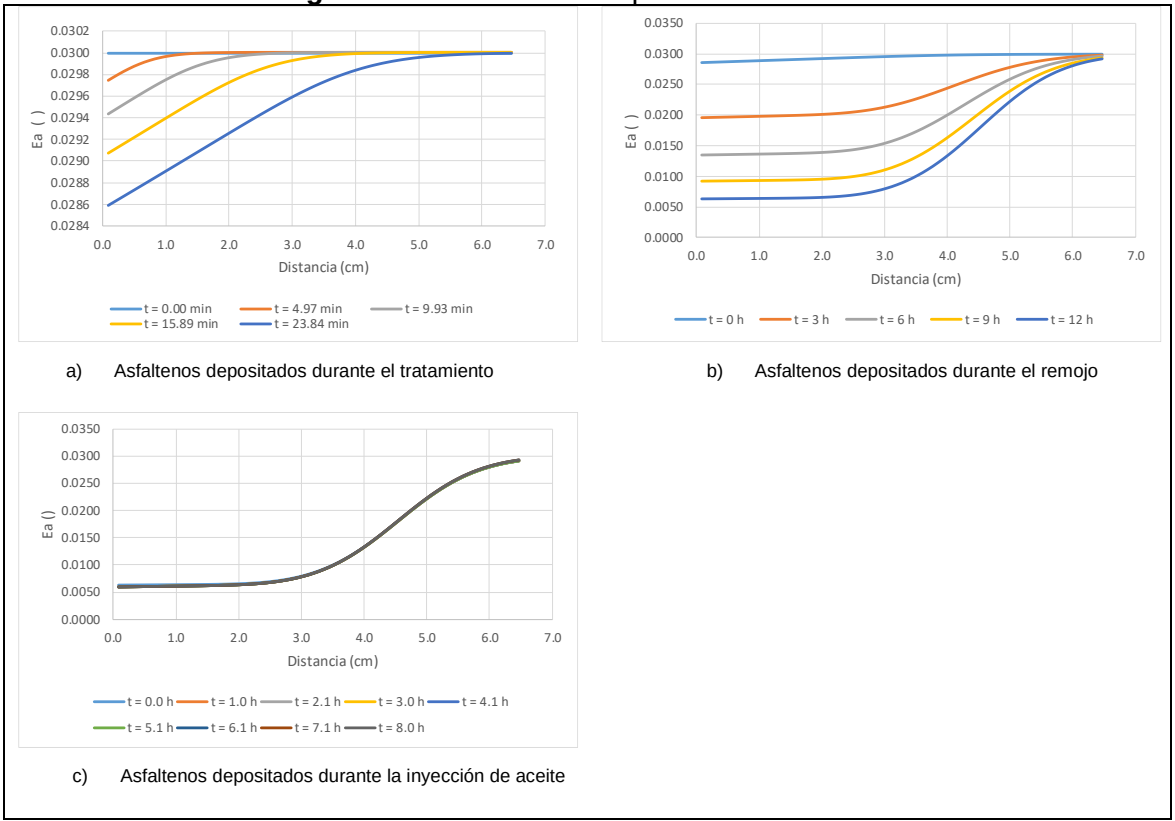
a) Asfaltenos durante el tratamiento

b) Asfaltenos durante el remojo

c) Asfaltenos durante la inyección de aceite

En la Figura 4-15 se presenta el comportamiento de la concentración de los asfaltenos que están dispersos en el crudo durante las tres etapas. En la la Figura 4-15 a) se presenta la concentración de asfaltenos dispersos en el crudo a lo largo de núcleo en diferentes momentos. Se parte de una concentración inicial de 1000 ppm (%V) y a medida que se va inyectando el tratamiento químico en el núcleo, de izquierda a derecha, la concentración de asfaltenos dispersos se desplaza con el aceite inicial del núcleo hacia la derecha, hasta alcanzar el tiempo de 23.84 minutos (ver curva azul derecha). La la Figura 4-15 b) muestra una sola curva lo cual implica que la concentración de asfaltenos dispersos en el aceite no cambia durante la etapa de remojo. Esta curva es la misma que quedó al final de la etapa de inyección. En la la Figura 4-15 c) se muestra como en el núcleo aumenta la cantidad de asfaltenos dispersos hasta su condición inicial de 1000 ppm (%) desde la primera hora de inyección.

Figura 4-16: Asfaltenos depositados en la roca



a) Asfaltenos depositados durante el tratamiento

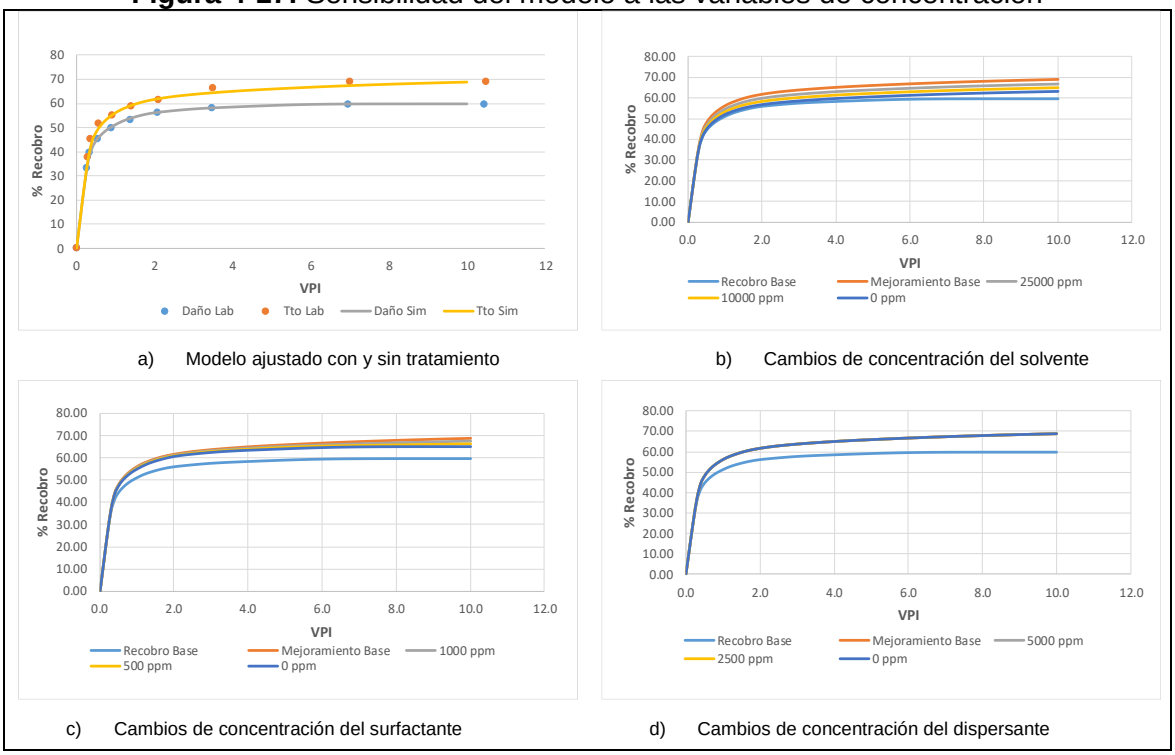
b) Asfaltenos depositados durante el remojo

c) Asfaltenos depositados durante la inyección de aceite

En la Figura 4-16 se presenta el comportamiento de la fracción del volumen poroso ocupado por los asfaltenos depositados en la matriz porosa durante las tres etapas. En la Figura 4-16 a) se puede apreciar como la concentración de asfaltenos inicia con una concentración de (0.03 g/g) y va disminuyendo a medida que el asfalteno depositado entra en contacto con el tratamiento químico. En la Figura 4-16 b) se puede observar que la concentración de asfaltenos sigue disminuyendo durante la etapa de remojo, hasta alcanzar una concentración mínima de 0.006 g/g. En la Figura 4-16 c) se presenta el comportamiento de la concentración de asfaltenos depositados en la matriz durante la inyección de aceite. La figura muestra que no hay cambios en la composición, que el tiempo de la etapa de inyección es muy corta para tener problemas de daño nuevos.

Análisis de sensibilidad. Para determinar el grado de sensibilidad del modelo propuesto se realizaron simulaciones a diferentes concentraciones de solvente, surfactante y dispersante, cambiando un solo parámetro en cada situación y comparando con la línea base.

Figura 4-17: Sensibilidad del modelo a las variables de concentración



a) Modelo ajustado con y sin tratamiento

b) Cambios de concentración del solvente

c) Cambios de concentración del surfactante

d) Cambios de concentración del dispersante

La Figura 4-17 a) presenta el % de recobro de aceite con daño inducido (curva gris) y después de aplicar la remediación (curva naranja). La curva naranja es tomada como línea base la cual tiene 50000 ppm de solvente, 10000 ppm de dispersante y 2000 ppm de surfactante.

La Figura 4-17 b) presenta el % de recobro de crudo cuando se cambia la contracción del solvente en el tratamiento para valores de 0 ppm, 10000 ppm y 25000 ppm. La concentración del dispersante y del surfactante son las mismas de la curva base.

En la Figura 4-17 c), se presentan las curvas de recobro a diferentes concentraciones de surfactante para valores de 0 ppm, 500 ppm y 1000 ppm. Las curvas son muy similares a la curva de mejoramiento base. El % de recobro de aceite con el tratamiento es casi el mismo para cualquier concentración de dispersante. Entonces, el efecto real del dispersante en este tratamiento no es significativo.

En la Figura 4-17 d), se presentan las curvas de recobro a diferentes concentraciones de 0 ppm, 2500 ppm y 5000 ppm de dispersante. Las curvas son muy similares a la curva de

mejoramiento base. El % de recobro de aceite con el tratamiento, es casi el mismo para cualquier concentración de dispersante. Entonces, el efecto real del dispersante en este tratamiento no es significativo.

De los tres agentes químicos el solvente es el que más tiene incidencia en la eficacia del tratamiento, seguido por el surfactante y dejando en el último lugar, al dispersante.

4.5.3 Simulación numérica a escala de pozo

Con el escalamiento a nivel de yacimiento se realizó una simulación numérica a escala de pozo. Los datos sobre los fluidos utilizados en la simulación del pozo son los mismos que los utilizados previamente en la simulación a escala de núcleo. La información del pozo y de formación en la región cercana al pozo, es presentada en la Tabla 4.24.

El delta de tiempo usado en la simulación numérica fue de 1 día y el tiempo total de la simulación fue de 1000 días. Con la simulación, se determinaron los valores de producción de los 3 fluidos: aceite, gas y agua; inicialmente sin estimulación para establecer la línea base y después, con estimulación (tratamiento) para determinar el cambio en el comportamiento de la producción.

Tabla 4.24: Características del pozo

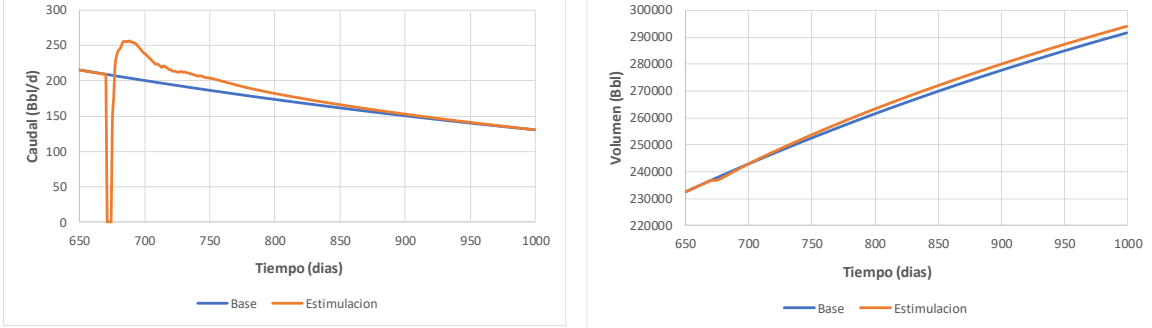
INFORMACIÓN DEL POZO	
Radio del pozo (ft)	0.3
Radio externo (ft)	1300
Espesor (ft)	150
K_{abs} (mD)	30
Porosidad	0.1847
Presión Inicial (psig)	1200
P_{wf} (psig)	350
S_{wi}	0.3
S_{gi}	0.3
S_{oi}	0.4

Condiciones iniciales. En la simulación numérica el pozo es cerrado en las caras de las fronteras interna y externa. El núcleo fue dividido en 100 bloques; las entradas y salidas de flujo, fueron tomadas en cuenta como fuentes y sumideros. Durante la producción, el

bloque 1 tiene un sumidero y el bloque 100 tiene una fuente. Durante la inyección la fuente y el sumidero se invierten.

En la Figura 4-18, en la Figura 4-19 y en la Figura 4-20 se presentan las gráficas de la producción instantánea (a) y la acumulada (b) de los 3 fluidos a condiciones de superficie. En las tres (3) figuras se presentan las líneas base (sin estimulación) y las curvas con la estimulación química, que muestran la producción de los tres fluidos a medida que pasa el tiempo.

Figura 4-18: Producción de aceite: antes, durante y después del tratamiento químico.

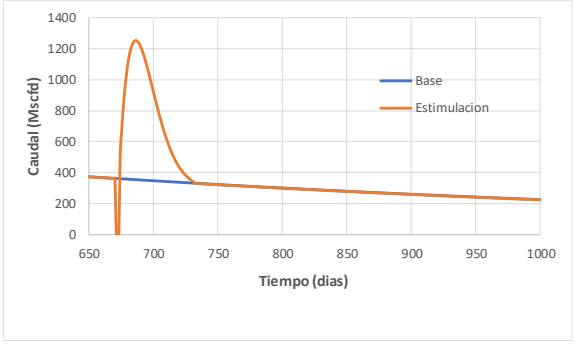


a) Producción de aceite b) Producción acumulada de aceite

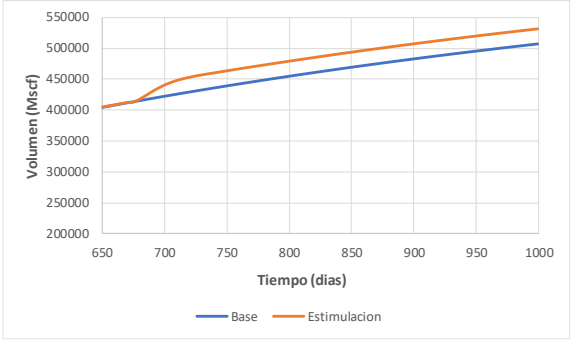
En la Figura 4-18 se presenta la producción de aceite para la ventana temporal de 650 a 1000 días. La línea base muestra la producción simulada sin tratamiento y la curva de estimulación muestra la producción simulada con tratamiento químico. La producción de aceite el día 670 fue de 208.72 Bbl/d. Se realizó la estimulación al pozo y comenzó a producir nuevamente alcanzando un pico máximo de 256.23 Bbl/d el día 688. Después de mil días, la producción de crudo sin estimulación (130.16 Bbl/d) y con estimulación (130.53 Bbl/d) son muy similares.

En la Figura 4-19 se muestran los resultados de la producción de gas en unidades de Mscfd. La producción de gas el día 670 es de 363.16 Mscfd. Durante la intervención de la estimulación se deja de producir y solo hasta el día 674 se reanuda la producción con 508.80 Mscfd, alcanzando un tope máximo de producción de 1251.06 Mscfd, el día 686.

Figura 4-19: Producción de gas: antes, durante y después del tratamiento químico.



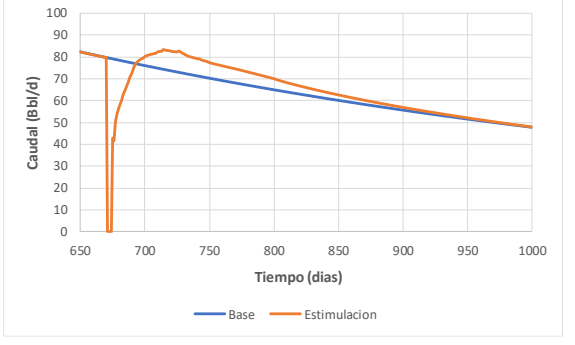
a) Producción de gas



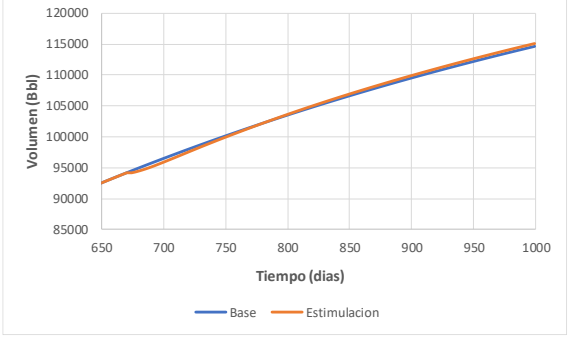
b) Producción acumulada de gas

En la Figura 4-20 se presenta el comportamiento de la producción de agua en el pozo para el periodo de tiempo comprendido entre 600 y 1000 días. La producción de agua el día 670 es de 79.51 Bbl/d. después del trabajo de estimulación la producción de agua alcanza una producción máxima de 82.63 Bbl/d el día 726.

Figura 4-20: Producción de agua: antes, durante y después del tratamiento químico.



a) Producción de agua



b) Producción acumulada de agua

En la Tabla 4.25 se presentan los valores de los volúmenes acumulados producidos para los 1000 días de la simulación de cada una de las fases. Se aprecia un incremento en la producción de todas fases, confirmando que con el tratamiento químico se he mejorado la permeabilidad de la roca al permitir aumentar los volúmenes acumulados de fluidos producidos.

Tabla 4.25: Volumen acumulado de fluidos producidos

Volumen @ S.C	Base	Estimulación	Incremental
V_g (Mscf)	618087	641466	23379
V_o (Bbl)	291632	294150	2518
V_w (Bbl)	114702	115172	470

5. Conclusiones y recomendaciones

5.1. Conclusiones

Después de realizar búsquedas en bases de datos se llegó a la conclusión que no hay modelos matemáticos de disolución desarrollados a partir de solventes aromáticos con asfaltenos, por tal razón se utilizaron modelos empleados en las ciencias médicas.

En las pruebas con solventes del bloque B1, los asfaltenos depositados (AC) muestran mayor afinidad con los solventes puros xileno y tolueno. Cuando se mezclaron solventes, no se evidenció sinergias entre ellos, sino que por el contrario disminuyó la capacidad solvente del mejor de la mezcla.

De las pruebas de disolución con los químicos del bloque B2 se observa que el que mejor disuelve asfaltenos es el tolueno. Cuando se mezcla el tolueno solo con el DBSA o el Hyflo IV, disminuye su capacidad solvente. Tampoco se evidenció una sinergia positiva entre ellos. Se aprecia una pequeña sinergia entre el DBSA y el HYFLO cuando son mezclados con tolueno. El solvente mutual aumenta la capacidad de disolución de los solventes. La capacidad de disolver asfaltenos es mayor que la del xileno puro.

El tamaño de las partículas de los asfaltenos juega un papel importante en la velocidad de la disolución. Las partículas más pequeñas se disuelven más rápido que las partículas grandes.

En todas las pruebas de disolución con los diferentes tratamientos, se alcanzó a disolver el 90% de los asfaltenos a las 5 primeras horas. Las velocidades de disolución están relacionadas con los parámetros de solubilidad tanto del asfalteno como del tratamiento.

Cuanto más parecidos son los parámetros de solubilidad del solvente y del asfalteno, mayor es la rapidez de la disolución.

Los modelos de disolución de orden 1, mostrados en la sección 3.1, se ajustan muy bien a los datos experimentales solamente en algunos en algunos casos. El modelo de doble exponencial presenta mejores resultados de ajuste en todas las disoluciones realizadas. El modelo de doble exponencial es coherente con la forma de las gráficas de los perfiles de disolución, ya que hay dos fenómenos que gobiernan el proceso; la disolución y la difusión molecular.

La duración de la estimulación de pozos petroleros con daño de formación por asfaltenos no debe ser mayor a 1 día. No se justifica ya que en las pruebas estáticas se disolvió el 90 en las 5 primeras horas. Durante la inyección de los tratamientos, las cinéticas son mayores que en las pruebas estáticas, por lo tanto, el tiempo es menor.

El modelo fenomenológico desarrollado tiene en cuenta las interacciones entre solventes, surfactante y dispersante presentes en un tratamiento usado como remediación química. Dada la dificultad para obtener datos experimentales de solventes dispersantes y surfactantes en las mismas condiciones y con los mismos núcleos, solo se pudo validar parcialmente el fenómeno de disolución de las mezclas.

La herramienta computacional desarrollada, presenta buena funcionalidad en la simulación, arrojando datos coherentes que permiten predecir el comportamiento de los fluidos en el pozo cuando se realiza una estimulación con tratamientos químicos.

5.2. Recomendaciones

La cantidad de asfaltenos depositados en la matriz porosa en un tiempo determinado se desconoce. Lo que normalmente se hace es asumir que el volumen poroso cercano a la cara del pozo ocupado por los asfaltenos depositados. Para una mejor comprensión es necesario hacer estudios para determinar la cantidad y distribución de los asfaltenos depositados en los poros. Para ello se requiere el monitoreo permanente de análisis SARA para hacer balances de asfaltenos en el yacimiento durante su vida productiva.

El modelo numérico desarrollado mostró tener buena funcionalidad, pero para realizar simulaciones más reales de un pozo en campo, se requieren hacer pruebas de laboratorio que permitan obtener los parámetros requeridos para alimentar el simulador.

En la herramienta de simulación se asume que en la inyección de los fluidos se presenta desplazamiento tipo pistón. Sería recomendable para futuros estudios tener en cuenta el grado de miscibilidad entre los fluidos inyectados con los que está en el núcleo para tener un efecto más real y, por lo tanto, una herramienta que sirva para hacer mejores simulaciones y predicciones.

A. Anexo: Crudo equivalente

Los valores de las propiedades de las sustancias puras fueron obtenidos de la literatura

SUSTANCIA	M_i	$\tilde{v}$	$\delta_{dispersion}$	δ_{polar}	$\delta_{hidrogeno}$	δ_{Hansen}
	(g/mol)	cm^3/mol	$MPa^{0.5}$			
Heptano (A)	100.21	147.4	15.3	0.0	0.0	15.30
Tolueno (B)	92.14	106.8	18.0	1.4	2.0	18.16

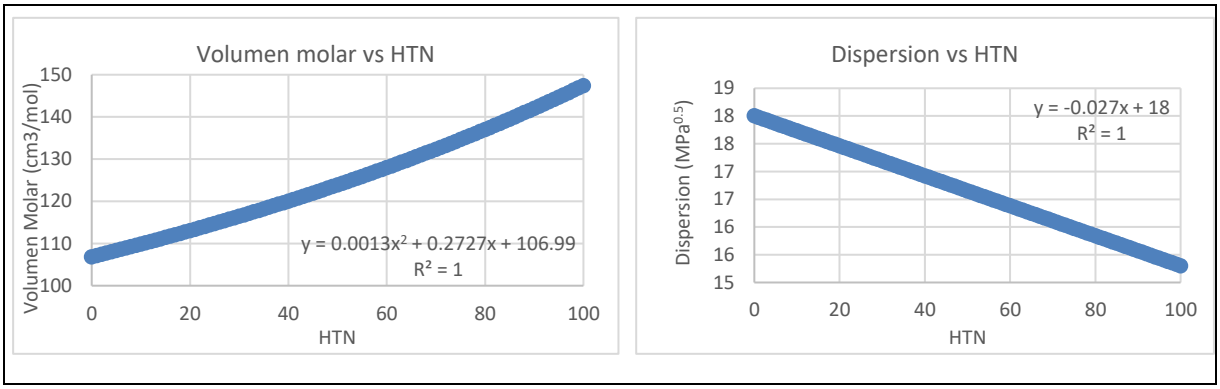
Para los cálculos de los parámetros de solubilidad de la mezcla se utilizó la regla de mezclas volumétricas[118] y para el volumen molar, la regla de mezclas molares[9] (ver ecuaciones (2.2) y (2.3)). Los valores del volumen molar y los parámetros de solubilidad de Hansen fueron calculados para cada una de las mezclas mostradas en la tabla de abajo.

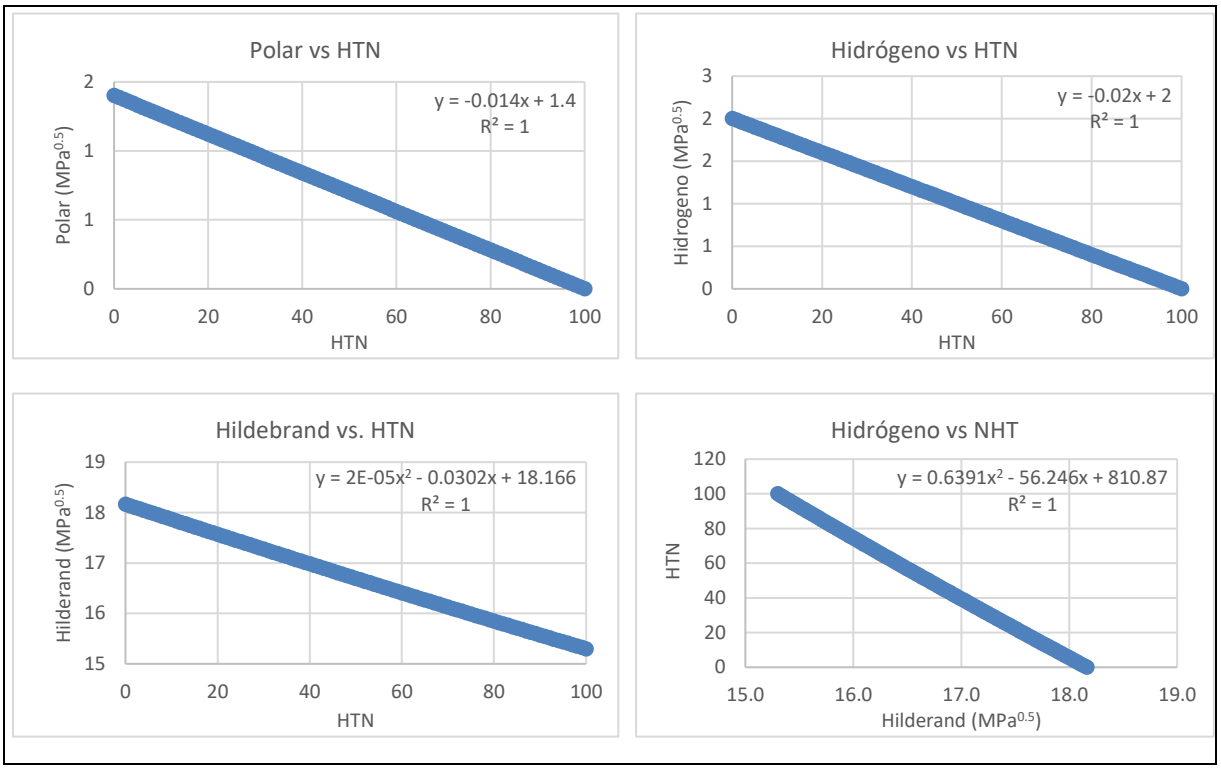
% Volumen		$\tilde{v}$	$\delta_{dispersion}$	δ_{polar}	$\delta_{hidrogeno}$	δ_{Hansen}
Heptano	Tolueno	cm^3/mol	$MPa^{0.5}$			
0	100	106.80	18.00	1.40	2.00	18.16
1	99	107.09	17.97	1.39	1.98	18.13
2	98	107.39	17.95	1.37	1.96	18.10
3	97	107.69	17.92	1.36	1.94	18.07
4	96	107.99	17.89	1.34	1.92	18.04
5	95	108.29	17.87	1.33	1.90	18.01
6	94	108.59	17.84	1.32	1.88	17.99
7	93	108.90	17.81	1.30	1.86	17.96
8	92	109.21	17.78	1.29	1.84	17.93
9	91	109.51	17.76	1.27	1.82	17.90
10	90	109.83	17.73	1.26	1.80	17.87
11	89	110.14	17.70	1.25	1.78	17.84
12	88	110.45	17.68	1.23	1.76	17.81
13	87	110.77	17.65	1.22	1.74	17.78
14	86	111.08	17.62	1.20	1.72	17.75
15	85	111.40	17.60	1.19	1.70	17.72
16	84	111.72	17.57	1.18	1.68	17.69
17	83	112.05	17.54	1.16	1.66	17.66
18	82	112.37	17.51	1.15	1.64	17.63
19	81	112.70	17.49	1.13	1.62	17.60
20	80	113.03	17.46	1.12	1.60	17.57

% Volumen		$\tilde{v}$	$\delta_{dispersion}$	δ_{polar}	$\delta_{hidrogeno}$	δ_{Hansen}
Heptano	Tolueno	cm^3/mol	$MPa^{0.5}$			
21	79	113.36	17.43	1.11	1.58	17.54
22	78	113.69	17.41	1.09	1.56	17.51
23	77	114.02	17.38	1.08	1.54	17.48
24	76	114.36	17.35	1.06	1.52	17.45
25	75	114.70	17.33	1.05	1.50	17.42
26	74	115.04	17.30	1.04	1.48	17.39
27	73	115.38	17.27	1.02	1.46	17.36
28	72	115.73	17.24	1.01	1.44	17.33
29	71	116.07	17.22	0.99	1.42	17.30
30	70	116.42	17.19	0.98	1.40	17.27
31	69	116.77	17.16	0.97	1.38	17.25
32	68	117.12	17.14	0.95	1.36	17.22
33	67	117.48	17.11	0.94	1.34	17.19
34	66	117.84	17.08	0.92	1.32	17.16
35	65	118.19	17.06	0.91	1.30	17.13
36	64	118.56	17.03	0.90	1.28	17.10
37	63	118.92	17.00	0.88	1.26	17.07
38	62	119.29	16.97	0.87	1.24	17.04
39	61	119.65	16.95	0.85	1.22	17.01
40	60	120.02	16.92	0.84	1.20	16.98
41	59	120.40	16.89	0.83	1.18	16.95
42	58	120.77	16.87	0.81	1.16	16.93
43	57	121.15	16.84	0.80	1.14	16.90
44	56	121.53	16.81	0.78	1.12	16.87
45	55	121.91	16.79	0.77	1.10	16.84
46	54	122.30	16.76	0.76	1.08	16.81
47	53	122.68	16.73	0.74	1.06	16.78
48	52	123.07	16.70	0.73	1.04	16.75
49	51	123.46	16.68	0.71	1.02	16.72
50	50	123.86	16.65	0.70	1.00	16.69
51	49	124.25	16.62	0.69	0.98	16.67
52	48	124.65	16.60	0.67	0.96	16.64
53	47	125.06	16.57	0.66	0.94	16.61
54	46	125.46	16.54	0.64	0.92	16.58
55	45	125.87	16.52	0.63	0.90	16.55
56	44	126.28	16.49	0.62	0.88	16.52
57	43	126.69	16.46	0.60	0.86	16.49
58	42	127.11	16.43	0.59	0.84	16.47
59	41	127.52	16.41	0.57	0.82	16.44
60	40	127.94	16.38	0.56	0.80	16.41
61	39	128.37	16.35	0.55	0.78	16.38
62	38	128.79	16.33	0.53	0.76	16.35
63	37	129.22	16.30	0.52	0.74	16.32
64	36	129.66	16.27	0.50	0.72	16.30
65	35	130.09	16.25	0.49	0.70	16.27
66	34	130.53	16.22	0.48	0.68	16.24
67	33	130.97	16.19	0.46	0.66	16.21
68	32	131.41	16.16	0.45	0.64	16.18
69	31	131.86	16.14	0.43	0.62	16.15
70	30	132.31	16.11	0.42	0.60	16.13
71	29	132.76	16.08	0.41	0.58	16.10
72	28	133.22	16.06	0.39	0.56	16.07

% Volumen		$\tilde{v}$	$\delta_{dispersion}$	δ_{polar}	$\delta_{hidrogeno}$	δ_{Hansen}
Heptano	Tolueno	cm^3/mol	$MPa^{0.5}$			
73	27	133.68	16.03	0.38	0.54	16.04
74	26	134.14	16.00	0.36	0.52	16.01
75	25	134.61	15.98	0.35	0.50	15.99
76	24	135.08	15.95	0.34	0.48	15.96
77	23	135.55	15.92	0.32	0.46	15.93
78	22	136.02	15.89	0.31	0.44	15.90
79	21	136.50	15.87	0.29	0.42	15.88
80	20	136.99	15.84	0.28	0.40	15.85
81	19	137.47	15.81	0.27	0.38	15.82
82	18	137.96	15.79	0.25	0.36	15.79
83	17	138.45	15.76	0.24	0.34	15.76
84	16	138.95	15.73	0.22	0.32	15.74
85	15	139.45	15.71	0.21	0.30	15.71
86	14	139.95	15.68	0.20	0.28	15.68
87	13	140.46	15.65	0.18	0.26	15.65
88	12	140.97	15.62	0.17	0.24	15.63
89	11	141.48	15.60	0.15	0.22	15.60
90	10	142.00	15.57	0.14	0.20	15.57
91	9	142.52	15.54	0.13	0.18	15.54
92	8	143.05	15.52	0.11	0.16	15.52
93	7	143.58	15.49	0.10	0.14	15.49
94	6	144.11	15.46	0.08	0.12	15.46
95	5	144.65	15.44	0.07	0.10	15.44
96	4	145.19	15.41	0.06	0.08	15.41
97	3	145.74	15.38	0.04	0.06	15.38
98	2	146.29	15.35	0.03	0.04	15.35
99	1	146.84	15.33	0.01	0.02	15.33
100	0	147.40	15.30	0.00	0.00	15.30

Las gráficas de las ecuaciones




Polar vs HTN
y = -0.014x + 1.4
R² = 1
Polar (MPa^0.5)
HTN
Hidrógeno vs HTN
y = -0.02x + 2
R² = 1
Hidrogeno (MPa^0.5)
HTN
Hildebrand vs. HTN
y = 2E-05x² - 0.0302x + 18.166
R² = 1
Hilderand (MPa^0.5)
HTN
Hidrógeno vs NHT
y = 0.6391x² - 56.246x + 810.87
R² = 1
HTN
Hilderand (MPa^0.5)

Bibliografía

1. Pasquevich DM. *La Creciente Demanda Mundial de Energia Frente a Los Riesgos Ambientales.Pdf*.; 2016. http://www.cab.cnea.gov.ar/ieds/images/extras/medios/2011/aapc_la_creciente_demanda_energ_frente_riesgos_amb.pdf.
2. Rodríguez Hernández A, Herrera B, Subdirectora De Hidrocarburos J, et al. *PLAN ENERGETICO NACIONAL COLOMBIA: IDEARIO ENERGÉTICO 2050 REPÚBLICA DE COLOMBIA Ministerio de Minas y Energía Tomás González Estrada, Ministro UNIDAD DE PLANEACIÓN MINERO ENERGÉTICA Ángela Inés Cadena Monroy Directora General Secretario General COLABORAD*.
3. Combustibles fósiles: colombia le seguirá apostando a estos. https://sostenibilidad.semana.com/medio-ambiente/articulo/combustibles-fosiles-colombia-le-seguira-apostando-a-estos/35666.
4. Civan F. *Reservoir Formation Damage.* Second. Gulf Professional Publishing; 2007.
5. Hill DG, Liétard OM, Piot BM, Dowell S, King GE, Amoco BP. *Formation Damage: Origin, Diagnosis and Treatment Strategy*.; 2000.
6. Leontaritis KJ, Amaefule JO, Charles RE. A Systematic Approach for the Prevention and Treatment of Formation Damage Caused by Asphaltene Deposition. *SPE Prod Facil*. 1994;9(03):157-164. doi:10.2118/23810-PA
7. Darabi H, Sepehrnoori K. Modeling and Simulation of Near-Wellbore Asphaltene Remediation Using Asphaltene Dispersants. In: *SPE Reservoir Simulation Symposium*. Society of Petroleum Engineers; 2015. doi:10.2118/173284-MS
8. Zekri AY, Shedid SA. The effect of fracture characteristics on reduction of permeability by asphaltene precipitation in carbonate formation. *J Pet Sci Eng*. 2004;42(2-4):171-182. doi:10.1016/j.petrol.2003.12.009
9. Hirschberg A. Influence of Temperature and Pressure on Asphaltene Floculation. 1984.

10. Neves GBM, de Sousa M dos A, Travalloni-Louvisse AM, Lucas EF, Gonz´lez G. CHARACTERIZATION OF ASPHALTENE PARTICLES BY LIGHT SCATTERING AND ELECTROPHORESIS. *Pet Sci Technol*. 2001;19(1-2):35-43. doi:10.1081/LFT-100001225
11. Ali Mansoori G. Modeling of asphaltene and other heavy organic depositions. *J Pet Sci Eng*. 1997;17(1-2):101-111. doi:10.1016/S0920-4105(96)00059-9
12. Yarranton H. Asphaltene Deposition. In: *Canadian International Petroleum Conference*. Petroleum Society of Canada; 2000. doi:10.2118/2000-099-EA
13. Amroun H, Tiab D. Alteration of Reservoir Wettability Due to Asphaltene Deposition in Rhourd-Nouss Sud Est Field, Algeria. In: *SPE Rocky Mountain Petroleum Technology Conference*. Society of Petroleum Engineers; 2001. doi:10.2118/71060-MS
14. Goual L, Firoozabadi A. Measuring asphaltenes and resins, and dipole moment in petroleum fluids. *AIChE J*. 2002;48(11):2646-2663. doi:10.1002/aic.690481124
15. Goual L, Firoozabadi A. Effect of resins and DBSA on asphaltene precipitation from petroleum fluids. *AIChE J*. 2004;50(2):470-479. doi:10.1002/aic.10041
16. Anisimov MA, Ganeeva YM, Gorodetskii EE, et al. Effects of Resins on Aggregation and Stability of Asphaltenes. *Energy & Fuels*. 2014;28(10):6200-6209. doi:10.1021/ef501145a
17. Abedini A, Ashoori S, Torabi F. Reversibility of asphaltene precipitation in porous and non-porous media. *Fluid Phase Equilib*. 2011;308(1-2):129-134. doi:10.1016/j.fluid.2011.06.024
18. Ju B, Luan Z, Wu Z, Lu G. A Study of Removal of Organic Formation Damage by Experiments and Modeling Approaches. In: *Proceedings of SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition*. Society of Petroleum Engineers; 2001. doi:10.2523/68752-MS
19. Delgado JG. CUADERNO FIRP S369-A . Modulo de enseñanza en fenomenos interfaciales. 2006;1.
20. Akbarzadeh K, Hammami A, Kharrat A, et al. Los asfaltenos: Problemáticos pero ricos en potencial. *Oilf Rev*. 2007:24-47. http://www.water.slb.com/~/media/Files/resources/oilfield_review/spanish07/aut07/p22_43.pdf. Accessed October 23, 2014.

21. Alapati RR, Joshi N. New Test Method for Field Evaluation of Asphaltene Deposition. In: *Offshore Technology Conference*. Offshore Technology Conference; 2013. doi:10.4043/24168-MS
22. Schneider MH, Andrews AB, Mitra-Kirtley S, Mullins OC. Asphaltene molecular size by fluorescence correlation spectroscopy. *Energy and Fuels*. 2007;21(5):2875-2882. doi:10.1021/ef700216r
23. Mullins OC, Sabbah H, Eyssautier J, et al. Advances in Asphaltene Science and the Yen–Mullins Model. *Energy & Fuels*. 2012;26(7):3986-4003. doi:10.1021/ef300185p
24. Mullins OC, Sabbah H, Eyssautier J, et al. Advances in Asphaltene Science and the Yen–Mullins Model. *Energy & Fuels*. 2012;26(7):3986-4003. doi:10.1021/ef300185p
25. Kraiwattanawong K, Fogler HS, Gharfeh SG, Singh P, Thomason WH, Chavadej S. Effect of Asphaltene Dispersants on Aggregate Size Distribution and Growth. *Energy & Fuels*. 2009;23(3):1575-1582. doi:10.1021/ef800706c
26. Groffe P, Volle JL, Ziada A. Application of chemicals in prevention and treatment of asphaltene precipitation in crude oils. doi:10.2118/30128-MS
27. Pacheco-Sanchez JH, Mansoori GA. In situ remediation of heavy organic deposits using aromatic solvents. In: *Proceedings - SPE Annual Western Regional Meeting*. Soc Pet Eng (SPE); 1998. http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0031651352&partnerID=tZOtx3y1.
28. Al-Ghazi AS, Lawson J. Asphaltene cleanout using VibraBlaster tool. In: *Society of Petroleum Engineers - SPE Saudi Arabia Section Technical Symposium 2007*. ; 2007. doi:10.2523/110972-ms
29. Bachmann RT, Johnson AC, Edyvean RGJ. Biotechnology in the petroleum industry: An overview. *Int Biodeterior Biodegradation*. 2014;86:225-237. doi:10.1016/j.ibiod.2013.09.011
30. Wu GZ, Coulon F, Yang YW, Li H, Sui H. Combining Solvent Extraction and Bioremediation for Removing Weathered Petroleum from Contaminated Soil. *Pedosphere*. 2013;23(4):455-463. doi:10.1016/S1002-0160(13)60038-7
31. Betancur S. Desarrollo de nanopartículas basadas en sílice para la inhibición de la precipitación/depositación de asfaltenos. 2015.
32. Zabala R, Mora E, Cespedes C, et al. Application and Evaluation of a NanoFluid Containing NanoParticles for Asphaltenes Inhibition in Well CPSXL4. *Offshore*

Technol Conf Bras. 2013:14. doi:10.4043/24310-MS

33. Benjumea PN, Isaza CN. *Remediación Del Daño de Formación Por Depositación de Asfaltenos*. Medellín; 2015.
34. Trbovich MG, King GE. Asphaltene Deposit Removal: Long-Lasting Treatment With a Co-Solvent. In: *Proceedings of SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*. Vol i. Society of Petroleum Engineers; 1991. doi:10.2523/21038-MS
35. Kuang J, Yarbrough J, Enayat S, Edward N, Wang J, Vargas FM. Evaluation of solvents for in-situ asphaltene deposition remediation. *Fuel*. 2019;241(October 2018):1076-1084. doi:10.1016/j.fuel.2018.12.080
36. Ogolo NA, Olafuyi OA, Onyekonwu MO. Enhanced Oil Recovery Using Nanoparticles. In: *SPE Saudi Arabia Section Technical Symposium and Exhibition*. Society of Petroleum Engineers; 2012:9. doi:10.2118/160847-MS
37. Hashmi SM, Firoozabadi A. Asphaltene Deposition in Metal Pipes : Efficient Inhibition and Removal by Different Surfactants. *SPE J*. 2013. doi:10.2118/166404-MS
38. Rittner, D., & Bailey RA. *Encyclopedia of Chemistry*.; 2005.
39. Reichardt C. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*. Third, Upd. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2003.
40. Hildebrand JH. A History of Solution Theory.
41. Belmares M, Blanco M, Goddard WA, et al. Hildebrand and hansen solubility parameters from molecular dynamics with applications to electronic nose polymer sensors. *J Comput Chem*. 2004;25(15):1814-1826. doi:10.1002/jcc.20098
42. Holmberg K, ed. *Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry*. JOHN WILEY & SONS ,LTD; 2002.
43. Rogel E. Effect of inhibitors on asphaltene aggregation: A theoretical framework. *Energy and Fuels*. 2011;25(2):472-481. doi:10.1021/ef100912b
44. Al-Sahhaf T a., Fahim M a., Elkilani AS. Retardation of asphaltene precipitation by addition of toluene, resins, deasphalted oil and surfactants. *Fluid Phase Equilib*. 2002;194-197:1045-1057. doi:10.1016/S0378-3812(01)00702-6
45. Samuelson ML. Alternatives to Aromatics for Solvency of Organic Deposits. 1992. doi:10.2118/23816-MS
46. Becker HL, Thomas DC, Doddridge WR, McDougall DB. Asphaltene Deposition

Control Using Chemical Control Agents. doi:10.2118/92-70

47. Jamaluddin AKM, Nazarko TW, Sills S, Fuhr BJ. Deasphalted oil: A natural asphaltene solvent. *SPE Prod Facil*. 1996;11(3).
48. Minssieux L. Removal of Asphalt Deposits by Cosolvent Squeeze: Mechanisms and Screening. doi:10.2118/39447-MS
49. Newberry ME, Barker KM. Organic Formation Damage Control and Remediation. *SPE Int Symp Form Damage Control*. 2013. doi:10.2118/58723-MS
50. Dong L, Xie H, Zhang F. Chemical Control Techniques for the Paraffin and Asphaltene Deposition. doi:10.2118/65380-MS
51. Ju B, Luan Z, Wu Z, Lu G. A Study of Removal of Organic Formation Damage by Experiments and Modeling Approaches. doi:10.2118/68752-MS
52. Alkafeef SF, Al-Medhadi F, AL-Shammari AD. Asphaltene Remedial Technology Using Advanced Deasphalted Oil. doi:10.2118/81570-MS
53. Sanada A, Miyagawa Y. A Case Study of a Successful Chemical Treatment to Mitigate Asphaltene Precipitation and Deposition in Light Crude Oil Field. doi:10.2118/101102-MS
54. Frost KA, Daussin RD, Van Domelen MS. New, Highly Effective Asphaltene Removal System with Favorable HSE Characteristics. doi:10.2118/112420-MS
55. Lightford SC, Pitoni E, Mauri L, Armesi F. Development and Field Use of a Novel Solvent Water Emulsion for the Removal of Asphaltene Deposits in Fractured Carbonate Formations. doi:10.2118/101022-MS
56. Fattah Ahmed WA, Nasr-El-Din HA. Acid Emulsified in Xylene: A Cost-Effective Treatment To Remove Asphalting Deposition and Enhance Well productivity. doi:10.2118/117251-MS
57. Abdallah D, Bazuhair MK, Zwolle S, Grutters M, Ramanathan K, Stankiewicz A. Asphaltene Studies in on-shore Abu Dhabi Oil fields, PART III: Optimization of Field Chemicals for Remediation and Inhibition of Asphaltene Deposition. 2010. doi:10.2118/138040-MS
58. Oseghale CI, Ebhodaghe FO. Asphaltene Deposition and Remediation in Crude Oil Production: Solubility Technique. *J Eng Appl Sci*. 2011;6(4):258-261.
59. Pereira JC, Delgado-Linares J, Briones A, Guevara M, Scorzza C, Salager J-L. The effect of solvent nature and dispersant performance on asphaltene precipitation from

diluted solutions of instable crude oil. *Pet Sci Technol*. 2011;29(23):2432-2440.

60. Telang M, Al-Matrook MF, Oskui GR, et al. Continuous Solvent Flush Approach for Asphaltene Precipitation in a Kuwaiti Reservoir: PhaseI-An Experimental Solvent Screening. doi:10.2118/163316-MS
61. Salgaonkar L, Danait A. Environmentally Acceptable Emulsion System: An Effective Approach for Removal of Asphaltene Deposits. 2012. doi:10.2118/160877-MS
62. Chen C, Guo J, An N, Pan Y, Li Y, Jiang Q. Study of asphaltene dispersion and removal for high-asphaltene oil wells. *Pet Sci*. 2012;9(4):551-557. doi:10.1007/s12182-012-0242-5
63. Restrepo A, Ocampo A, Lopera Castro SH, Diaz MP, Clavijo J, Marin J. GaStim Concept - A Novel Technique for Well Stimulation. Part I: Understanding the Physics. doi:10.2118/152309-MS
64. Misra S, Abdallah D, Nuimi S. Successful Asphaltene Cleanout Field Trial in on-shore Abu Dhabi Oil Fields. 2013. doi:10.2118/164175-MS
65. Al-Taq AA, Zeid SMA, Al-Haji HH, Saleem JA. Removal of Organic Deposits from Oil Producing Wells in a Sandstone Reservoir: A Lab Study and a Case History. doi:10.2118/164410-MS
66. Murtaza S, Al-Ruwaily AA, Taqi AA, et al. Wellbore Asphaltene Cleanout Using a new Solvent Formulation in a Horizontal Openhole oil Producer in Carbonate Reservoir of North Ghawar Field -Scripting a Success Story. doi:10.2118/164434-MS
67. Alian SS, Singh K, Saidu Mohamed A, Ismail MZ, Anwar ML. Organic Deposition: From Detection and Laboratory Analysis to Treatment and Removal. doi:10.2118/165912-MS
68. Zabala Romero RD, Acuna HM, Cortés FB, et al. Application and Evaluation of a NanoFluid Containing NanoParticles for Asphaltenes Inhibition in Well CPSXL4. doi:10.4043/24310-MS
69. Restrepo A, Ocampo A, Lopera S, et al. GaStim Concept - A Novel Technique for Well Stimulation. Part II: From Laboratory to Field Pilot Testing. doi:10.2118/168133-MS
70. Moreno-Arciniegas L, Babadagli T. Optimal Application Conditions of Solvent Injection Into Oil Sands To Minimize the Effect of Asphaltene Deposition: An

Experimental Investigation. doi:10.2118/165531-PA

71. Chang R. *Chemistry*. 10th ed.; 2010.
72. Mitchell DL, Speight JG. The solubility of asphaltenes in hydrocarbon solvents. *Fuel*. 1973;52(2):149-152. doi:10.1016/0016-2361(73)90040-9
73. Hong E, Watkinson P. A study of asphaltene solubility and precipitation. *Fuel*. 2004;83(14-15 SPEC. ISS.):1881-1887. doi:10.1016/j.fuel.2003.09.026
74. Wang T, Zhang C, Zhao R, Zhu C, Yang C, Liu C. Solvent extraction of bitumen from oil sands. *Energy and Fuels*. 2014;28(4):2297-2304. doi:10.1021/ef402101s
75. Sato T, Araki S, Morimoto M, Tanaka R, Yamamoto H. Comparison of Hansen Solubility Parameter of Asphaltenes Extracted from Bitumen Produced in Different Geographical Regions. *Energy & Fuels*. 2014;28(2):891-897. doi:10.1021/ef402065j
76. Painter PC, Veytsman B, Youtcheff J. Guide to asphaltene solubility. *Energy and Fuels*. 2015;29(5):2951-2961. doi:10.1021/ef502918t
77. Prausnitz JM, Linchtenthaler RN, Gomes De Azevedo E. *Termodinámica Molecular de Los Equilibrios de Fases*. Prentice-Hall; 2000. doi:10.1002/cjce.5450780222
78. Barton AFM. Solubility parameters. *Chem Rev*. 1975;75:731-753. doi:10.1021/cr60298a003
79. Flory PJ. Themodynamics of high polymer solutions. *J Chem Phys*. 1942. doi:10.1063/1.1723621
80. Wypych G. *Handbook of Solvents*. (Wypych G, ed.). Toronto-New york: ChemTec; 2001. https://www.google.com.co/search?tbm=bks&q=ISBN+1-895198-24-0.
81. Fossen M, Hemmingsen PV, Hannisdal A, Sjöblom J, Kallevik H. Solubility Parameters Based on IR and NIR Spectra: I. Correlation to Polar Solutes and Binary Systems. *J Dispers Sci Technol*. 2005;26(2):227-241. doi:10.1081/DIS-200045605
82. Redelius P. Bitumen solubility model using Hansen solubility parameter. *Energy and Fuels*. 2004;18(4):1087-1092. doi:10.1021/ef0400058
83. Siddiqui SA, Needles HL. Solubility Parameters. *Text Res J*. 1982;52(9):570-579. doi:10.1177/004051758205200904
84. Miller-Chou BA, Koenig JL. A review of polymer dissolution. *Prog Polym Sci*. 2003;28(8):1223-1270. doi:10.1016/S0079-6700(03)00045-5
85. Química A De, Avanzada F. Química Física de los Polímeros. 2011:1-40.
86. Hildebrand JH, Scott RL. The Solubility of Nonelectrolytes. 1964.

87. Chemtech LS. Solutions to Solution Problems. *Chem SOC 1155 16TH ST, NW …*. 1979.
88. Baldeschwieler EL, Morgan MD, Troeller WJ. The Kauri Butanol Test for Solvent Power. II. *Ind Eng Chem - Anal Ed*. 1937;9(11):540-543. doi:10.1021/ac50115a020
89. Godfrey NB. Solvent selection via miscibility number. *osti.gov*. 1972. https://www.osti.gov/biblio/6068509.
90. Mannistu KD, Yarranton HW, Masliyah JH. Solubility Modeling of Asphaltenes in Organic Solvents. *Energy & Fuels*. 1997;11(3):615-622. doi:10.1021/ef9601879
91. Khoshandam A, Alamdari A. Kinetics of asphaltene precipitation in a heptane-toluene mixture. *Energy and Fuels*. 2010;24(3):1917-1924. doi:10.1021/ef9012328
92. Hirschberg A. Role of Asphaltenes in Compositional Grading of a Reservoir's Fluid Column. *J Pet Technol*. 1988;40(January):89-94. doi:10.2118/13171-PA
93. Du JL, Zhang D. A Thermodynamic Model for the Prediction of Asphaltene Precipitation. *Pet Sci Technol*. 2004;22(7-8):1023-1033. doi:10.1081/LFT-120038724
94. Andersen SI, Speight JG. Thermodynamic models for asphaltene solubility and precipitation. *J Pet Sci Eng*. 1999;22(1-3):53-66. doi:10.1016/S0920-4105(98)00057-6
95. Rogel E, Roye M, Vien J, Miao T. Characterization of asphaltene fractions: Distribution, chemical characteristics, and solubility behavior. *Energy and Fuels*. 2015;29(4):2143-2152. doi:10.1021/ef5026455
96. Rogel E, Ovalles C, Bake KD, et al. Asphaltene Densities and Solubility Parameter Distributions: Impact on Asphaltene Gradients. *Energy & Fuels*. 2016;30(11):9132-9140. doi:10.1021/acs.energyfuels.6b01794
97. De Boer RB, Leerlooyer K. Screening of Crude Oils for Asphal Precipitation: Theory, Practice, and the Selection of Inhibitors. *SPE*. 1995;(February):55-61.
98. Correra S, Merlini M, Di Lullo A, Merino-Garcia D. Estimation of the solvent power of crude oil from density and viscosity measurements. *Ind Eng Chem Res*. 2005;44(24):9307-9315. doi:10.1021/ie0507272
99. Mohammadi AH, Eslamimanesh A, Richon D. Monodisperse Thermodynamic Model Based on Chemical + Flory–Hüggins Polymer Solution Theories for Predicting Asphaltene Precipitation. *Ind Eng Chem Res*. 2012;51(10):4041-4055.

doi:10.1021/ie202737p

100. Fedors RF. A method for estimating both the solubility parameters and molar volumes of liquids. *Polym Eng Sci*. 1974;14(2):147-154. doi:10.1002/pen.760140211
101. Goharshadi EK, Hesabi M. Estimation of solubility parameter using equations of state. *J Mol Liq*. 2004;113(1-3):125-132. doi:10.1016/j.molliq.2004.02.030
102. Buckley JS, Hirasaki GJ, Liu Y, Von Drasek S, Wang JX, Gill BS. Asphaltene precipitation and solvent properties of crude oils. *Pet Sci Technol*. 1998;16(3-4):251-285. doi:10.1080/10916469808949783
103. Wang JX, Buckley JS. A two-component solubility model of the onset of asphaltene flocculation in crude oils. *Energy and Fuels*. 2001;15(5):1004-1012. doi:10.1021/ef010012l
104. Vargas FM, Chapman WG. Application of the One-Third rule in hydrocarbon and crude oil systems. *Fluid Phase Equilib*. 2010;290(1-2):103-108. doi:10.1016/j.fluid.2009.12.004
105. Zuo JY, Mullins OC, Freed D, Zhang D. A Simple Relation between Solubility Parameters and Densities for Live Reservoir Fluids. *J Chem Eng Data*. 2010;55(9):2964-2969. doi:10.1021/je100155d
106. Fan T, Wang J, Buckley JS. Evaluating Crude Oils by SARA Analysis. In: *SPE/DOE Improved Oil Recovery Symposium*. Society of Petroleum Engineers; 2002. doi:10.2118/75228-MS
107. Chamkalani A. Correlations between SARA Fractions, Density, and RI to Investigate the Stability of Asphaltene. *ISRN Anal Chem*. 2012;2012(I):1-6. doi:10.5402/2012/219276
108. Fan T, Buckley JS. Rapid and Accurate SARA Analysis of Medium Gravity Crude Oils. *Energy & Fuels*. 2002;16(6):1571-1575. doi:10.1021/ef0201228
109. Rogel E, Miao T, Vien J, Roye M. Comparing asphaltenes: Deposit versus crude oil. *Fuel*. 2015;147:155-160. doi:10.1016/j.fuel.2015.01.045
110. Goual L, Sedghi M. Role of ion-pair interactions on asphaltene stabilization by alkylbenzenesulfonic acids. *J Colloid Interface Sci*. 2015;440:23-31. doi:10.1016/j.jcis.2014.10.043
111. Painter PC, Graf J, Coleman MM. Coal Solubility and Swelling. 1. Solubility Parameters for Coal and the Flory χ Parameter. *Energy and Fuels*. 1990;4(4):379-

384. doi:10.1021/ef00022a008

112. Painter P, Veytsman B, Youtcheff J. Asphaltene Aggregation and Solubility. *Energy & Fuels*. 2015;29(4):2120-2133. doi:10.1021/ef5024912
113. Mohammadi AH, Richon D. A monodisperse thermodynamic model for estimating asphaltene precipitation. *AIChE J*. 2007;53(11):2940-2947. doi:10.1002/aic.11304
114. Dokoumetzidis A, Macheras P. A century of dissolution research: From Noyes and Whitney to the Biopharmaceutics Classification System. *Int J Pharm*. 2006;321(1-2):1-11. doi:10.1016/j.ijpharm.2006.07.011
115. Wang Y, Abrahamsson B, Lindfors L, Brasseur JG. Comparison and Analysis of Theoretical Models for Diffusion-Controlled Dissolution. *Mol Pharm*. 2012;9(5):1052-1066. doi:10.1021/mp2002818
116. Permsukarome P, Chang C, Fogler HS. Kinetic study of asphaltene dissolution in amphiphile/alkane solutions. *Ind Eng …*. 1997;36(9):3960-3967. doi:10.1021/ie970177a
117. Isaza Toro CN. Modelo fenomenológico y simulación de la disolución de los asfaltenos depositados en formación usando un solvente químico puro. 2017.
118. Zendehboudi S, Shafiei A, Bahadori A, James L a., Elkamel A, Lohi A. Asphaltene precipitation and deposition in oil reservoirs – Technical aspects, experimental and hybrid neural network predictive tools. *Chem Eng Res Des*. 2014;92(5):857-875. doi:10.1016/j.cherd.2013.08.001
119. Ahmed TH. *Equations of State and PVT Analysis : Applications for Improved Reservoir Modeling*. Houston: Gulf Publishing Company; 2007.
120. Kraiwattanawong K, Fogler HS, Gharfeh SG, Singh P, Thomason WH, Chavadej S. Thermodynamic solubility models to predict asphaltene instability in live crude oils. *Energy and Fuels*. 2007;21(3):1248-1255. doi:10.1021/ef060386k
121. Burke NE, Hobbs RE, Kashou SF. Measurement and Modeling of Asphaltene Precipitation. *J Pet Technol*. 1990;42(11):1440-1446. doi:10.2118/18273-PA
122. Cornell J. *Experiments with Mixture. Design, Models, and the Analysis of Mixture Data*. Wiley; 2002.
123. Tayakout M, Ferreira C, Espinat D, et al. Diffusion of asphaltene molecules through the pore structure of hydroconversion catalysts. *Chem Eng Sci*. 2010;65(5):1571-1583. doi:10.1016/j.ces.2009.10.025

124. Li J, Carr PW. Accuracy of Empirical Correlations for Estimating Diffusion Coefficients in Aqueous Organic Mixtures. *Anal Chem*. 1997;69(13):2530-2536. doi:10.1021/ac961005a
125. Leontaritis KJ, Mansoori GA. Asphaltene Flocculation During Oil Production and Processing: A Thermodynamic Collodial Model. In: *Proceedings of SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*. Society of Petroleum Engineers; 1987:149-158. doi:10.2523/16258-MS
126. Pereira JC, López I, Salas R, et al. Resins: The Molecules Responsible for the Stability/Instability Phenomena of Asphaltenes †. *Energy & Fuels*. 2007;21(3):1317-1321. doi:10.1021/ef0603333
127. Almehaideb RA. Asphaltene Precipitation and Deposition in the Near Wellbore Region: A Modeling Approach. *J Pet Sci Eng*. 2004;42(2-4):157-170. doi:10.1016/j.petrol.2003.12.008
128. Islam MR, Mousavizadegan SH, Mustafiz S, Abou-Kassem JH. *Advanced Petroleum Reservoir Simulations*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc.; 2010. doi:10.1002/9780470650684
129. Ertekin T, Abou-Kassem JH, King GR. *Basic Applied Reservoir Simulation*. Vol 111. Society of Petroleum Engineers; 2001. doi:10.1192/bjp.111.479.1009-a
130. Wang S, Civan F. Preventing Asphaltene Deposition in Oil Reservoirs by Early Water Injection. In: *SPE Production Operations Symposium*. Society of Petroleum Engineers; 2005. doi:10.2118/94268-MS
131. Shaojun W, Civan F, Strycker AR. Simulation of Paraffin and Asphaltene Deposition in Porous Media. In: *SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*. Society of Petroleum Engineers; 1999. doi:10.2118/50746-MS
132. Mozo I. Desarrollo de un modelo matemático de la estimulación de pozos productores de crudo pesado con nanofluidos reductores de viscosidad. 2017. http://bdigital.unal.edu.co/59324/.
133. Garcia Lesmes BF. Modelamiento de la remediacion e inhibicion del daño de formacion por asfaltenos usando tratamientos dispersos en gas de inyeccion. 2016. http://www.bdigital.unal.edu.co/55106/.
134. Wang S, Civan F. Productivity Decline of Vertical and Horizontal Wells by Asphaltene Deposition in Petroleum Reservoirs. In: *SPE International Symposium on Oilfield*

Chemistry. Society of Petroleum Engineers; 2001:1-16. doi:10.2118/64991-MS

135. Fernández Oro JM. *Técnicas Numéricas En Ingeniería de Fluidos: Introducción a La Dinámica de Fluidos Computacional (CFD) Por El Método de Volúmenes Finitos*. Barcelona: Reverté; 2012.
136. Chapra SC, Canale RP, E-libro C. *Métodos Numéricos Para Ingenieros (5a. Ed.).* McGraw-Hill Interamericana; 2007. https://books.google.com.co/books?id=y_1NAQAACAAJ.
137. Alvarez W, Ramirez S, Ruiz JF. Métodos iterativos GMRES & MINRES. 2018;(June). doi:10.13140/RG.2.2.22355.89129
138. Novaki LP, Moraes EO, Goncalves AB, et al. Solvatochromic and Solubility Parameters of Solvents: Equivalence of the Scales and Application to Probe the Solubilization of Asphaltenes. *Energy and Fuels*. 2016;30(6):4644-4652. doi:10.1021/acs.energyfuels.6b00461
139. Acevedo S, Castro A, Vásquez E, Marcano F, Ranaudo MA. Investigation of physical chemistry properties of asphaltenes using solubility parameters of asphaltenes and their fractions A1 and A2. *Energy and Fuels*. 2010;24(11):5921-5933. doi:10.1021/ef1005786
140. Wilczak A, Keinath TM. Kinetics of sorption and desorption of copper(II) and lead (II) on activated carbon. *Water Environ Res*. 1993;65(3):238-244. doi:10.2175/wer.65.3.7
141. Shayan NN, Mirzayi B. Adsorption and removal of asphaltene using synthesized maghemite and hematite nanoparticles. *Energy and Fuels*. 2015;29(3):1397-1406. doi:10.1021/ef502494d