

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO
FACULTAD DE INGENIERIA

MODELO DE ACIDIFICACION MATRICIAL
EN ARENISCAS

T E S I S

PRESENTADA A LA DIVISION DE ESTUDIOS DE
POSGRADO DE LA

FACULTAD DE INGENIERIA

DE LA

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

COMO REQUISITO PARA OBTENER

EL GRADO DE

MAESTRO EN INGENIERIA

(P E T R O L E R A)

JUAN MANUEL SANCHEZ BUJANOS

CIUDAD UNIVERSITARIA

1 9 8 9 .

TESIS CON
FALLA DE ORIGINAL



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE

Resumen

Introducción	1
Formulación Matemática del Modelo	6
Ecuación de conservación del ácido	7
Ecuación de balance molar de los minerales	8
Ecuación de flujo de fluidos en un medio poroso	10
Ecuaciones en términos adimensionales	13
Solución Numérica	24
Discretización del medio poroso	24
Ecuaciones en diferencias finitas	27
Método de <i>Newton - Raphson</i>	29
Validación del Modelo	38
Flujo lineal	39
Flujo radial	41
Discusión de Resultados	42
Conclusiones	48

Tablas

Gráficas

Nomenclatura

Referencias

Apéndices

RESUMEN

Se presenta un nuevo modelo numérico para simular, en condiciones dinámicas, el proceso de acidificación matricial en areniscas. En estudios previos se ha reconocido que el fenómeno convectivo es el principal mecanismo de transporte del ácido en el medio poroso; sin embargo se le ha dado poca atención a su representación. Esto es particularmente importante en el caso de flujo radial, donde la velocidad en la cercanía del agujero es dependiente del tiempo, debido a los cambios de la permeabilidad como resultado de la disolución.

En este trabajo se presenta una nueva formulación al problema de acidificación matricial, introduciendo una ecuación de difusión al conjunto de ecuaciones diferenciales convencionalmente usadas para simular este proceso. En esta ecuación se toman en cuenta los cambios de la permeabilidad y de la porosidad debidos a la disolución de la matriz.

Se considera una zona dañada alrededor del agujero con porosidad y permeabilidad alteradas, cuyos valores se determinan a partir de la definición del factor de daño²² y de una relación empírica publicada en la literatura¹⁸.

En la solución se incluye, aparte de los parámetros convencionales ($\phi_D, k_D, C_D, C_{Dj}, j = s, q$), la distribución de la presión en la región cercana al pozo y al factor de daño como dependiente del tiempo.

Las soluciones fueron obtenidas para un rango de valores prácticos de los parámetros que controlan el proceso. Se discute el comportamiento del sistema bajo diferentes condiciones.

1.- INTRODUCCION

Uno de los problemas que frecuentemente afectan la productividad de un pozo petrolero es el daño a la formación, causado principalmente por la presencia de partículas sólidas en la vecindad del agujero. Dichas partículas son transportadas generalmente por el lodo de perforación y por los fluidos del yacimiento; ocasionando una reducción en la porosidad y en la permeabilidad de la zona afectada.

En las areniscas, cuando el daño no es severo es suficiente inyectar una mezcla ácida (HF/HCl) dentro del medio poroso para restituir sus propiedades petrofísicas. Durante este proceso parte de los minerales que componen la roca se disuelven debido a la acción del ácido. La velocidad con que se disuelven los minerales depende de su composición química. Trabajos realizados en el laboratorio por Smith y Hendrickson¹, Gatewood² y Land y Fogler³⁻⁵ muestran que el ritmo de disolución de la caliza es mayor que el ritmo de disolución de los silicatos (arcillas y feldspatos) y a su vez éste es mucho mayor que el ritmo de disolución del cuarzo. De lo anterior se desprende que uno de los factores que controlan la profundidad de penetración de ácido es la composición mineralógica de la roca.

Se han publicado diferentes trabajos donde se estudia la distancia de penetración del ácido. Smith y Hendrickson¹ y Smith y Col.⁶ fueron los primeros en sugerir el uso de pruebas en núcleos de formación para predecir la distancia de penetración radial en los pozos petroleros. Farley⁷ reporta pruebas similares que incluyen la concentración del ácido en la salida del núcleo.

¹ Referencias al final

Gatewood² propuso un modelo numérico para determinar la cantidad de arcilla y arena que se puede remover de una arenisca sujeta a un proceso de acidificación. Con este modelo es posible calcular el incremento teórico de la productividad. Se supone que el ácido se desplaza uniformemente y que su concentración, en un punto dado, varía exponencialmente con respecto al tiempo. Los parámetros que gobiernan su modelo son la composición mineralógica de la roca y los factores estequiométricos de la reacción. El modelo fué elaborado considerando un daño limitado a una pulgada.

Lund, Fogler y McCune^{4,5} encontraron experimentalmente una relación para definir el ritmo de disolución de los minerales que componen una arenisca en función de la concentración inicial del ácido y de los minerales, así como de las constantes de reacción específica de cada mineral. Posteriormente^{6,7,8} presentaron una solución analítica a las ecuaciones de difusión, suponiendo que el ritmo de disolución del cuarzo es despreciable comparado con el de los minerales restantes y que estos se disuelven esencialmente al mismo ritmo, y que por lo consiguiente pueden ser representados por una sola relación de disolución y un solo coeficiente estequiométrico. Supusieron además que los cambios de porosidad de la arenisca, durante la acidificación, son despreciables comparados con los cambios de concentración del ácido. La ventaja de este método es que la profundidad de penetración del ácido puede ser determinada basándose en la composición mineralógica de la formación; sin embargo la disolución del cuarzo no debe ignorarse cuando el proceso se realiza a altas temperaturas o a tiempos de inyección grandes¹³. Posteriormente Hekim y Fogler¹⁴ desarrollaron un modelo numérico extendiendo la solución anterior a un sistema de dos minerales solubles.

Williams y Whiteley¹⁰ y Williams¹¹ presentaron un modelo numérico basándose en una ecuación que describe el crecimiento del poro debido a la acción del ácido y en datos del ritmo de reacción obtenidos experimentalmente. Para obtener el ritmo de reacción resolvieron analíticamente la ecuación de balance másico del ácido, considerando que existe un estado cuasi-estacionario de flujo y que la porosidad es constante; la expresión obtenida relaciona el ritmo de reacción con la concentración del ácido y con la porosidad del núcleo. A partir de esta información desarrollaron una técnica numérica para resolver la ecuación de balance másico en una forma mas general y poder predecir los cambios de porosidad en patrones de flujo lineal, radial y esférico. La desventaja es que debido a que se supone un estado cuasi-estacionario, el modelo no es válido a tiempos cortos de inyección, además de que requiere una prueba por separado, a la temperatura del yacimiento, para cada nueva formación a acidificar.

La conclusión obtenida al analizar los modelos de Lund⁸ y Williams¹¹ es que la distancia de penetración se incrementa con la velocidad del ácido. Sin embargo pruebas de campo indican que la inyección del ácido a gastos máximos no es lo mejor cuando su volumen es limitado¹⁷.

En 1979 McElhiney y Col.¹² desarrollaron un modelo numérico para flujo lineal en el que la porosidad y la velocidad del ácido son variables durante el proceso. Los resultados obtenidos fueron comparados con la solución analítica de Fogler, y se observó una concordancia en la distribución de la concentración del ácido y de los minerales. Sin embargo, los valores de permeabilidad obtenidos con ambos modelos difieren hasta en un 10 %. Esto se debe a que el tiempo de residencia, $\tau = \frac{L^2}{D}$, es

constante en la solución analítica.

Hill¹³ desarrolló un modelo numérico en el cual considera al medio poroso como un conjunto de capilares de diferente tamaño interconectados en forma aleatoria. El modelo predice los cambios en el tamaño de los capilares y su distribución, así como la distancia de penetración del ácido, tanto para flujo lineal como para flujo radial. Su modelo utiliza ritmos de reacción superficial, es decir la masa del ácido que reacciona por unidad de área de las paredes del poro y por unidad de tiempo. Estos datos se obtienen experimentalmente, de aquí que el modelo sólo sea aplicable en areniscas similares a las analizadas experimentalmente. Hill analizó datos experimentales de concentración del ácido a la salida de los núcleos y observó que a tiempos de inyección razonablemente grandes tal concentración es menor que la concentración de entrada. Esto significa que aún agotados los silicatos, el ácido continúa reaccionando con el cuarzo. También observó que el ritmo de disolución del cuarzo aumenta al aumentar la temperatura. Concluye en su estudio que a tiempos de inyección grandes y a altas temperaturas, la disolución del cuarzo es importante en la determinación de la profundidad de penetración.

El transporte del ácido en un medio poroso se realiza a través de dos mecanismos; un proceso convectivo y un proceso difusivo. Se ha encontrado que para fines prácticos, el transporte difusivo es despreciable¹². Sin embargo, en la revisión de la literatura hecha en este trabajo se encontró que, a pesar de ser el transporte convectivo el dominante, pocos esfuerzos se han realizado para representar correctamente el campo de velocidades y sus variaciones, en tiempo y en espacio, como resultado de los cambios de permeabilidad y porosidad en la zona afectada por el ácido. En este

trabajo se presenta una nueva formulación del proceso de acidificación matricial en areniscas donde se incluye, además de las ecuaciones convencionales, una ecuación de difusión con permeabilidad y porosidad variables en espacio y en tiempo. Con esto se pretende representar de una manera más realista el proceso de inyección de ácido en un pozo, así como los cambios dinámicos en las propiedades petrofísicas resultantes de la disolución de la roca.

2.- FORMULACION MATEMATICA DEL MODELO

El proceso de acidificación matricial se concibe como un proceso de transporte de masa, donde la masa de ácido inyectado reacciona químicamente con los minerales que constituyen la roca, provocando su disolución. De esta manera se modifican las propiedades petrofísicas en la vecindad del pozo, especialmente la permeabilidad, ocasionando un aumento en su productividad.

El ácido se transporta hacia la superficie interna del medio poroso a través de los mecanismos de difusión y de convección. El transporte difusivo es ocasionado por diferencias en espacio de la concentración del ácido y el transporte convectivo es debido al movimiento global del fluido. Se ha encontrado que bajo condiciones prácticas, el transporte convectivo domina el proceso¹². Durante el proceso el ácido desencadena dos tipos de reacciones. El primer tipo de reacción se lleva a cabo en la superficie interna de la roca, con los minerales solubles que la componen; los productos de esta reacción se transportan al seno de la solución del ácido parcialmente gastado, donde ocurre la segunda reacción.

En el desarrollo del presente modelo se considera la inyección de un solo componente ácido, una mezcla de ácidos fluorhídrico y clorhídrico. Los minerales solubles se asocian en dos grupos mineralógicos: silicatos y cuarzo. Se supone que las reacciones químicas que ocurren en el medio pueden representarse directamente a través de las relaciones empíricas encontradas en las referencias 4 y 5.

El ácido se considera como un fluido ligeramente compresible, de compresibilidad y viscosidad constante fluyendo en un medio poroso donde la permeabilidad

y la porosidad se ven modificadas por efecto de la disolución de los minerales. Se considera una zona dañada, de radio finito con propiedades petrofísicas y contenido mineralógico diferentes del resto del yacimiento. Las variaciones de la porosidad se obtienen a través de un balance másico de los minerales disueltos. La permeabilidad se calcula a través de la porosidad, mediante la relación empírica encontrada en la referencia 16.

A continuación se presenta la formulación matemática de las ecuaciones que gobiernan el proceso.

2.1.- Ecuación de Balance Masal del Ácido

La ecuación de continuidad para flujo radial de ácido en un medio poroso empleando un sistema de coordenadas cilíndricas, considerando despreciable el transporte difusivo y la viscosidad constante es*, ver Apéndice A:

$$\phi \frac{\partial C}{\partial t} + v \frac{\partial C}{\partial r} - C \phi C_f \frac{\partial p}{\partial t} = R \quad \begin{matrix} r > r_w \\ t > 0 \end{matrix} \quad (2-1)$$

Como condición inicial, $t = 0$, se supone que la concentración de ácido en el medio poroso es cero, esto es:

$$C(r, 0) = 0 \quad (2-2)$$

*Nomenclatura al final

y que en la pared del pozo, $r = r_w$, la concentración del ácido inyectado es constante:

$$C(r_w, t) = C_0 \quad (2-3)$$

2.1. Ecuación de Balance Molar de los Minerales

La ecuación que describe el balance molar del mineral j es:

$$\frac{\partial}{\partial t} [(1 - \phi) W_j] = r_{A,j} \quad ; \quad j = s, q \quad (2-4)$$

Donde s representa los silicatos y q al cuarzo.

Análisis petrográficos^{8,12,16} realizados a núcleos sujetos a inyección de ácido, muestran que no todo el mineral soluble es accesible al ácido; es decir, existe una concentración irreducible W_1 después del proceso. Por lo tanto la ecuación anterior toma la forma,

$$\frac{\partial}{\partial t} [(1 - \phi) (W - W_1)_j] = r_{A,j} \quad ; \quad j = s, q \quad (2-5)$$

Con la condición inicial:

$$W(r, 0) = \begin{cases} W_{od}, & \text{si } r_w < r < r_{sd} \\ W_o, & \text{si } r > r_{sd} \end{cases} \quad (2-6)$$

En el Apéndice B se muestra el cálculo de W_{od} a partir de W_o , s y r_{Dsd} .

Ecuaciones de Relación.

Los términos fuente R y r_{A_j} de las ecuaciones (2-1) y (2-5) se relacionan entre sí por medio de los coeficientes estequiométricos de la reacción, esto es:

$$R = \sum_{j=1}^q \sigma_j r_{A_j} \quad j = s, q \quad (2-7)$$

El ritmo de disolución del mineral j , r_{A_j} , se puede determinar mediante la relación propuesta por Fogler y Lund^{4,5}:

$$-r_{A_j} = K_{1j} (1 + K_{1j} C_{HCL}^e) C_{HF} S_j \quad (2-8)$$

Donde K_{1j} , K_{1j} y e son constantes características propias para cada mineral y S_j es el área de cada mineral expuesta al ácido por unidad de volumen. S_j puede relacionarse con el área específica interna de la arenisca (S) por medio de:

$$S_j = \frac{M_j S}{\rho_s} (W - W_t)_j \quad (2-9)$$

De aquí que la ecuación (2-8) puede expresarse como:

$$-r_{A_j} = k_{1j} C_{EF} (W - W_1)_j \quad (2-10)$$

donde:

$$k_{1j} = K_{1j} \frac{M_{1j}}{\rho} (1 + K_{1j} C_{ECl})$$

Con (2-7) y (2-10), las ecuaciones de balance molar del ácido y de los minerales, ecuaciones (2-1) y (2-5) respectivamente, pueden expresarse como:

$$\phi \frac{\partial C}{\partial t} + v \frac{\partial C}{\partial r} - C \phi C_f \frac{\partial \rho}{\partial t} + C \sum_{j=1}^n \sigma_j k_{1j} (W - W_1)_j = 0 \quad (2-11)$$

y

$$\frac{\partial}{\partial t} [(1 - \phi)(W - W_1)_j] + C k_{1j} (W - W_1)_j = 0 \quad (2-12)$$

2.2. Ecuación de Flujo de Fluidos en un Medio Poroso

La ecuación de continuidad para flujo radial de un fluido, en coordenadas cilíndricas, es en su forma más general:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \rho v_r) = 0 \quad (2-13)$$

Si se considera flujo Darciano en el medio poroso, podemos expresar la velocidad del fluido como:

$$v = -\frac{k}{\mu} \frac{\partial p}{\partial r} \quad (2-14)$$

Introduciendo la ecuación (2-14), considerando la viscosidad constante y reorganizando (2-13) tendremos:

$$\phi C_f \frac{\partial p}{\partial t} + \frac{\partial \phi}{\partial t} - \frac{1}{r\mu} \frac{\partial}{\partial r} \left(rk \frac{\partial p}{\partial r} \right) + \frac{k}{\mu} C_f \left(\frac{\partial p}{\partial r} \right)^2 = 0 \quad (2-15)$$

Donde: $C_f = \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial p}$ y la porosidad y la permeabilidad se consideran que dependen de la concentración de los minerales, esto es $\phi = \phi(W_s, W_g)$ y $k = k(W_s, W_g)$.

Si C_f es muy pequeña y los gradientes de presión también lo son, tenemos que $C_f \left(\frac{\partial p}{\partial r} \right)^2$ es aproximadamente cero y por consiguiente la ecuación (2-15) se reduce a:

$$\phi C_f \frac{\partial p}{\partial t} + \frac{\partial \phi}{\partial t} - \frac{1}{r\mu} \frac{\partial}{\partial r} \left(rk \frac{\partial p}{\partial r} \right) = 0 \quad \begin{matrix} t > 0 \\ r_w < r < \infty \end{matrix} \quad (2-16)$$

Se supone que al tiempo cero la presión en la región drenada por el pozo es uniforme. La condición inicial es entonces:

$$p(r, 0) = p_i \quad (2-17)$$

Las condiciones de frontera aplicables a nuestro problema son.

Condición de frontera interna:

a).- para el caso de inyección a presión constante:

$$p(r_w, t) = p_{iag} \quad (2-18.A)$$

o

b).- para el caso de inyección a ritmo constante:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial r}\right)_{r_w} = \frac{q_w \mu B}{2\pi r_w h} \quad (2-18.B)$$

Condición de frontera externa:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} p(r, t) = p_i \quad (2-19)$$

El uso de la condición de frontera (2-19) supone, que para fines prácticos la frontera externa del pozo no influye en su comportamiento y que por lo tanto el radio externo puede tratarse como infinito.

Ecuaciones de Relación.

El incremento de porosidad en cualquier punto y a cualquier tiempo, $\Delta\phi$, se obtiene a partir de un balance de los minerales disueltos, esto es:

$$\Delta\phi = (1 - \phi_0) \sum_{j=s}^q W_{0j} \frac{M_j}{\rho_j} - (1 - \phi) \sum_{j=s}^q W_j \frac{M_j}{\rho_j} \quad (2-20)$$

Los cambios en permeabilidad resultantes de la disolución de los minerales se pueden obtener mediante la relación empírica propuesta por Fogler y Col.¹⁶.

$$\frac{k}{k_0} = e^{\beta \frac{\Delta\phi}{\Delta\phi_{max}}} \quad (2-21)$$

donde $\Delta\phi_{max}$ es el incremento máximo que puede alcanzar la porosidad al disolverse el volumen total de minerales accesibles. O sea:

$$\Delta\phi_{max} = (1 - \phi_0) \sum_{j=s}^q (W_0 - W_1)_j \frac{M_j}{\rho_j} \quad j = s, q \quad (2-22)$$

2.4.- Ecuaciones en Términos Adimensionales.

Con el fin de facilitar el manejo e interpretación de la solución de las ecuaciones (2-11), (2-12), (2-14), (2-16) y (2-20) es conveniente utilizar variables adimensionales, las cuales definiremos como sigue:

Variables Adimensionales

Radio Adimensional, r_D .

$$r_D = \frac{r}{r_w} \quad (2-23)$$

Velocidad Adimensional, v_D .

$$v_D = \frac{v}{v_o} \quad (2-24)$$

Porosidad Adimensional, ϕ_D .

$$\phi_D = \frac{\phi}{\phi_o} \quad (2-25)$$

Permeabilidad Adimensional, k_D .

$$k_D = \frac{k}{k_o} \quad (2-26)$$

Tiempo Adimensional, t_D .

$$t_D = \frac{k_o \delta^2}{\phi_o r_w^2 C J \mu} \quad (2-27)$$

Compresibilidad Adimensional, C_{fD} .

$$C_{fD} = \frac{C_{fv_0} r_w \mu}{k_o} \quad (2-28)$$

Presión Adimensional, p_D .

$$p_D = \frac{k_o (p - p_i)}{\mu v_o r_w} \quad (2-29)$$

Concentración Adimensional de Acido, C_D .

$$C_D = \frac{C_{HF}}{C_{HF_0}} \quad (2-30)$$

Concentración Adimensional del Mineral j , ξ_j .

$$\xi_j = \frac{(1 - \phi)(W - W_1)}{(1 - \phi_0)(W_0 - W_1)} \quad (2-31)$$

Volumen Adimensional de Sólidos, V_D .

$$V_D = \frac{(1 - \phi)}{(1 - \phi_0)} \quad (2-32)$$

Número de Damkohler, Da_j .

$$Da_j = \frac{k_{1j} \sigma_j r_w (W_o - W_1)_j}{v_o} \quad (2-33)$$

Número de Capacidad del Acido, Ac_j .

$$Ac_j = \frac{\phi_o C_o}{\sigma_j (1 - \phi_o) (W_o - W_1)_j} \quad (2-34)$$

Volumen Soluble del Mineral j , α_j .

$$\alpha_j = (1 - \phi_o) (W_o - W_1)_j \frac{M_j}{\rho_j} \quad (2-35)$$

Ecuaciones y Relaciones Adimensionales.

Ecuación Adimensional del Balance Molar del Acido.

La ecuación (2-11) puede escribirse en términos de variables adimensionales empleando la regla de la cadena para las derivadas, esto es:

$$\phi \frac{dC}{dC_D} \frac{\partial C_D}{\partial t_D} \frac{dt_D}{dt} + v \frac{dC}{dC_D} \frac{\partial C_D}{\partial r_D} \frac{dr_D}{dr} - C \phi C_j \frac{dp}{dp_D} \frac{\partial p_D}{\partial t_D} \frac{dt_D}{dt} + C \sum_{j=1}^n \sigma_j k_{1j} (W - W_1)_j = 0$$

o sea:

$$\phi C_o \left(\frac{k_o}{\phi_o r_o^2 C_{f\mu}} \right) \frac{\delta C_D}{\delta t_D} + \frac{v C_o}{r_w} \frac{\delta C_D}{\delta r_D} - C_D \phi C_f \left(\frac{\mu v_o r_w}{k_o} \right) \left(\frac{k_o}{\phi_o r_o^2 C_{f\mu}} \right) \frac{\delta p_D}{\delta t_D} +$$

$$C \sum_{j=1}^q \sigma_j k_{1j} (W - W_1)_j = 0$$

si multiplicamos y dividimos el último término por $(1 - \phi)(1 - \phi_o)(W_o - W_1)_j$ y reorganizando tendremos:

$$\frac{\phi_D}{C_{fD}} \frac{\delta C_D}{\delta t_D} + v_D \frac{\delta C_D}{\delta r_D} - C_D \phi_D \frac{\delta p_D}{\delta t_D} + \frac{C_D}{V_D} \sum_{j=1}^q \xi_j D a_j = 0 \quad \begin{matrix} t_D > 0 \\ r_D > 1 \end{matrix} \quad (2-36)$$

con las condiciones inicial y de frontera siguientes:

$$C_D(r_D, 0) = 0 \quad (2-37)$$

$$C_D(1, t_D) = 1 \quad (2-38)$$

Ecuación Adimensional del Balance Molar del Mineral j

De la ecuación (2-12) tenemos:

$$\frac{\partial}{\partial t_D} \left[(1 - \phi)(W - W_1)_j \right] \frac{\partial t_D}{\partial t} + Ck_{1j}(W - W_1)_j = 0$$

esto es :

$$\frac{k_0}{\phi_0 r_0^2 C_{j\infty}} \frac{\partial}{\partial t_D} \left[(1 - \phi)(W - W_1)_j \right] + Ck_{1j}(W - W_1)_j = 0$$

multiplicando y dividiendo ambos términos por $(1 - \phi_0)(W_0 - W_1)_j$ y el segundo término por $(1 - \phi)$ y reagrupando las variables tendremos:

$$\frac{\partial \xi_j}{\partial t_D} + \frac{C_D \xi_j C_{jD} D_{sj} A_{cj}}{V_D} = 0 \quad t_D > 0 \quad (2-30)$$

con la condición inicial:

$$\xi_j(r_D, 0) = \begin{cases} \xi_{jad}, & \text{si} & 1 < r_D < r_{Dsd}; \\ 1, & \text{si} & r_D > r_{Dsd} \end{cases} \quad (2-40)$$

Observe que el Número de Damkohler, D_s , representa la relación entre el ritmo con que se consume el ácido al reaccionar con el mineral j y el ritmo de transporte convectivo del mismo. El Número de Capacidad del Acido, A_c , representa la relación

del ácido disponible en el espacio poroso entre el ácido necesario para disolver todo el mineral j accesible, por unidad de volumen.

Ecuación de Flujo de un Fluido en un Medio Poroso

De la ecuación (2-16) tendremos:

$$\phi C_f \frac{d\phi}{d\phi_D} \frac{\partial \phi_D}{\partial t_D} \frac{dt_D}{dt} + \frac{d\phi}{d\phi_D} \frac{\partial \phi_D}{\partial t_D} \frac{dt_D}{dt} - \frac{1}{r\mu} \frac{\partial}{\partial r_D} \left(rk \frac{d\phi}{d\phi_D} \frac{\partial \phi_D}{\partial r_D} \frac{dr_D}{dr} \right) \frac{dr_D}{dr} = 0$$

o sea:

$$\phi C_f \left(\frac{\mu v_o r_w}{k_o} \right) \left(\frac{k_o}{\phi_o r_w^2 C_{f\mu}} \right) \frac{\partial \phi_D}{\partial t_D} + \phi_o \left(\frac{k_o}{\phi_o r_w^2 C_{f\mu}} \right) \frac{\partial \phi_D}{\partial t_D} -$$

$$\frac{1}{r\mu} \frac{\partial}{\partial r_D} \left(\frac{rk\mu r_w v_o}{k_o} \frac{\partial \phi_D}{\partial r_D} \right) \frac{1}{r_w^2} = 0$$

agregando e introduciendo las definiciones de las variables adimensionales tendremos,

$$\phi_D \frac{\partial \phi_D}{\partial t_D} + \frac{1}{C_{fD}} \frac{\partial \phi_D}{\partial t_D} - \frac{1}{r_D} \frac{\partial}{\partial r_D} \left(r_D k_D \frac{\partial \phi_D}{\partial r_D} \right) = 0 \quad \begin{matrix} t_D > 0 \\ 1 < r_D < \infty \end{matrix} \quad (2-41)$$

con la condición inicial:

$$P_D(r_D, 0) = 0 \quad (2-42)$$

y las condiciones de frontera:

Condiciones de frontera interna.

$$P_D(1, t_D) = P_w(t_D) \quad (2-43.A)$$

6

$$\left(\frac{\partial P_D}{\partial r_D} \right)_{r_D=1} = 1 \quad (2-43.B)$$

Condición de frontera externa.

$$\lim_{r_D \rightarrow \infty} P_D(r_D, t_D) = 0 \quad (2-44)$$

y para la porosidad y permeabilidad adimensionales tendremos:

a).- En la zona limpia.

$$\phi_D(r_D, 0) = 1 \quad (2-45.A)$$

$$k_D(r_D, 0) = 1 \quad (2-45.B)$$

b).-En la zona dañada.

$$\phi_D(r_D, 0) = \phi_{zAD} \quad (2-46.A)$$

$$k_D(r_D, 0) = \frac{k_{zA}}{k_0} \quad (2-46.B)$$

Relaciones Adimensionales .

De la ecuación de Darcy, ecuación (2-14) tendremos:

$$v = -\frac{k}{\mu} \frac{dp}{dr_D} \frac{\partial p_D}{\partial \tau} \frac{dr}{dr_D}$$

$$v = -\frac{k}{\mu} \left(\frac{p_{w0} r_w}{k_0 r_w} \right) \frac{\partial p_D}{\partial \tau_D}$$

esto es:

$$v_D = -k_D \frac{\partial p_D}{\partial \tau_D} \quad (2-47)$$

Si le sumamos y restamos a la ecuación (2-20) el volúmen de los minerales irreductibles, referidos éstos al volúmen total, tenemos que:

$$\Delta\phi = (1 - \phi_0) \sum_{j=s}^q (W_0 - W_1)_j \frac{M_j}{\rho_j} - (1 - \phi) \sum_{j=s}^q (W - W_1^*)_j \frac{M_j}{\rho_j}$$

Donde W_{1j} es la concentración irreductible original del mineral j y W_{1j}^* es la concentración irreductible del mineral j al tiempo $t > 0$.

de aquí que:

$$\Delta\phi = \sum_{j=s}^q \alpha_j - \sum_{j=s}^q \alpha_j \xi_j$$

6

$$\Delta\phi = \sum_{j=s}^q \alpha_j (1 - \xi_j) \quad j = s, q \quad (2-48)$$

donde α_j representa la fracción del volúmen del mineral j capaz de disolverse en el proceso, por lo tanto:

$$\Delta\phi_{max} = \sum_{j=s}^q \alpha_j \quad j = s, q \quad (2-49)$$

Ahora, si $\Delta\phi = \phi - \phi_0$, entonces:

$$\phi = \phi_0 + \sum_{j=0}^q \alpha_j (1 - \xi_j)$$

Finalmente:

$$\phi_D = 1 + \frac{1}{\phi_0} \sum_{j=0}^q \alpha_j (1 - \xi_j) \quad j = s, q \quad (2-50)$$

Si utilizamos las ecuaciones (2-48) y (2-49) en la ecuación (2-21) tendremos:

$$k_D = \exp \left\{ \beta \left[\frac{\sum_{j=0}^q \alpha_j (1 - \xi_j)}{\sum_{j=0}^q \alpha_j} \right] \right\} \quad j = s, q \quad (2-51)$$

y por último:

$$V_D = 1 - \frac{1}{1 - \phi_0} \sum_{j=0}^q \alpha_j (1 - \xi_j) \quad j = s, q \quad (2-52)$$

3.- SOLUCION NUMERICA

El conjunto de ecuaciones diferenciales parciales no-lineales (2-38), (2-39) y (2-41), que gobiernan los cambios, en tiempo y en espacio, de la presión y las concentraciones del ácido y de los minerales, no tiene solución analítica. Para resolverlas es necesario emplear alguna técnica numérica que nos permita reemplazar las ecuaciones diferenciales parciales por sus ecuaciones equivalentes en diferencias, aplicables en puntos discretos en tiempo y en espacio.

En este modelo se aplicó el método de diferencias finitas y se emplearon diferencias centrales para aproximar las derivadas con respecto a espacio y diferencias regresivas para aproximar las derivadas con respecto a tiempo. Estas aproximaciones conducen a un sistema algebraico de ecuaciones no lineales que se resolvió mediante la técnica de *Newton-Raphson*.

3.1.- Discretización del Medio Poroso

Para discretizar el área de drenaje del pozo, esta se dividió en dos zonas; la primera, cercana al pozo, contiene la zona dañada y la segunda corresponde a la zona limpia (ver figura 1). Se utilizó una malla logarítmica de nodos distribuidos, modificada de tal forma que el radio de daño coincide con la frontera común de la última celda de la zona dañada y la primera de la zona limpia.

La distribución de los nodos en la zona dañada se obtiene a través del siguiente algoritmo:

$$r_{Di} = r_{Di-1} \alpha_{sd} \quad (3-1)$$

donde:

$$\alpha_{sd} = \left(\frac{r_{sd}}{r_w} \right)^{1/(n_d-0.5)} \quad (3-2)$$

y

$$r_{D1} = 1$$

los radios de las fronteras de cada celda se obtienen por medio de la expresión:

$$r_{Dmi} = r_{Dmi-1} \alpha_{sd} \quad (3-3)$$

para lo cual,

$$r_{Dm1} = (\alpha_{sd})^{1/3} \quad (3-4)$$

Para la zona limpia se tienen las siguientes expresiones:

$$r_{Di} = r_{Di-1} \alpha_{sl} \quad (3-5)$$

$$r_{Dmi} = r_{Dmi-1} \alpha_{zi} \quad (3-6)$$

donde:

$$\alpha_{zi} = \left(\frac{r_e}{r_{zd}} \right)^{1/(n_i-0.5)} \quad (3-7)$$

el radio del primer nodo de la zona limpia está dado por:

$$r_{D_{nd+1}} = r_{D_{m_{nd}}} (\alpha_{zi})^{1/2} \quad (3-8)$$

y la frontera de la primera celda después del radio de daño está en:

$$r_{D_{m_{nd+1}}} = r_{D_{nd+1}} (\alpha_{zi})^{1/2} \quad (3-9)$$

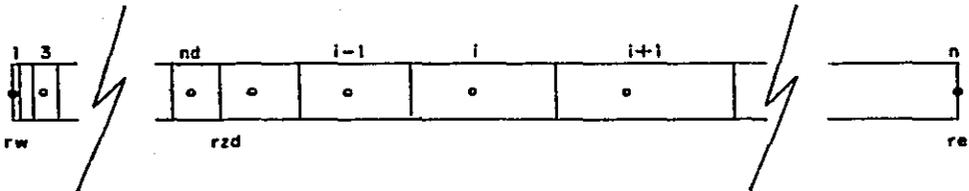


FIGURA 1.- Esquema de la discretización del área de drenaje del pozo.

3.2 Ecuaciones en Diferencias Finitas

La aproximación de las ecuaciones diferenciales (2-36), (2-39) y (2-41) mediante diferencias finitas, conduce al siguiente sistema de ecuaciones; ver Apéndice C:

Ecuación del Balance Molar del Acido:

$$\frac{v_{Di}^{i+1} C_{Di}^{i+1} - C_{Di}^{i+1}}{C_{jD}} \frac{v_{Di}^{i+1} - v_{Di}^{i+1}}{\Delta t_D} + \frac{v_{Di}^{i+1}}{2} \left[\frac{C_{Di+1}^{i+1} - C_{Di}^{i+1}}{v_{Di+1} - v_{Di}} + \frac{C_{Di}^{i+1} - C_{Di-1}^{i+1}}{v_{Di} - v_{Di-1}} \right] -$$

$$C_{Di}^{i+1} v_{Di}^{i+1} \left(\frac{v_{Di}^{i+1} - v_{Di}^{i+1}}{\Delta t_D} \right) + \frac{C_{Di}^{i+1}}{V_{Di}^{i+1}} \sum_{j=i}^q C_{jD}^{i+1} D_{a_j} = 0 \quad i = 1, 2, 3, \dots, I \quad (3-10)$$

Ecuaciones de Balance Molar de los Minerales:

$$C_{a_i}^{i+1} - C_{a_i}^i + \Delta t_D \frac{C_{Di}^{i+1}}{V_{Di}^{i+1}} C_{jD}^{i+1} D_{a_i} A_{c_i} = 0 \quad (3-11)$$

$$C_{a_0}^{i+1} - C_{a_0}^i + \Delta t_D \frac{C_{Di}^{i+1}}{V_{Di}^{i+1}} C_{jD}^{i+1} D_{a_0} A_{c_0} = 0 \quad (3-12)$$

Ecuación de Flujo en el Yacimiento:

$$\frac{x_i}{C_{fD}} (\phi_{Di}^{n+1} - \phi_{Di}^n) + x_i \phi_{Di}^{n+1} (p_{Di}^{n+1} - p_{Di}^n) - \left(\frac{r_D k_D^{n+1}}{\Delta r_D} \right)_{i+1/2} (p_{Di+1}^{n+1} - p_{Di}^{n+1}) +$$

$$\left(\frac{r_D k_D^{n+1}}{\Delta r_D} \right)_{i-1/2} (p_{Di}^{n+1} - p_{Di-1}^{n+1}) = 0 \quad (3-13)$$

donde:

$$x_i = \frac{r_{Di+1/2} - r_{Di-1/2}}{2\Delta i_D} \quad (3-14)$$

Obsérvese que en (3-13) se requiere evaluar el valor de la permeabilidad en las fronteras de cada celda, $k_{Di+1/2}$ y $k_{Di-1/2}$, y sólo contamos con información en los nodos, por lo que se requiere aplicar algún criterio que permita aproximar esos valores a partir de la información disponible. Tal aproximación puede derivarse a partir de la condición de continuidad del gasto en la frontera común a los nodos i e $i+1$:

$$q_{Di+1/2} = k_{Di} \frac{p_{Di+1/2} - p_{Di}}{\ln \frac{r_{Di+1/2}}{r_{Di}}} \quad (3-15)$$

y

$$q_{D_{i+\frac{1}{2}}} = k_{D_{i+\frac{1}{2}}} \frac{P_{D_{i+1}} - P_{D_{i+\frac{1}{2}}}}{\ln \frac{P_{D_{i+1}}}{P_{D_{i+\frac{1}{2}}}}} \quad (3-16)$$

Por otro lado se tiene que:

$$q_{D_{i+\frac{1}{2}}} = k_{D_{i+\frac{1}{2}}} \frac{P_{D_{i+1}} - P_{D_i}}{\ln \frac{P_{D_{i+1}}}{P_{D_i}}} \quad (3-17)$$

pero:

$$(P_{D_{i+1}} - P_{D_i}) = (P_{D_{i+1}} - P_{D_{i+\frac{1}{2}}}) - (P_{D_{i+\frac{1}{2}}} - P_{D_i}) \quad (3-18)$$

Llevando (3-15), (3-16) y (3-17) a (3-18) y reorganizando tendremos:

$$k_{D_{i+\frac{1}{2}}} = \frac{\ln \frac{P_{D_{i+1}}}{P_{D_i}}}{\frac{\ln \frac{P_{D_{i+1}}}{P_{D_{i+\frac{1}{2}}}}{k_{D_{i+\frac{1}{2}}}} + \frac{\ln \frac{P_{D_{i+\frac{1}{2}}}}{P_{D_i}}}{k_{D_i}}} \quad (3-19)$$

3.3 Método de Newton - Raphson

Las ecuaciones (3-10) a (3-13) constituyen un sistema algebraico de ecuaciones no-lineales, el cual se resolvió empleando el método iterativo de *Newton-Raphson* como se indica a continuación:

A partir de las ecuaciones (3-10) a (3-13) se definen las siguientes funciones de residuos:

de la ecuación del ácido,

$$F_{ii}^{n+1} = \frac{v_{Di}^{n+1} C_{Bi}^{n+1} - C_{Di}}{C_{jD}} + \frac{v_{Di}^{n+1}}{2} \left[\frac{C_{Bi+1}^{n+1} - C_{Bi}^{n+1}}{r_{Di+1} - r_{Di}} + \frac{C_{Bi}^{n+1} - C_{Bi-1}^{n+1}}{r_{Di} - r_{Di-1}} \right] -$$

$$C_{Bi}^{n+1} v_{Bi}^{n+1} \left(\frac{r_{Bi}^{n+1} - r_{Di}}{\Delta t_D} \right) + \frac{C_{Bi}^{n+1}}{V_{Bi}^{n+1}} \sum_{j=1}^n C_{ji}^{n+1} D a_j = 0 \quad i = 1, 2, 3, \dots, I \quad (3-20)$$

de las ecuaciones de los minerales,

$$F_{2i}^{n+1} = C_{2i}^{n+1} - C_{2i}^n + \Delta t_D \frac{C_{Bi}^{n+1}}{V_{Bi}^{n+1}} C_{ji}^{n+1} C_{jD} D a_j A c_j = 0 \quad (3-21)$$

$$F_{3i}^{n+1} = C_{3i}^{n+1} - C_{3i}^n + \Delta t_D \frac{C_{Bi}^{n+1}}{V_{Bi}^{n+1}} C_{ji}^{n+1} C_{jD} D a_j A c_j = 0 \quad (3-22)$$

y, de la ecuación de flujo en un medio poroso,

$$F_{\alpha}^{n+1} = \frac{z_i}{C_{fD}} (\phi_{D_i}^{n+1} - \phi_{D_i}^n) + z_i \phi_{D_i}^{n+1} (p_{D_i}^{n+1} - p_{D_i}^n) -$$

$$\left(\frac{r_D k_D^{n+1}}{\Delta r_D} \right)_{i+1/2} (p_{D_{i+1}}^{n+1} - p_{D_i}^{n+1}) + \left(\frac{r_D k_D^{n+1}}{\Delta r_D} \right)_{i-1/2} (p_{D_i}^{n+1} - p_{D_{i-1}}^{n+1}) = 0 \quad (3-23)$$

En general:

$$F_{mi}^{n+1} = F_{mi}^{n+1} \left((C_D, \xi_o, \xi_q, p_D)_{i-1}^{n+1}, (C_D, \xi_o, \xi_q, p_D)_i^{n+1}, (C_D, \xi_o, \xi_q, p_D)_{i+1}^{n+1} \right) \quad (3-24)$$

$$m = 1, 2, 3, 4$$

y se puede establecer el siguiente proceso iterativo, a partir de una aproximación en una serie de Taylor truncada de F_i^{n+1} en la iteración $\nu+1$ alrededor de la iteración ν , esto es:

$$F_{mi}^{\nu+1} = F_{mi}^{\nu} + \sum_j \left(\frac{\partial F_{mi}}{\partial X_j} \right)^{\nu} \delta X_j^{\nu+1} = 0 \quad (3-25)$$

donde X_j representa a las variables independientes de las funciones de residuos.

De la ecuación anterior podemos definir el siguiente sistema de ecuaciones lineales:

$$\sum_j \left(\frac{\partial F_{mi}}{\partial X_j} \right)^v \delta X_j^{v+1} = -F_{mi}^v \quad (3-26)$$

Para obtener las derivadas parciales de las funciones de residuos es conveniente conocer la dependencia de cada una de las funciones. En la TABLA 1 se muestran las variables que intervienen en cada función y relación.

De aquí que:

$$F_{1i} = F_1 ((C_D, P_D)_{i-1}, (C_D, \xi_s, \xi_g, P_D)_i, (C_D, P_D)_{i+1}) \quad (3-27)$$

$$F_{2i} = F_2(C_D i, \xi_{pi}) \quad (3-28)$$

$$F_{3i} = F_3(C_D i, \xi_{si}) \quad (3-29)$$

y

$$F_{4i} = F_4 ((P_D, \xi_s, \xi_g)_{i-1}, (P_D, \xi_s, \xi_g)_i, (P_D, \xi_s, \xi_g)_{i+1}) \quad (3-30)$$

Desarrollando (3-26) para cada una de las ecuaciones lineales del sistema, tendremos:

Para el ácido,

$$\left(\frac{\partial F_{1i}}{\partial C_{D_{i-1}}}\right)^v \delta C_{D_{i-1}}^{v+1} + \left(\frac{\partial F_{1i}}{\partial C_{D_i}}\right)^v \delta C_{D_i}^{v+1} + \left(\frac{\partial F_{1i}}{\partial C_{D_{i+1}}}\right)^v \delta C_{D_{i+1}}^{v+1} +$$

$$\left(\frac{\partial F_{1i}}{\partial P_{D_{i-1}}}\right)^v \delta P_{D_{i-1}}^{v+1} + \left(\frac{\partial F_{1i}}{\partial P_D}\right)^v \delta P_{D_i}^{v+1} + \left(\frac{\partial F_{1i}}{\partial P_{D_{i+1}}}\right)^v \delta P_{D_{i+1}}^{v+1} +$$

$$\left(\frac{\partial F_{1i}}{\partial \xi_{ei}}\right)^v \delta \xi_{ei}^{v+1} + \left(\frac{\partial F_{1i}}{\partial \xi_{ei}}\right)^v \delta \xi_{ei}^{v+1} = -F_{1i}^v \quad (3-31)$$

para los minerales,

$$\left(\frac{\partial F_{2i}}{\partial C_{D_i}}\right)^v \delta C_{D_i}^{v+1} + \left(\frac{\partial F_{2i}}{\partial \xi_{ei}}\right)^v \delta \xi_{ei}^{v+1} = -F_{2i}^v \quad (3-32)$$

$$\left(\frac{\partial F_{3i}}{\partial C_{D_i}}\right)^v \delta C_{D_i}^{v+1} + \left(\frac{\partial F_{3i}}{\partial \xi_{ei}}\right)^v \delta \xi_{ei}^{v+1} = -F_{3i}^v \quad (3-33)$$

para la ecuación de flujo,

$$\left(\frac{\partial F_{di}}{\partial P_{D_{i-1}}}\right)^{\nu} \delta P_{D_{i-1}}^{\nu+1} + \left(\frac{\partial F_{di}}{\partial P_{D_i}}\right)^{\nu} \delta P_{D_i}^{\nu+1} + \left(\frac{\partial F_{di}}{\partial P_{D_{i+1}}}\right)^{\nu} \delta P_{D_{i+1}}^{\nu+1} + \left(\frac{\partial F_{di}}{\partial \xi_{ei-1}}\right)^{\nu} \delta \xi_{ei-1}^{\nu+1} +$$

$$\left(\frac{\partial F_{di}}{\partial \xi_{ei}}\right)^{\nu} \delta \xi_{ei}^{\nu+1} + \left(\frac{\partial F_{di}}{\partial \xi_{ei}}\right)^{\nu} \delta \xi_{ei}^{\nu+1} + \left(\frac{\partial F_{di}}{\partial \xi_{ei}}\right)^{\nu} \delta \xi_{ei}^{\nu+1} + \left(\frac{\partial F_{di}}{\partial \xi_{ei+1}}\right)^{\nu} \delta \xi_{ei+1}^{\nu+1} +$$

$$\left(\frac{\partial F_{di}}{\partial \xi_{ei+1}}\right)^{\nu} \delta \xi_{ei+1}^{\nu+1} = -F_{di}^{\nu} \quad \begin{array}{l} i = 1, 2, \dots \\ \nu = 0, 1, 2, \dots \end{array} \quad (3-34)$$

Al escribir las ecuaciones (3-31) a (3-34) en cada una de las celdas de la malla de cálculos a nivel de iteración $\nu + 1$, se genera un sistema tridiagonal en bloques de 4×4 de las ecuaciones lineales. Es posible reducir el sistema de ecuaciones a un sistema tridiagonal en bloques de 2×2 , si acoplamos las ecuaciones de los minerales, (3-32) y (3-33), en las ecuaciones (3-31) y (3-34), como se indica a continuación:

de (3-32)

$$\delta C_{ei}^{\nu+1} = -\frac{1}{\left(\frac{\partial F_{2i}}{\partial C_{ei}}\right)^{\nu}} \left[F_{2i}^{\nu} + \left(\frac{\partial F_{2i}}{\partial C_{D_i}}\right)^{\nu} \delta C_{D_i}^{\nu+1} \right] \quad (3-35)$$

de (3-33)

$$\delta C_{Di}^{v+1} = -\frac{1}{\left(\frac{\partial F_{Di}}{\partial C_{Di}}\right)^v} \left[F_{Di}^v + \left(\frac{\partial F_{Di}}{\partial C_{Di}}\right)^v \delta C_{Di}^{v+1} \right] \quad (3-36)$$

sustituyendo (3-35) y (3-36) en (3-31) resulta:

$$\begin{aligned} & \left[\left(\frac{\partial F_{Di}}{\partial C_{Di}}\right)^v - \left(\frac{\partial F_{Di}}{\partial C_{Di}}\right)^v \left(\frac{\partial F_{Di}}{\partial C_{Di}}\right)^v - \left(\frac{\partial F_{Di}}{\partial C_{Di}}\right)^v \left(\frac{\partial F_{Di}}{\partial C_{Di}}\right)^v \right] \delta C_{Di}^{v+1} + \\ & \left(\frac{\partial F_{Di}}{\partial C_{Di-1}}\right)^v \delta C_{Di-1}^{v+1} + \left(\frac{\partial F_{Di}}{\partial C_{Di+1}}\right)^v \delta C_{Di+1}^{v+1} + \left(\frac{\partial F_{Di}}{\partial P_{Di-1}}\right)^v \delta P_{Di-1}^{v+1} + \\ & \left(\frac{\partial F_{Di}}{\partial P_{Di}}\right)^v \delta P_{Di}^{v+1} + \left(\frac{\partial F_{Di}}{\partial P_{Di+1}}\right)^v \delta P_{Di+1}^{v+1} = F_{Di}^{v+1} \end{aligned} \quad (3-37)$$

donde:

$$-F_{Di}^{v+1} = \left(\frac{\partial F_{Di}}{\partial C_{Di}}\right)^v F_{Di}^v + \left(\frac{\partial F_{Di}}{\partial C_{Di}}\right)^v F_{Di}^v - F_{Di}^v \quad (3-38)$$

Llevando las ecuaciones (3-35) y (3-36) a la ecuación (3-34) tendremos:

$$\left(\frac{\partial F_{di}}{\partial p_{Di-1}}\right)^v \delta p_{Di-1}^{v+1} + \left(\frac{\partial F_{di}}{\partial p_{Di}}\right)^v \delta p_{Di}^{v+1} + \left(\frac{\partial F_{di}}{\partial p_{Di+1}}\right)^v \delta p_{Di+1}^{v+1} -$$

$$\left[\left(\frac{\partial F_{di+1}}{\partial C_{Di-1}}\right)^v \left(\frac{\partial F_{di}}{\partial \xi_{Di-1}}\right)^v + \left(\frac{\partial F_{di+1}}{\partial C_{Di}}\right)^v \left(\frac{\partial F_{di}}{\partial \xi_{Di}}\right)^v \right] \delta C_{Di-1}^{v+1} -$$

$$\left[\left(\frac{\partial F_{di}}{\partial C_{Di}}\right)^v \left(\frac{\partial F_{di}}{\partial \xi_{Di}}\right)^v + \left(\frac{\partial F_{di}}{\partial C_{Di+1}}\right)^v \left(\frac{\partial F_{di}}{\partial \xi_{Di+1}}\right)^v \right] \delta C_{Di}^{v+1} -$$

$$\left[\left(\frac{\partial F_{di+1}}{\partial C_{Di+1}}\right)^v \left(\frac{\partial F_{di}}{\partial \xi_{Di+1}}\right)^v + \left(\frac{\partial F_{di+1}}{\partial C_{Di+2}}\right)^v \left(\frac{\partial F_{di}}{\partial \xi_{Di+2}}\right)^v \right] \delta C_{Di+1}^{v+1} = -F_{di}^v \quad (3-39)$$

donde:

$$-F_{di}^v = \left(\frac{\partial F_{di}}{\partial \xi_{Di-1}}\right)^v F_{2i-1}^v + \left(\frac{\partial F_{di}}{\partial \xi_{Di}}\right)^v F_{2i}^v + \left(\frac{\partial F_{di}}{\partial \xi_{Di+1}}\right)^v F_{2i+1}^v +$$

$$\left(\frac{\partial F_{di}}{\partial \xi_{Di}}\right)^v F_{2i}^v + \left(\frac{\partial F_{di}}{\partial \xi_{Di+1}}\right)^v F_{2i+1}^v + \left(\frac{\partial F_{di}}{\partial \xi_{Di+2}}\right)^v F_{2i+2}^v - F_{di}^v \quad (3-40)$$

Algoritmo de Thomas

Las ecuaciones (3-37) y (3-39) forman un sistema de n ecuaciones con n incógnitas de la forma $Ax=b$, donde A es una matriz tridiagonal cuyos elementos son matrices de 2×2 . El vector de incógnitas x está formado por vectores de dos elementos cada uno (δC_{Di} y δP_{Di}). El vector de residuos b está compuesto también por vectores de dos elementos, siendo estos los miembros del lado derecho en las ecuaciones (3-37) y (3-39). El sistema se resolvió utilizando el *Algoritmo de Thomas* determinando los nuevos valores de C_{Di} y P_{Di} para cada iteración por medio de las expresiones:

$$C_{Di}^{v+1} = C_{Di}^v + \delta C_{Di}^{v+1}$$

$$P_{Di}^{v+1} = P_{Di}^v + \delta P_{Di}^{v+1}$$

Las variables restantes fueron evaluadas con las relaciones adimensionales expuestas anteriormente y para determinar las concentraciones adimensionales del mineral j se usó la siguiente expresión, obtenida a partir de las ecuaciones (3-11) y (3-12):

$$C_{ji}^{v+1} = \frac{C_{ji}^v}{\left(1 + \frac{\Delta^2 D C_{Di}^{v+1} D_{e_j} A c_j}{V_{Di}^{v+1}}\right)} \quad j = s, q \quad (3-41)$$

Las derivadas parciales de las funciones de residuos se presentan en el Apéndice D.

4.- VALIDACION DEL MODELO

Una vez obtenida la solución de las ecuaciones que describen el proceso de acidificación, se compararon los resultados del modelo con los datos experimentales y los resultados de soluciones analíticas reportados en la literatura, con el fin de verificar la validez de las suposiciones empleadas en el desarrollo del modelo. Debido a que la mayoría de los resultados reportados en la literatura fueron obtenidos para una geometría de flujo lineal y en régimen permanente, la validación del modelo se llevó a cabo principalmente en esas condiciones de flujo.

Los resultados de las soluciones analíticas y los datos experimentales están dados en términos de volúmenes porosos inyectados, de aquí que fué necesario transformar el tiempo adimensional de las ecuaciones (2-36), (2-39) y (2-41) en un t_D^* que represente el volumen poroso inyectado. La transformación se efectuó de la siguiente manera:

$$t_D^* = t_D C_{fD} \quad (4-1)$$

$$= \left(\frac{k_o t}{\phi_o r_w^2 C_{fD} \mu} \right) \left(\frac{C_{fD} v_o r_w \mu}{k_o} \right)$$

$$t_D^* = \frac{v_o t}{\phi_o r_w} \quad (4-2)$$

Nótese que en las ecuaciones mencionadas la transformación se da en forma natural. Para flujo lineal tal transformación es igualmente aplicable excepto que r_w se reemplaza por la longitud del medio poroso.

4.1.- Flujo Lineal

Para poder utilizar la información correspondiente al flujo lineal, fué necesario generar un modelo adjunto al modelo de acidificación para flujo radial, en el cual se conservaron las suposiciones empleadas en el modelo original pero con una geometría de flujo lineal y condiciones de frontera equivalentes. La geometría del flujo lineal se logró modificando el factor de forma en la ecuación en diferencias que representa el flujo del ácido en el medio poroso, ecuación (3-13).

En la Tabla 2 se presentan las distribuciones de las concentraciones del ácido y de los silicatos obtenidas con la solución analítica de Lund y Col.^{8,9} donde se considera a la porosidad constante y la disolución del cuarzo despreciable durante el proceso. También se presentan las distribuciones de las concentraciones obtenidas con el modelo, en un caso utilizando las consideraciones anteriores y en el otro incluyendo la variación de la porosidad. Los resultados fueron obtenidos para $t_D^* = 45$, $Das = 6.7$ y $Acs = 0.0101$. En el modelo se emplearon 20 celdas e incrementos de t_D^* de 0.1. Los resultados de la solución analítica concuerdan con los resultados del modelo cuando se consideró constante la porosidad, pero existe cierta diferencia en las concentraciones de los silicatos cuando se considera variable la porosidad. La figura 2 muestra las relaciones de permeabilidades (k/k_0) obtenidas con la solución analítica y con el modelo, considerando en este a la porosidad variable; en ambos casos $\beta = 5.0$. Se observa que, al menos para una geometría de flujo lineal, las variaciones de la porosidad durante el proceso no influyen en la determinación de la permeabilidad promedio.

Los valores de permeabilidad obtenidos con el modelo concuerdan con los valores experimentales reportados en la literatura. Experimentalmente, las variaciones de la permeabilidad con el tiempo durante la acidificación, se obtienen a partir de los datos de presión registrados en las caras del núcleo, utilizando la ecuación de *Darcy*. En el modelo lineal la permeabilidad promedio del núcleo se obtiene a través de la siguiente expresión:

$$\bar{k}_D = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{\Delta p_{Di}}{k_{Di}}} \quad (4-3)$$

donde k_{Di} es la permeabilidad de la celda i y n es el número de celdas que discretizan el núcleo. En las figuras 3, 4 y 5 se presentan las permeabilidades obtenidas experimentalmente en núcleos de diferentes areniscas (referencias 5, 8 y 15), al igual que los valores de \bar{k}_D generados con el modelo.

En la figura 6 se presentan las distribuciones de las concentraciones del ácido, cuarzo y los silicatos, generados con el modelo de Hekim¹⁵; también se presentan las distribuciones de concentraciones generados con el modelo desarrollado en este trabajo. Las soluciones fueron obtenidas para un volúmen adimensional inyectado igual a 20. Las soluciones obtenidas mediante ambos modelos son similares, aún cuando el modelo de Hekim no considera los cambios de la porosidad en el proceso.

Finalmente, en las figuras 7 y 8 se presentan las concentraciones del ácido a la salida del núcleo, para diferentes tiempos de inyección, tanto las obtenidas experimentalmente por Lund y Hekim¹⁵ como las determinadas con este modelo. En ellas se observa una buena concordancia de los resultados.

4.3 Flujo Radial

El modelo de acidificación para flujo radial presentado en este trabajo describe bastante bien el flujo del fluido en el medio poroso, En la Tabla 3 se presentan las presiones adimensionales en la pared del pozo a diferentes tiempos reportadas por Van Everdingen¹⁹ para un gasto adimensional unitario y los resultados obtenidos con el modelo considerando la inyección de un fluido no reactivo. Inicialmente se observan diferencias no mayores del 1% disminuyendo paulatinamente a medida que se incrementa el tiempo. En la Tabla 4 se presentan los gastos adimensionales acumulativos a diferentes tiempos reportados en la misma referencia y calculados con el modelo considerando una presión de inyección constante en la pared del pozo. En este caso las diferencias a tiempos cortos llegan hasta un 3% pero al igual que en el caso anterior disminuyen considerablemente con el tiempo.

La permeabilidad promedio en la zona acidificada para una geometría radial, se obtuvo con la siguiente expresión:

$$\bar{k}_D = \frac{\ln r_{Dsd}}{\sum_{i=1}^n \frac{\ln r_{Di}}{k_{Di}}} \quad (4-4)$$

donde n es el número de celdas que discretizan la zona acidificada.

5.- DISCUSION DE RESULTADOS

En este capítulo se analiza la influencia que tiene cada uno de los parámetros que intervienen en el proceso de acidificación matricial sobre el comportamiento de la presión en el pozo y la evolución del beneficio logrado durante la acidificación.

El beneficio, o factor de beneficio, B_b , se define en este trabajo de manera análoga al factor de daño, s , empleado en la teoría de pruebas de presión. El beneficio es el daño neto negativo ocasionado por el aumento de permeabilidad en la región contactada por el ácido. Este depende del tiempo de estimulación, de las condiciones en que se realiza el proceso, de las características de la roca y de las condiciones existentes en la vecindad del agujero al inicio del proceso.

Con base en la permeabilidad promedio de la zona dañada a un tiempo de estimulación dado, es posible definir el daño a dicho tiempo de la manera siguiente²²:

$$s(t_D) = \left(\frac{1}{\bar{k}_D(t_D)} - 1 \right) \ln r_{Dsd} \quad (5-1)$$

En la ecuación anterior el radio adimensional de la zona dañada, r_{Dsd} , deberá reemplazarse por el radio de penetración del ácido en el caso en que este sea mayor que el primero. \bar{k}_D se calcula con la ecuación (4-4).

A partir de la ecuación (5-1) y los conceptos mencionados previamente, el factor de beneficio se define como:

$$Ba = s(t_D) - s \quad (5-2)$$

donde s representa el daño de la formación al inicio del tratamiento.

También es posible determinar el factor de beneficio a partir de la diferencia entre la presión en el pozo a un tiempo dado, p_{Dw} , y la presión que se tendría a dicho tiempo si se inyectara un fluido no reactivo, p_{Dw}^* , esto es:

$$Ba(t_D) = p_{Dw}(t_D) - p_{Dw}^*(t_D) \quad (5-3)$$

En el desarrollo de este trabajo se emplearon ambas ecuaciones para el cálculo del factor de beneficio, y se encontró una excelente concordancia entre ambos resultados. Los resultados que se presentan en este capítulo se obtuvieron a partir de la ecuación (5-3).

Para fines de presentación de los resultados se encontró conveniente expresar la evolución del beneficio de la acidificación en términos del volumen de ácido inyectado, t_D^* , como es usual en la literatura relacionada con el tema. Sin embargo, para fines del análisis del comportamiento de la presión en el pozo durante la acidificación, resulta conveniente expresar los resultados en términos del tiempo adimensional, t_D , ($t_D^* = C_{JD} t_D$).

Considerando que en ocasiones a la inyección del ácido antecede un bache de fluido no reactivo, se investigó el efecto que éste tiene sobre el comportamiento de la presión y del factor de beneficio durante la estimulación. En la figura 9 se muestra la evolución del factor de beneficio en función del volúmen adimensional de ácido inyectado, considerando diferentes volúmenes de fluido no reactivo y diferentes valores de daño; el resto de los parámetros se mantuvieron constantes y se reportan en la gráfica. Los resultados mostrados indican que el volúmen del bache no afecta el comportamiento del factor de beneficio.

En las figuras 10, 11 y 12 se muestra el efecto del bache de fluido no reactivo sobre el comportamiento de la presión en el pozo durante la estimulación. Como es de esperarse, la presión en el pozo al inicio de la inyección del ácido es mayor a medida que el volúmen del bache aumenta. Al inicio del proceso, los cambios en la permeabilidad ocasionados por la disolución de los minerales, son relativamente pequeños y no afectan la tendencia creciente de la presión causada por la inyección. Obsérvese que a medida que transcurre el proceso, la permeabilidad en la zona vecina al pozo aumenta en tal forma que la presión se abate hasta que los minerales accesibles al ácido son removidos. Después de esto, la presión en el pozo tiende a aumentar. Independientemente de la presión al inicio de la inyección del ácido, las curvas convergen a una curva envolvente correspondiente al caso de estimulación a la formación sin daño, representada con la línea punteada.

Se investigó el efecto de la compresibilidad del fluido sobre el comportamiento de la acidificación. Se observó que para un valor dado de daño, el efecto de C_{JD} es considerable sólo para volúmenes de inyección relativamente pequeños; sin embargo, el

efecto es despreciable para volúmenes adimensionales de orden práctico. También se observó que las diferencias iniciales se acentúan a medida que el daño de la formación es mayor. La figura 13 muestra tal efecto para valores de daño de 2 y 4.

El daño de la formación al inicio del tratamiento juega un papel importante en el comportamiento del beneficio durante la acidificación, como puede apreciarse en la figura 14, donde se presentan resultados para valores de daño de 0, 2 y 4 y un radio adimensional de daño de 2. Al inicio del proceso, es decir cuando el volúmen de ácido inyectado es muy pequeño, la influencia de daño es mínima, pero a medida que se incrementa el volúmen de ácido inyectado la influencia se acentúa, hasta que la diferencia entre cada curva es igual a la diferencia de daños entre ellas; es en este punto cuando el ácido ha disuelto todos los minerales accesibles de esa zona. Obsérvese en la parte intermedia que a medida que aumenta el daño aumenta el beneficio de la acidificación. Esto puede explicarse de la siguiente manera: aún cuando se trata de la misma formación, la existencia de una zona dañada significa un incremento en el volúmen de los silicatos ahí presentes (ver Apéndice B). Si nos referimos a la ecuación (2-34) observamos que para mantener constante el Número de Actividad del Acido para los silicatos, Acs , cuando se incrementa la concentración de los mismos, Wos , es necesario aumentar la concentración inicial del ácido, Co , lo que aumenta su actividad.

Un efecto similar al anterior se observó cuando se analizó la influencia del radio adimensional de la zona dañada sobre el comportamiento del beneficio para un valor dado de daño, ver figuras 17 y 18. Nótese que a medida que aumenta el radio, el beneficio es menor cuando se ha inyectado un cierto volúmen de ácido, puesto que la

concentración de silicatos debida al daño disminuye.

En las figuras 15 y 16 se muestra el efecto del daño de la formación sobre la presión adimensional en el fondo del pozo en función del volúmen adimensional de ácido inyectado. Se observa que cuando el daño aumenta, mayor es la presión que se requiere para iniciar el proceso; a medida que el ácido disuelve los minerales, esta presión decae hasta alcanzar la presión que corresponde a la línea base de cero daño y cero bache de fluido no reactivo.

El comportamiento de la presión en función del volúmen del ácido inyectado para diferentes radios de daño se presenta en las figuras 19 y 20. Obsérvese que mientras más confinado esté el daño en la cercanía del pozo, el abatimiento de la presión es mayor debido a que en esas circunstancias el beneficio inicial del ácido es mayor. A medida que se aumenta el volúmen de ácido inyectado, la diferencia del beneficio entre cada curva disminuye.

En la figura 21 se presenta el comportamiento del beneficio de la acidificación para diferentes valores del Número de Actividad del Acido, A_c , y del Número de Damkohler, D_a . Nótese que cambios en un orden de magnitud en los valores de estos parámetros, muestran que el factor de beneficio es más sensible a la variación de A_c que a la de D_a . Si se mantiene constante D_a , se observa, para un volúmen dado de ácido, que el beneficio es mayor a medida que A_c aumenta. El comportamiento anterior se explica si se considera que para una formación dada, un aumento en A_c implica un aumento en la concentración inicial de ácido. Ahora bien, para valores constantes de A_c , el beneficio que se obtiene al variar D_a , muestra dos diferentes situaciones: al inicio del proceso se observa que el beneficio varía en forma directa

con D_0 , sin embargo existe un valor de t_D^* a partir del cual el efecto se invierte. Esto explica las observaciones de campo presentadas por Templeton y Cols.¹⁷ donde indican que cuando el volúmen de ácido es limitado, el inyectar a ritmos altos no siempre resulta en un mayor beneficio.

Las figuras 22 a 27 muestran el comportamiento de la presión en el pozo y del factor de beneficio en términos del tiempo adimensional, t_D , para el caso de un solo mineral soluble. El comportamiento es similar al descrito en los párrafos anteriores. Sin embargo en estas figuras se presenta información detallada a tiempos cortos, no incluida en las figuras previas.

CONCLUSIONES

- 1.- Se desarrolló un nuevo simulador del proceso de acidificación matricial en areniscas. Difiere de los publicados anteriormente en la inclusión de una ecuación adicional, ecuación de difusión, que permite obtener simultáneamente la distribución de presiones en un yacimiento e incluir los cambios dinámicos de la permeabilidad y la porosidad ocasionados por la disolución de los minerales.
- 2.- El modelo permite evaluar el comportamiento de la presión en el pozo durante el proceso de acidificación.
- 3.- El modelo permite evaluar el beneficio de la acidificación directamente a través de la respuesta de presión en el pozo.
- 4.- Se investigó el efecto de los parámetros que gobiernan el proceso sobre el comportamiento de la presión en el pozo y del factor de beneficio. Además de los parámetros propios del proceso de acidificación, se incluyeron los parámetros propios de la disciplina de pruebas de presión, como son; la compresibilidad del fluido, C_{fD} , el radio de la zona de daño, r_{Dsd} , el daño de la formación, s , y el volumen del fluido no reactivo, V_{Db} .
- 5.- El volumen de fluido no reactivo que antecede al ácido no ejerce ninguna influencia en el comportamiento del beneficio de la acidificación, sin embargo es importante en el comportamiento de la presión.
- 6.- La influencia de la compresibilidad del fluido sobre el factor de beneficio es despreciable a volúmenes prácticos de ácido inyectado.

- 7.- El daño de la formación y el radio de la zona dañada influyen considerablemente y de manera similar en el comportamiento de la presión y del factor de beneficio cuando el resto de los parámetros se consideran constantes e iguales en la zona limpia y la zona dañada
- 8.- El Número de Damkohler y el Número de Actividad del Acido son definitivos en el comportamiento de la presión y del beneficio durante el proceso de acidificación.
- 9.- Los cambios de porosidad ocasionados por la disolución de los minerales, son muy pequeños comparados con los cambios de las concentraciones del ácido y de los minerales, por lo que pueden considerarse despreciables, durante el proceso de acidificación.
- 10.- Cuando el volumen de ácido es limitado, no siempre resulta lo mejor inyectar a un ritmo de inyección máximo.

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

TABLA 1

Dependencia de las Funciones y de las Relaciones

<u>Función</u>	<u>Variables Independientes</u>	<u>Variables Dependientes</u>
F_{1i}	$C_{Di-1}, C_{Di}, C_{Di+1}, \xi_{qi}, \xi_{si}$	$\phi_{Di}, V_{Di}, v_{Di}$
F_{2i}	C_{Di}, ξ_{qi}	V_{Di}
F_{3i}	C_{Di}, ξ_{si}	V_{Di}
F_{4i}	$P_{Di-1}, P_{Di}, P_{Di+1}$	$k_{Di+\frac{1}{2}}, k_{Di-\frac{1}{2}}$
ϕ_{Di}^{\dagger}	ξ_{qi}, ξ_{si}	
v_{Di}	$P_{Di-1}, P_{Di+1}, \xi_{qi}, \xi_{si}$	k_{Di}
k_{Di}	ξ_{qi}, ξ_{si}	
$k_{Di-\frac{1}{2}}$	$\xi_{qi-1}, \xi_{si-1}, \xi_{qi}, \xi_{si}$	
$k_{Di+\frac{1}{2}}$	$\xi_{qi+1}, \xi_{si+1}, \xi_{qi}, \xi_{si}$	

† Nótese que en este trabajo los cambios de la porosidad con respecto a la presión se consideran despreciables comparados con los cambios debidos a la disolución de los minerales

TABLA 2

Comparación de los resultados obtenidos con la solución analítica y la solución numérica para $t_D^2 = 45$, $D_{as} = 6.7$, $A_{cs} = 0.010$ y $\beta = 5$.

r_D	Solución Analítica		Modelo $\phi = ctte$		Modelo $\phi = \phi(x, t)$	
	C_D	ξ_s	C_D	ξ_s	C_D	ξ_s
0.0	1.0000	0.0476	1.0000	0.0478	1.0000	0.0385
0.1	0.9563	0.0895	0.9563	0.0895	0.9677	0.0774
0.2	0.8803	0.1622	0.8806	0.1618	0.8976	0.1499
0.3	0.7611	0.2759	0.7616	0.2750	0.7669	0.2696
0.4	0.6009	0.4285	0.6015	0.4270	0.5777	0.4337
0.5	0.4248	0.5961	0.4254	0.5943	0.3782	0.6108
0.6	0.2695	0.7439	0.2700	0.7422	0.2218	0.7602
0.7	0.1567	0.8511	0.1572	0.8497	0.1218	0.8633
0.8	0.0859	0.9184	0.0864	0.9174	0.0645	0.9258
0.9	0.0455	0.9568	0.0459	0.9561	0.0336	0.9606
1.0	0.0236	0.9776	0.0239	0.9772	0.0173	0.9797

TABLA 3

Comparación de las presiones adimensionales obtenidas con este modelo y con la solución analítica de Van Everdingen¹⁹

	Van Everdingen	Modelo
t_D	p_D	p_D
0.05	0.229	0.2266
0.10	0.315	0.3118
0.20	0.424	0.4201
0.50	0.616	0.6134
0.70	0.702	0.6994
1.00	0.802	0.7997
2.00	1.020	1.0148
5.00	1.362	1.3584
7.00	1.500	1.4983
10.00	1.651	1.6526
20.00	1.960	1.9558
50.00	2.388	2.3894
70.00	2.550	2.5529
100.00	2.723	2.7277
500.00	3.516	3.5192
1000.00	3.860	3.8687

TABLA 4

Comparación de los gastos acumulativos adimensionales obtenidos con este modelo y con la solución analítica de Van Everdingen¹⁰

	Van Everdingen	Modelo
t_D	P_D	P_D
0.05	0.278	0.2697
0.10	0.404	0.4032
0.20	0.606	0.5985
0.50	1.020	1.0301
1.00	1.570	1.5791
2.00	2.442	2.4525
5.00	4.541	4.5480
10.00	7.417	7.4195
20.00	12.29	12.203
50.00	24.82	24.835
100.00	43.01	43.058
200.00	75.86	75.493
500.00	162.4	162.242
1000.00	293.1	292.87
5000.00	1188.0	1188.9
10000.00	2196.0	2200.4

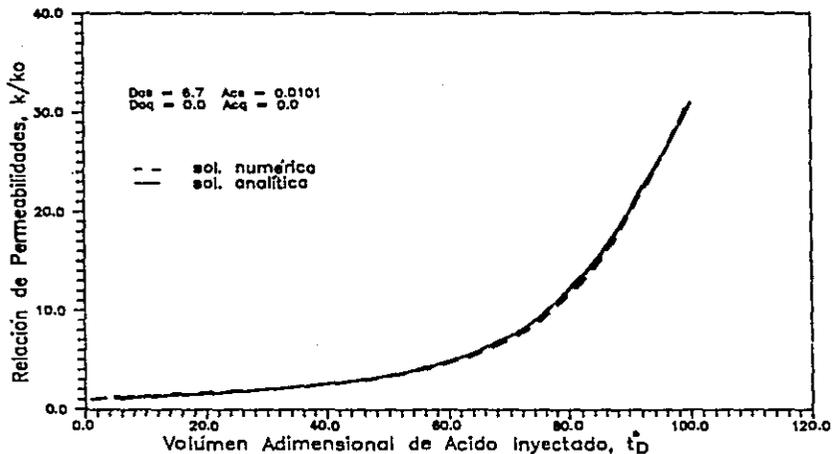


FIGURA 2.- Comparación de la relación de permeabilidades del modelo y la solución analítica para un solo mineral soluble.

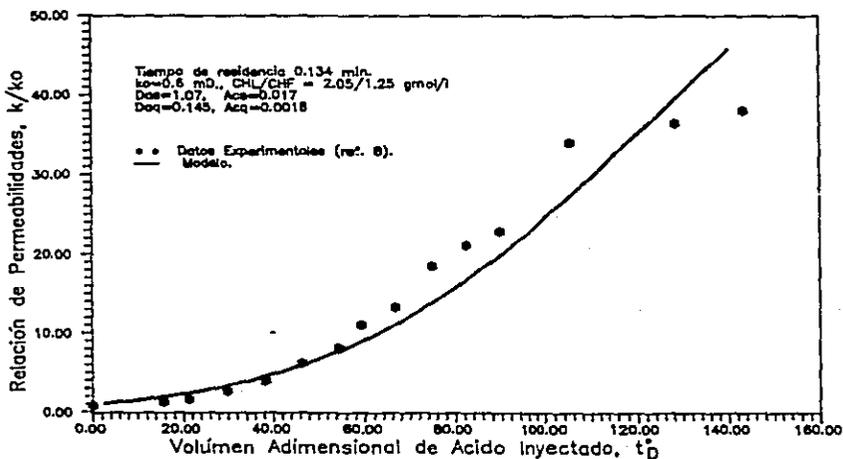


FIGURA 3.- Comparación entre datos de permeabilidad obtenidos experimentalmente y calculados con el modelo.

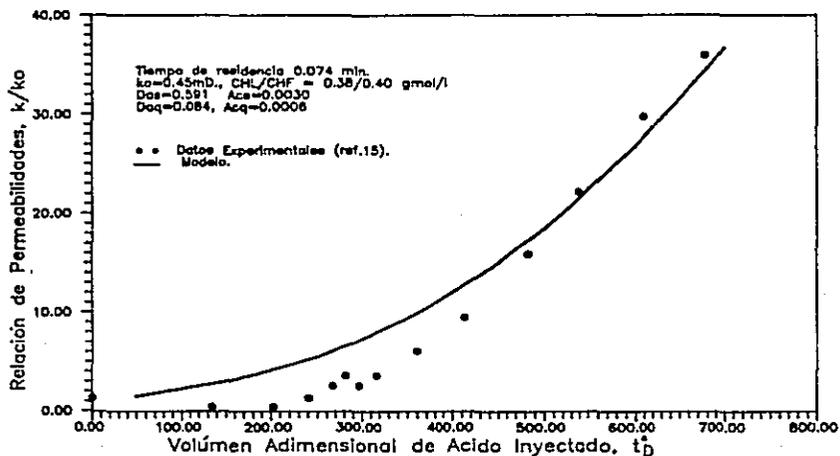


FIGURA 4.— Comparación entre datos de permeabilidad obtenidos experimentalmente y calculados con el modelo.

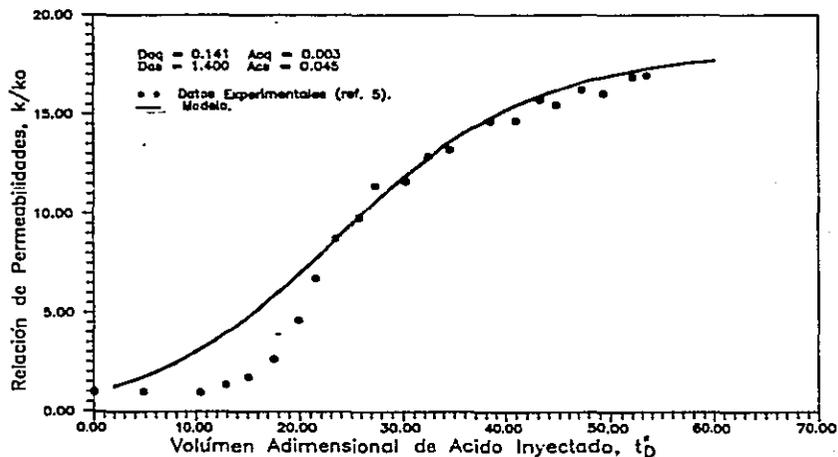


FIGURA 5.— Comparación entre datos de permeabilidad obtenidos experimentalmente y calculados con el modelo.

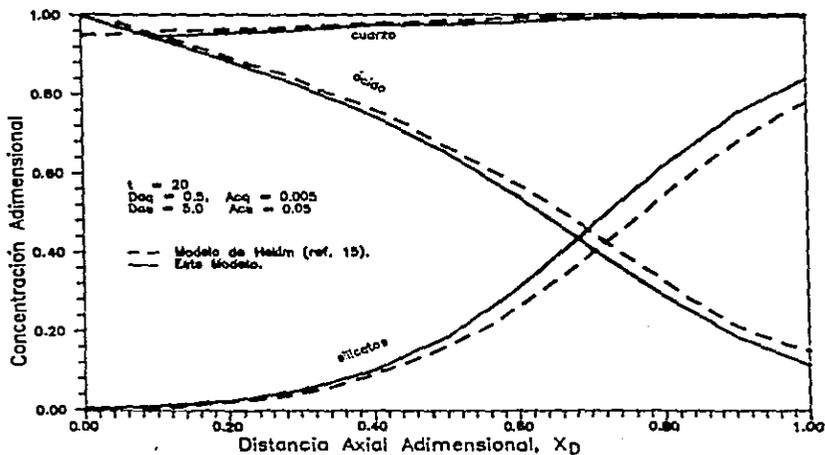


FIGURA 6. - Comparación de los perfiles de concentración de los minerales y el ácido determinados con este modelo y con el modelo de Bekim.

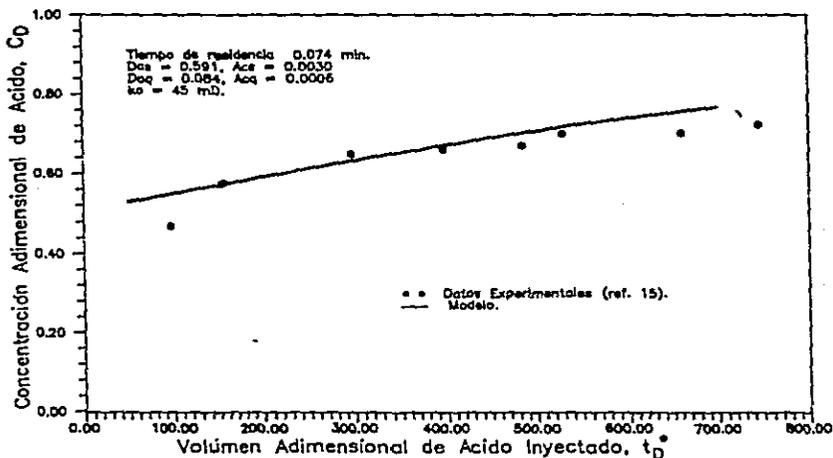


FIGURA 7. - Comparación entre la concentración del ácido a la salida del núcleo calculada con el modelo y la determinada experimentalmente.

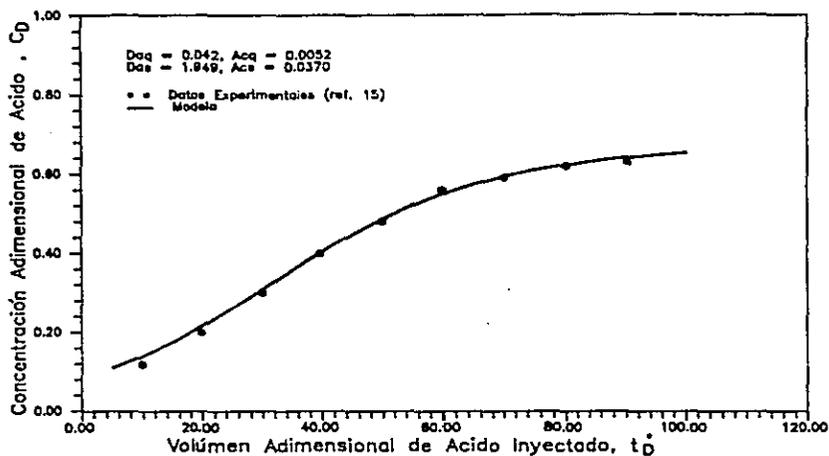


FIGURA 8.- Comparación entre la concentración del ácido a la salida del núcleo calculada con el modelo y la determinada experimentalmente.

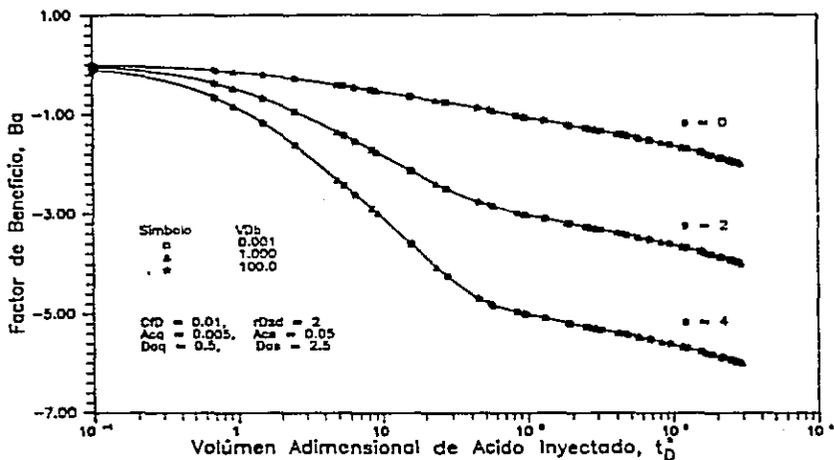


FIGURA 9.- Influencia del bache del fluido no reactivo inyectado antes de la acidificación, sobre el factor de beneficio.

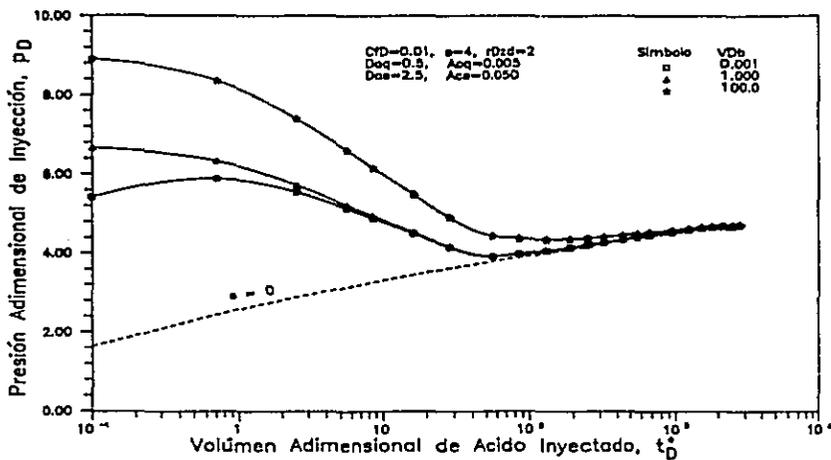


FIGURA 10.- Influencia del volúmen del fluido no reactivo sobre la presión adimensional de inyección.

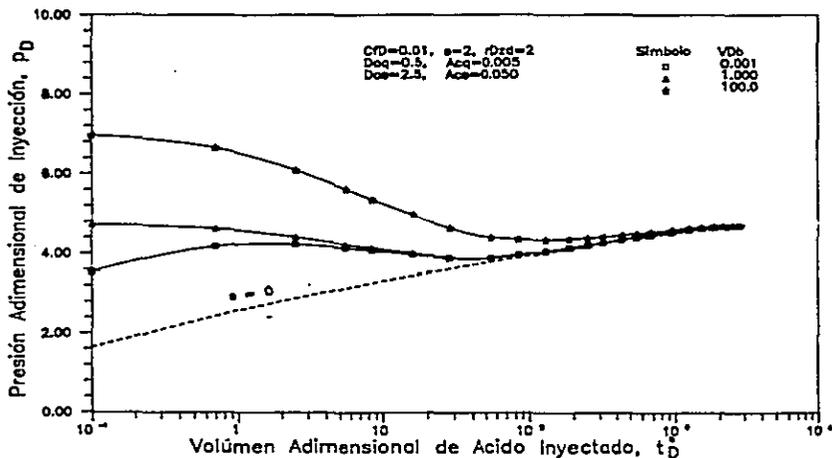


FIGURA 11.- Influencia del volúmen del fluido no reactivo sobre la presión adimensional de inyección.

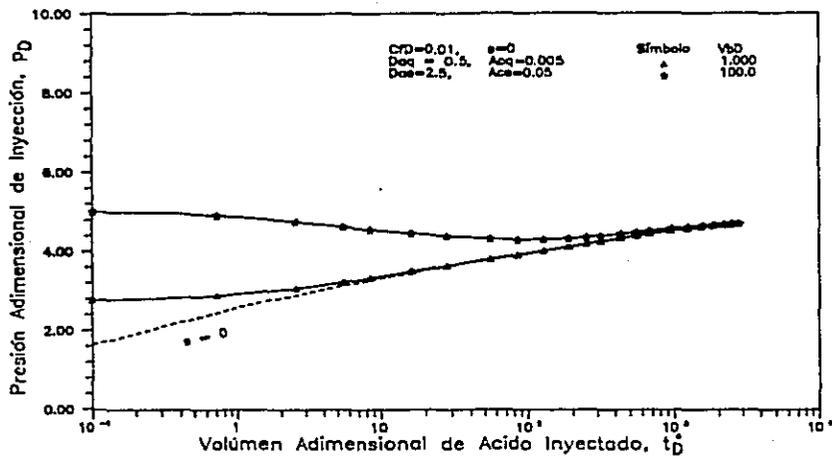


FIGURA 12.- Influencia del volumen de fluido no reactivo sobre la presión adimensional de inyección del ácido.

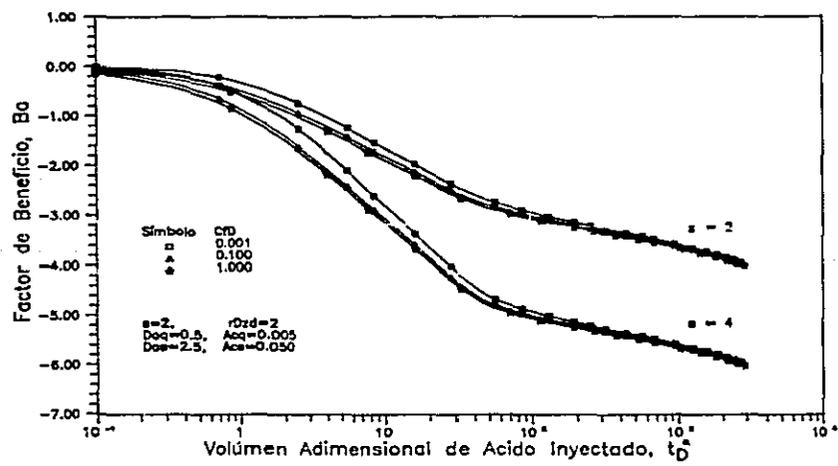


FIGURA 13.- Influencia de la compresibilidad adimensional del fluido no reactivo sobre el beneficio de la acidificación.

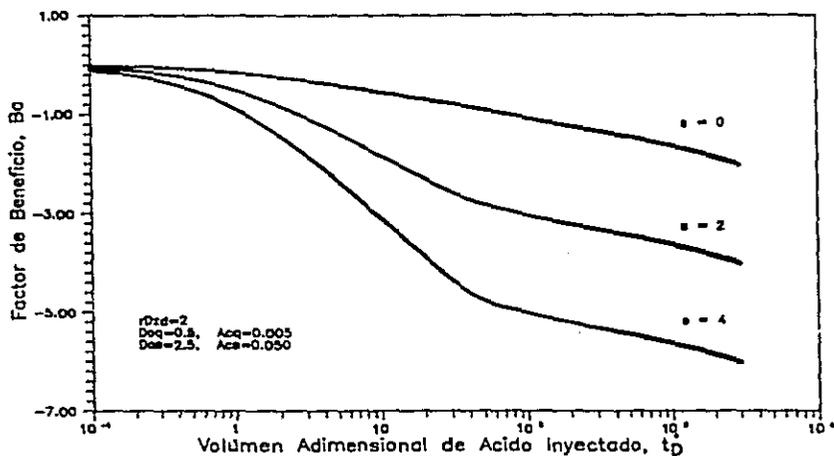


FIGURA 14.— Influencia del daño inicial de la formación en el comportamiento del beneficio de la acidificación durante el proceso.

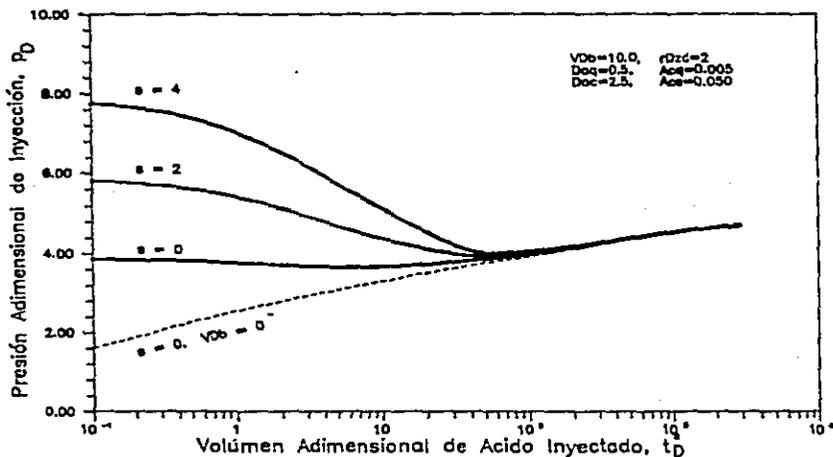


FIGURA 15.— Influencia del daño inicial de la formación en el comportamiento de la presión adimensional de inyección.

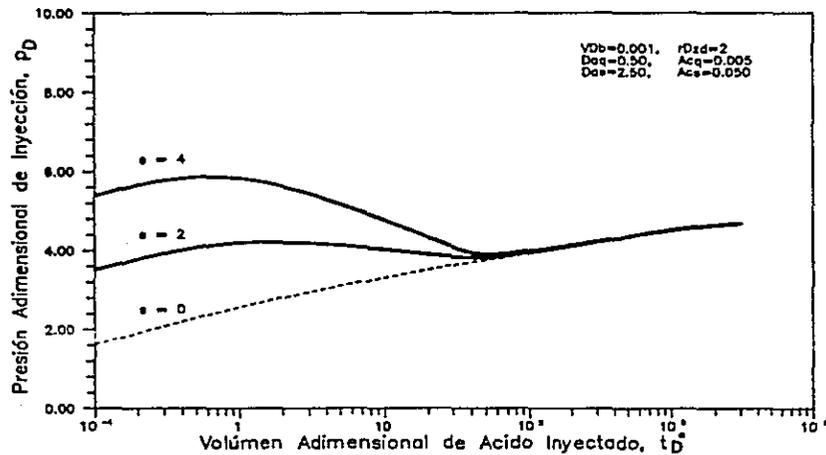


FIGURA 16.- Influencia del daño inicial de la formación en el comportamiento de la presión adimensional de inyección.

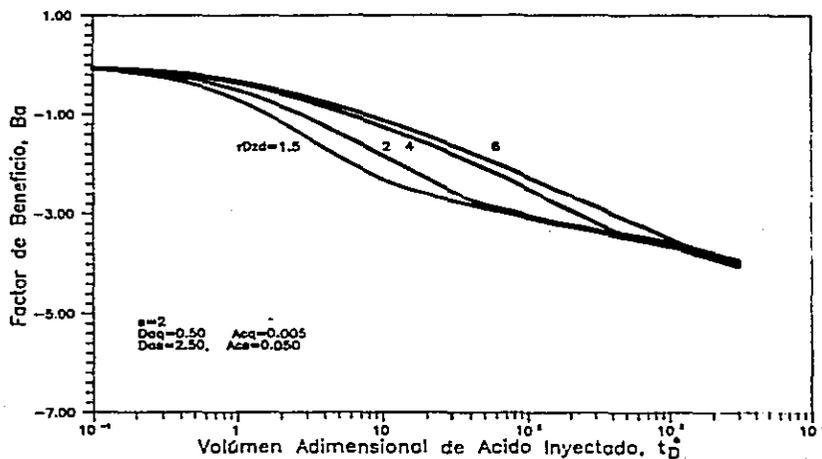


FIGURA 17.- Influencia del radio de daño en el beneficio de la acidificación.

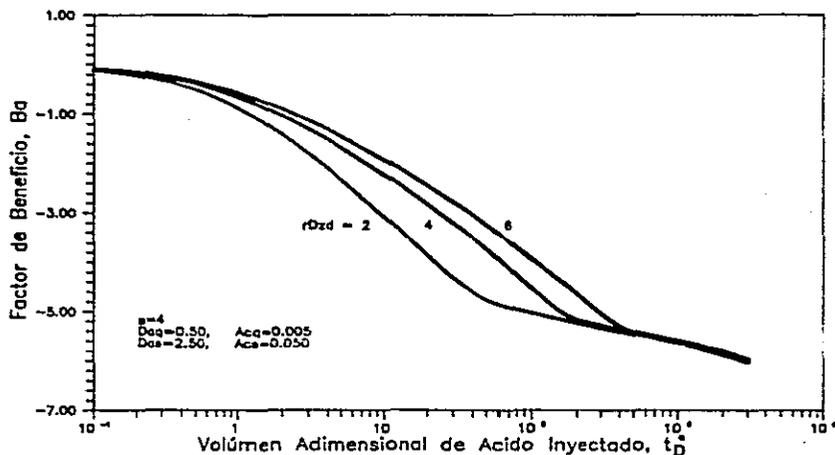


FIGURA 18.- Influencia del radio de daño sobre el factor de beneficio durante el proceso de acidificación.

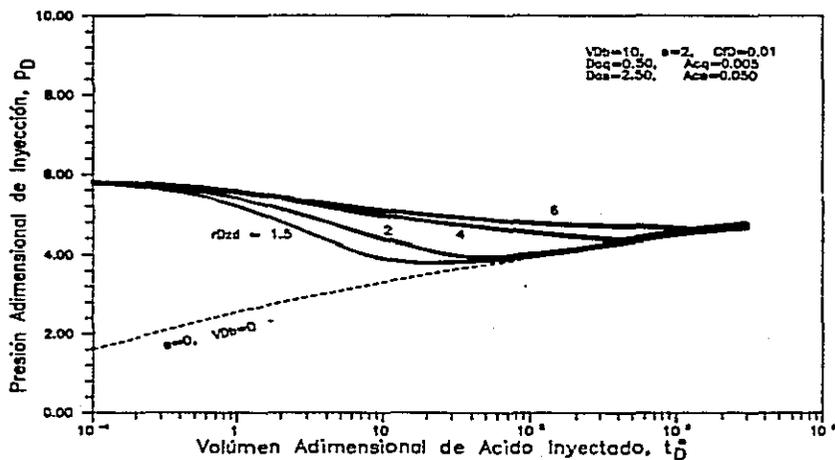


FIGURA 19.- Influencia del radio de la zona dañada sobre la presión adimensional durante la acidificación.

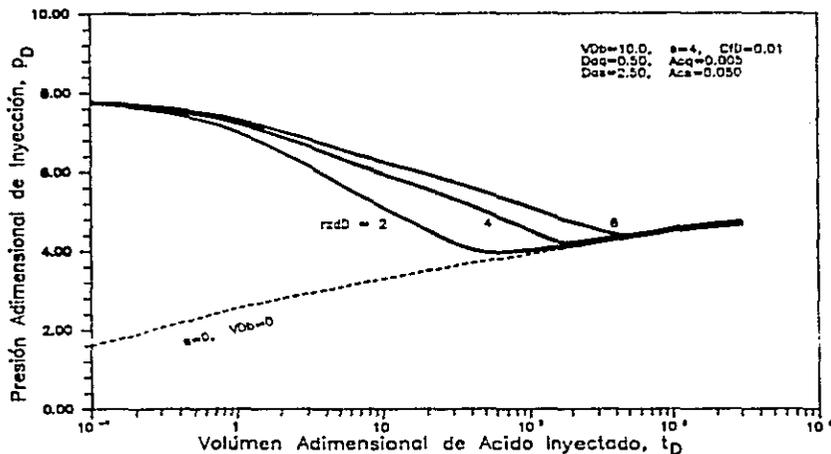


FIGURA 20.- Influencia del radio de la zona dañada sobre la presión adimensional durante la acidificación.

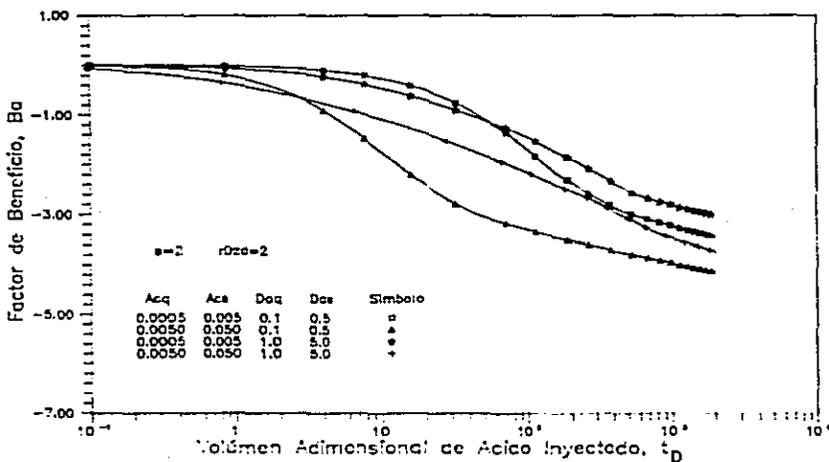


FIGURA 21.- Influencia del Número de Damkohler y del Número de Actividad del Acido sobre el factor de beneficio durante la acidificación.

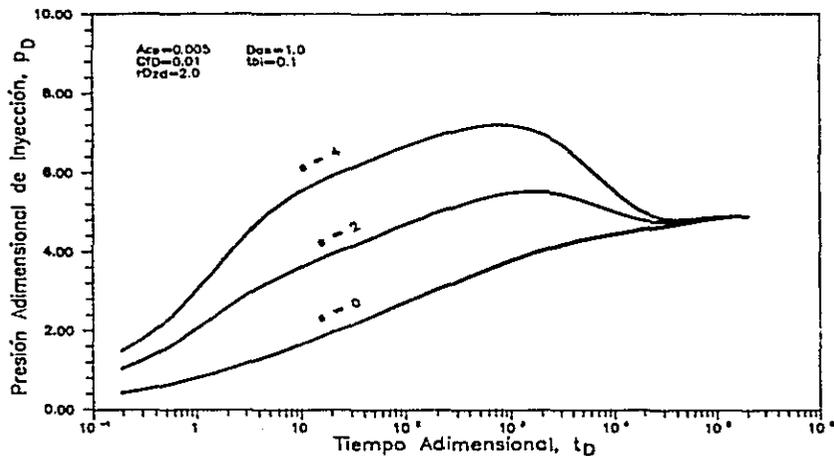


FIGURA 22.- Influencia del daño de la formación sobre la presión de inyección en función del tiempo adimensional.

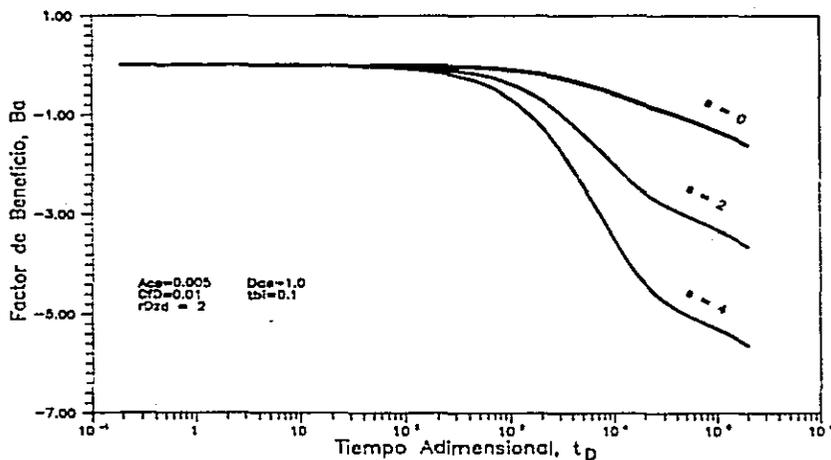


FIGURA 23.- Influencia del daño de la formación sobre el comportamiento del beneficio durante la acidificación.

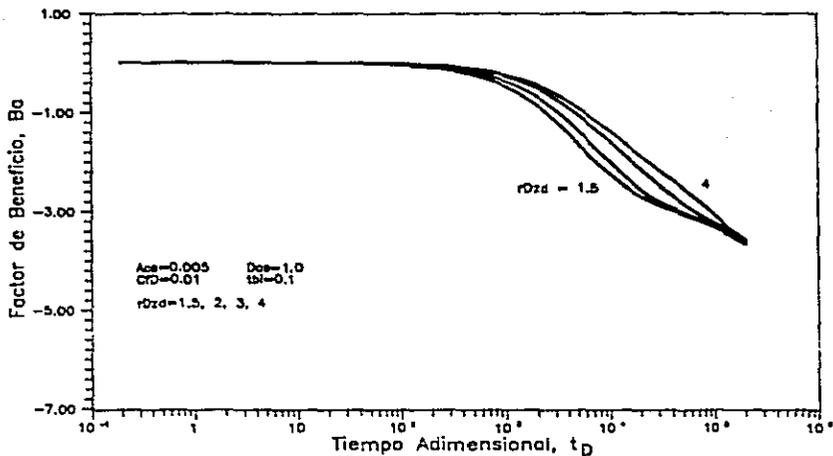


FIGURA 24.- Influencia del radio de la zona dañada sobre el comportamiento del factor de beneficio durante la acidificación.

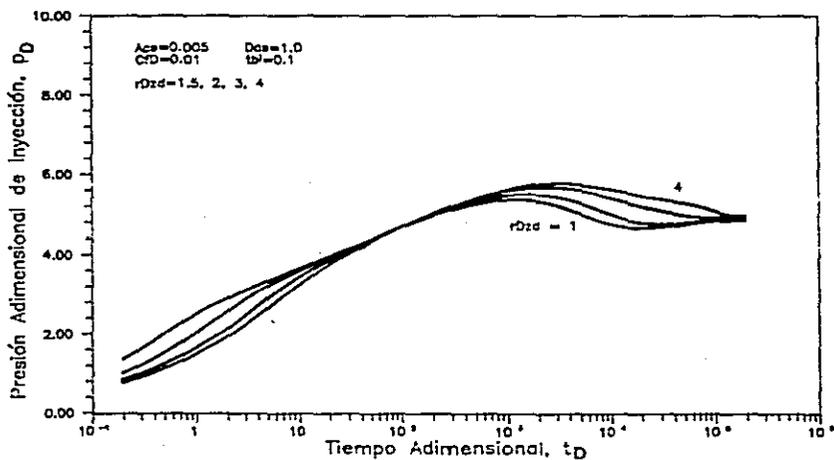


FIGURA 25.- Influencia del radio de la zona dañada sobre la presión adimensional de inyección durante el proceso de acidificación.

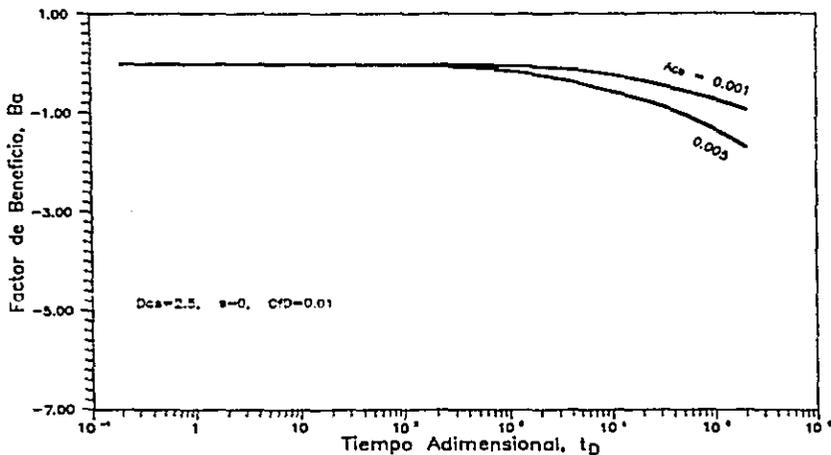


FIGURA 26.— Influencia del Número de Actividad de Acido sobre el factor de beneficio, considerando un mineral soluble.

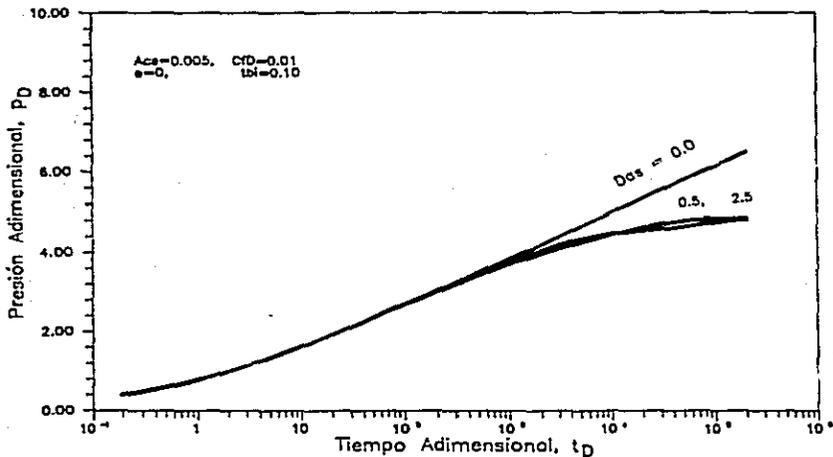


FIGURA 27.— Influencia del Número de Damkohler sobre la presión de inyección, considerando un solo mineral soluble.

NOMENCLATURA

Ac - Número de Capacidad del Acido, adimensional

B - Factor volumétrico, L_{0cs}^3/L_{0cv}^3

Ba - Factor de Beneficio, adim.

C - Concentración del ácido, $mol HF/L^3$

C_f - Compresibilidad del fluido, $(F/L^2)^{-1}$

Da - Número de Damkohler, adimensional

k - Permeabilidad, L^2

k₁ - Constante de reacción del ácido con cada mineral, $1/t \cdot mol HF/L^3$

k₁, K₁, a - Constantes específicas de la reacción

M - Peso molecular, F/mol .

nd - Número de celdas en la zona dañada

ns - Número de celdas en la zona limpia

p - Presión, F/L^2

q - Ritmo de inyección, L^3/t

R - Ritmo de reacción de ácido, $mol HF/L^3/t$

r - Distancia radial, L

- r_A - Ritmo de disolución de los minerales, $\text{mol } j/L^3/t$
 S - Superficie interna específica de la arenisca, L^2/L^3
 t - Tiempo, t
 v - Velocidad superficial del ácido, L/t
 W - Concentración del mineral, $\text{mol } j/L^3$
 W_1 - Concentración irreductible del mineral, $\text{mol } j/L^3$

Subíndices y Superíndices

D - adimensional

HF - ácido fluorhídrico

HCL - ácido clorhídrico

i - nodo

iny - inyección

j - relativo a los minerales

n - periodo de tiempo

o - original o inicial

q - cuarzo

r - radial

s - silicatos

w - en la pared del pozo

zd - zona dañada

zl - zona limpia

ν - nivel de iteración en el método de *Newton-Raphson*

Letras Griegas

α - volúmen soluble del mineral

β - constante en el exponente de la relación porosidad-permeabilidad

Δ - incrementos en la discretización

μ - viscosidad, $F t/L^2$

ξ - concentración adimensional del mineral

ρ - densidad, F/L^3

σ - coeficiente estequiométrico de la reacción *moles HF/moles j*

ϕ - porosidad, fracción

REFERENCIAS

- 1.- Smith,C.F. & Hendrickson, A.R.: "Hydrofluoric Acid Stimulation of Sandstone Reservoirs", J. Pet. Tech. (Feb. 1965), 215-222; Trans. AIME, 234.
- 2.- Gatewood, J.R., Hall,B.E., Robert,L.D. & Lasater,R.M.: "Predicting Results of Sandstone Acidisation", J. Pet. Tech. (Jun. 1970), 693-700.
- 3.- Lund,K., Fogler,H.S. & McCune,C.C.: "Acidisation I - On the Dissolution of Dolomite in HCl", Chem. Eng. Sci (Mar. 1973), 691-700.
- 4.- Fogler,H.S. & Lund,K.: "Acidisation III - The Kinetics of the Dissolution of Sodium and Potassium Feldspars in HF/HCl Mixtures", Chem. Eng. Sci. (Mar. 1975), 1325-1332.
- 5.- Lund,K., Fogler,H.S. & McCune,C.C.: "Predicting the Flow and Reaction of HCl/HF Acid Mixtures in Porous Sandstone Cores", Soc. Pet. Eng. J. (Oct. 1976), 248-260, Trans.,AIME, 216.
- 6.- Smith,C.F., Rose,W.M. & Hendrickson,A.R.: "Hydrofluoric Acid Stimulation - Developments for Fields Application", SPE 1284, 40th Meeting Annual, Oct 1965.
- 7.- Farley,L.T., Miller,B.M. & Schoettle,V.: "Design Criteria for Matrix Stimulation with Hydrochloric-Hydrofluoric Acid", J. Pet. Tech. (Abril 1970), 433-440.
- 8.- Lund,K. & Fogler,H.S.: "Acidisation V - The Predictions of the Movement of Acid and Permeability Fronts in Sandstones", Chem. Eng. Sci. (Mayo 1976), 381-392.
- 9.- Fogler,H.S. & McCune,C.C.: "On the Extension of the Model of Matrix Acid Stimulation to Different Sandstones", AIChE, J. (jul 1976), 799-805.
- 10.- Williams,B.B. & Whiteley,M.E.: "Hydrofluoric Acid Reaction with Porous Sandstone", Soc. Pet. Tech. J. (Sept. 1971).

- 11.- Williams, B.B. "Hydrofluoric Acid Reaction with Sandstone Formation", J. Eng.- Ind. Trans. AIME (Feb. 1975), 252-258.
- 12.- McElhiney, J.E., Schalge, A.L., McKnight, R.S. & Robertson, J.R.: "Coreflood - Acidising: Model, Measurement and Methodology", International Symposium on Oil Field and Geothermal Chemistry, SPE, artículo n° 7891, Houston, Tex. (1979).
- 13.- Hill, A.D., Lindsay, D.M. & Schechter, R.S.: "Sandstone Acidising, The Development of Design Methods", International Symposium on Oil Field and Geothermal Chemistry, SPE, artículo n° 6607, Dallas, Tex. (1977).
- 14.- Bird, R.B., Steward, W.E. & Lightfoot, E.N.: "Fenómenos de Transporte", Ed. Reverté, (1975).
- 15.- Hekim, Y. & Fogler, H.S.: "On the Movement of Multiple Reaction Zones in Porous Media", AIChE, J. (Mayo, 1980), 403-411.
- 16.- Fogler, H.S., McCune, C.C. & Kline, W.E.: "An Experimental Technique for Obtaining Permeability-Porosity Relationships in Acidized Porous Media", I&EC Fund (1979), 188-191.
- 17.- Templeton, C.C. Richardson, E.A., Karnes, G.T. & Lybarger, J.H.: "Self - Generating Mud Acid", J. Pet. Tech. (Oct. 1975), 1199-1203.
- 18.- Williams, B.B., Gidley, J.L. & Schetcher, R.S.: "Acidising Fundamentals", No-mograma vol. 6 SPE.
- 19.- Van Everdingen, A.F. & Hurst, W.: "The Application of the Laplace Transformation to flow Problems in Reservoirs", Pet. Trans. of AIME (Dic. 1949), 305-325.
- 20.- Rodríguez de la Garza F.: "Un Simulador Numérico del Flujo Multifásico Hacia Pozos Naturalmente Fracturados", AIPM vol. 27, No. 6 (Jun 1987), 17-27

- 21.- Hekim, Y., Fogler, H.S. & McCune, C.C.: "The Radial Movement of Permeability Fronts and Multiple Reaction Zones in Porous Media", SPE of AIME (Feb 1987), 99-107.
- 22.- Earlougher, Robert C.: "Advances in Well Test Analysis", SPE Monograph, Vol 5. (1977)

APENDICE A

Simplificación de la Ecuación de Continuidad del Ácido

La ecuación de continuidad para flujo radial de ácido en un medio poroso en coordenadas cilíndricas, en su forma mas general queda expresada como (ver referencia 14. tabla 18.2-1):

$$\frac{\partial \phi C_A}{\partial t} + \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r N_{Ar}) + \frac{1}{r} \frac{\partial N_{A\theta}}{\partial \theta} + \frac{\partial N_{Az}}{\partial z} \right) = R_A \quad (A-1)$$

si no existe transporte del componente A en la dirección θ y z la ecuación anterior se reduce a:

$$\frac{\partial \phi C_A}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r N_{Ar}) = R_A \quad (A-2)$$

donde N_{Ar} es la densidad de flujo molar. De la misma referencia, tabla 16.1-3.

$$N_{Ar} = C_A v^* + J_A^* \quad (A-3)$$

donde J^* es la densidad de flujo molar de difusión y v^* es la velocidad media molar de la especie A .

Tomando en cuenta que la velocidad de difusión de la especie A relativa a la velocidad media molar (v) está representada por $(v - v^*)$ y que para fines prácticos en problemas de acidificación matricial, el transporte difusivo es tan pequeño que

puede despreciarse¹², tendremos que; $J^* = 0$ y $v = v^*$, por lo tanto la ecuación (A-3) puede expresarse como:

$$N_{Ar} = C_A v \quad (A-4)$$

introduciendo (A-4) en la ecuación (A-2) llegamos a:

$$\phi \frac{\partial C_A}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r C_A v) = R_A \quad (A-5)$$

desarrollando la ecuación (A-5):

$$\phi \frac{\partial C_A}{\partial t} + C_A \frac{\partial \phi}{\partial t} + \frac{C_A}{r} \frac{\partial r v}{\partial r} + v \frac{\partial C_A}{\partial r} = R_A \quad (A-6)$$

o sea

$$\phi \frac{\partial C_A}{\partial t} + v \frac{\partial C_A}{\partial r} + C_A \left[\frac{\partial \phi}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial r v}{\partial r} \right] = R_A \quad (A-7)$$

Por otro lado la ecuación para el flujo de un fluido en régimen radial y coordenadas cilíndricas en su forma más general queda expresada como:

$$\frac{\partial \phi r}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial t} (r \rho v_r) = 0 \quad (A-8)$$

Si se considera flujo Darciano en el medio poroso y la viscosidad constante, podemos expresar la ecuación (A-8) como:

$$\phi C_f \frac{\partial p}{\partial t} + \frac{\partial \phi}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(rv) - \frac{k}{\mu} C_f \left(\frac{\partial p}{\partial r} \right)^2 = 0 \quad (A-9)$$

donde: $C_f = \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial p}$.

Si C_f es muy pequeña y los gradientes de presión también lo son, tenemos que (A-9) se reduce a:

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(rv) = -\phi C_f \frac{\partial p}{\partial t} \quad (A-10)$$

(A-10) en (A-7)

$$\phi \frac{\partial C_A}{\partial t} + v \frac{\partial C_A}{\partial r} - \phi C_f \frac{\partial p}{\partial t} = R_A \quad (A-11)$$

APENDICE B

Determinación del Volúmen de Silicatos en la Zona Dañada

En este trabajo se consideró que las partículas sólidas que provocan el daño a la formación tienen un ritmo de disolución similar al que presentan los silicatos. Para incluir este volúmen extra de sólidos en el proceso de acidificación, se agregaron al grupo de los silicatos de la siguiente manera:

Partiendo de la definición del daño de la formación²³ podemos evaluar la permeabilidad promedio de la zona dañada como sigue;

$$\overline{k_{Dsd}} = \frac{1}{\ln r_{Dsd} + 1} \quad (B-1)$$

Una vez evaluada la permeabilidad en esta zona, se evalúa el decremento de la porosidad a partir de la relación porosidad-permeabilidad dada en la referencia 16,

$$\overline{k_{Dsd}} = \exp\left(\beta \frac{\Delta\phi}{\Delta\phi_{max}}\right) \quad (B-2)$$

donde, para un sólo mineral

$$\Delta\phi_{max} = (1 - \phi)(W_0 - W_1) \frac{M_s}{\rho_s} \quad (B-3)$$

es decir que $\Delta\phi_{max} = \alpha_s$, por lo tanto

$$\Delta\phi = \frac{\alpha_s \ln \overline{k_{Dsd}}}{\beta} \quad (B-4)$$

Una vez evaluado el decremento de la porosidad adimensional en la zona dañada, se calculó la porosidad adimensional y la concentración adimensional de los silicatos como sigue:

$$\phi_{Dzd} = 1 + \frac{\Delta\phi}{\phi_0} \quad (B-5)$$

$$\xi_s = 1 - \frac{\Delta\phi}{\alpha_s} \quad (B-6)$$

APENDICE C

Aproximación de las Ecuaciones Diferenciales Mediante Diferencias Finitas.

La solución numérica de las ecuaciones diferenciales que gobiernan el proceso de acidificación matricial consiste en cambiar el dominio continuo, en espacio y tiempo, en que estas se aplican, por un dominio discreto. La discretización de la región de flujo asociada al pozo se encuentra esquematizada en la figura 1. Similarmente podemos imaginar al tiempo discretizado a través de intervalos o etapas sucesivas.

Si elegimos un esquema de aproximación implícito en tiempo, $n+1$, para las ecuaciones diferenciales, en el nodo i tendremos lo siguiente:

ecuación del ácido,

$$\left[\frac{\phi}{C_{ID}} \frac{\partial C_D}{\partial t_D} \right]_i^{n+1} + \left[v_D \frac{\partial C_D}{\partial r_D} \right]_i^{n+1} - \left[C_D \phi_D \frac{\partial p_D}{\partial t_D} \right]_i^{n+1} + \left[\frac{C_D}{V_D} \sum_{j=i}^e \xi_j D a_j \right]_i^{n+1} = 0 \quad (C-1)$$

ecuación de los minerales:

silicatos,

$$\left[\frac{\partial \xi_s}{\partial t_D} \right]_i^{n+1} + \left[\frac{\xi_s C_D C_{ID} D a_s A c_s}{V_D} \right]_i^{n+1} = 0 \quad (C-2)$$

cuarto,

$$\left[\frac{\partial \xi_1}{\partial t_D} \right]_i^{n+1} + \left[\frac{\xi_1 C_D C_{fD} D a_1 A c_1}{V_D} \right]_i^{n+1} = 0 \quad (C-3)$$

ecuación del flujo de fluidos,

$$\left[\phi_D \frac{\partial p_D}{\partial t_D} \right]_i^{n+1} \left[\frac{1}{C_{fD}} \frac{\partial \phi}{\partial t_D} \right]_i^{n+1} - \left[\frac{1}{r_D} \frac{\partial}{\partial r_D} \left(r_D k_D \frac{\partial p_D}{\partial r_D} \right) \right]_i^{n+1} = 0 \quad (C-4)$$

A continuación se deriva la forma particular que adquieren las ecuaciones anteriores empleando una aproximación en diferencias centrales para las derivadas en espacio y una aproximación en diferencias regresivas para las derivadas con respecto al tiempo.

Ecuación del ácido.

$$\left[\frac{\partial C_D}{\partial t_D} \right]_i^{n+1} = \frac{C_{D_i}^{n+1} - C_{D_i}^n}{\Delta t_D} \quad (C-5)$$

$$\left[\frac{\partial C_D}{\partial r_D} \right]_i^{n+1} = \frac{1}{2} \left[\frac{C_{D_{i+1}}^{n+1} - C_{D_i}^{n+1}}{r_{D_{i+1}} - r_{D_i}} + \frac{C_{D_i}^{n+1} - C_{D_{i-1}}^{n+1}}{r_{D_i} - r_{D_{i-1}}} \right] \quad (C-6)$$

$$\left[\frac{\partial p_D}{\partial t_D} \right]_i^{n+1} = \frac{p_{Di}^{n+1} - p_{Di}^n}{\Delta t_D} \quad (C-7)$$

Introduciendo (C-5), (C-6) y (C-7) en (C-1) tendremos:

$$\frac{p_{Di}^{n+1} C_{Di}^{n+1} - C_{Di}^n}{C_{fD}} + \frac{v_{Di}^{n+1}}{2} \left[\frac{C_{Di+1}^{n+1} - C_{Di}^{n+1}}{r_{Di+1} - r_{Di}} + \frac{C_{Di}^{n+1} - C_{Di-1}^{n+1}}{r_{Di} - r_{Di-1}} \right] -$$

$$C_{Di}^{n+1} v_{Di}^{n+1} \left(\frac{p_{Di}^{n+1} - p_{Di}^n}{\Delta t_D} \right) + \frac{C_{Di}^{n+1}}{V_{Di}^{n+1}} \sum_{j=0}^i \xi_j^{n+1} D a_j = 0 \quad i = 1, 2, 3, \dots, I \quad (C-8)$$

Ecuación de los silicatos.

$$\left[\frac{\partial \xi_i}{\partial t_D} \right]_i^{n+1} = \frac{\xi_i^{n+1} - \xi_i^n}{\Delta t_D} \quad (C-9)$$

(C-9) en (C-2)

$$\xi_i^{n+1} - \xi_i^n + \Delta t_D \frac{C_{Di}^{n+1}}{V_{Di}^{n+1}} \xi_i^{n+1} C_{fD} D a_i A c_i = 0 \quad (C-10)$$

Ecuación del cuarzo.

$$\left[\frac{\partial \xi_1}{\partial t_D} \right]_i^{n+1} = \frac{\xi_1^{n+1} - \xi_1^n}{\Delta t_D} \quad (C-11)$$

(C-11) en (C-3)

$$\epsilon_{Di}^{n+1} - \epsilon_{Di}^n + \Delta t_D \frac{C_{Di}^{n+1}}{V_{Di}^{n+1}} \epsilon_{Di}^{n+1} C_{JD} D a_q A c_q = 0 \quad (C-12)$$

Ecuación de flujo.

$$\left[\frac{\partial \phi_D}{\partial t_D} \right]_i^{n+1} = \frac{\phi_{Di}^{n+1} - \phi_{Di}^n}{\Delta t_D} \quad (C-13)$$

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial}{\partial r_D} \left(r_D k_D \frac{\partial p_D}{\partial r_D} \right) \right]_i^{n+1} &= 2 \frac{\partial}{\partial r_D} \left(r_D k_D \frac{\partial p_D}{\partial r_D} \right) \\ &= 2 \frac{\left(r_D k_D \frac{\partial p_D}{\partial r_D} \right)_{i+1/2}^{n+1} - \left(r_D k_D \frac{\partial p_D}{\partial r_D} \right)_{i-1/2}^{n+1}}{\Delta r_{Di}^2} \\ &= 2 \frac{\left(\frac{r_D k_D}{\Delta r_D} \right)_{i+1/2} (p_{Di+1}^{n+1} - p_{Di}^{n+1}) - \left(\frac{r_D k_D}{\Delta r_D} \right)_{i-1/2} (p_{Di}^{n+1} - p_{Di-1}^{n+1})}{\Delta r_{Di}^2} \end{aligned} \quad (C-14)$$

Introduciendo (C-7), (C-13) y (C-14) en (C-4) se tiene:

$$\begin{aligned} \frac{\pi_i}{C_{JD}} (\phi_{Di}^{n+1} - \phi_{Di}^n) + \pi_i \phi_{Di}^{n+1} (p_{Di}^{n+1} - p_{Di}^n) - \left(\frac{r_D k_D}{\Delta r_D} \right)_{i+1/2} (p_{Di+1}^{n+1} - p_{Di}^{n+1}) + \\ \left(\frac{r_D k_D}{\Delta r_D} \right)_{i-1/2} (p_{Di}^{n+1} - p_{Di-1}^{n+1}) = 0 \end{aligned} \quad (C-15)$$

donde:

$$\kappa_i = \frac{r_{D_{i+1/2}}^2 - r_{D_{i-1/2}}^2}{2\Delta t_D}$$

(C-16)

APENDICE D

Derivadas Parciales de las Funciones F_{mi} .

En este Apéndice se presentan las derivadas parciales de las funciones en diferencias que representan el proceso de acidificación. Se requiere conocer estas derivadas para resolver el sistema de ecuaciones no lineales con el método de *Newton-Raphson*

Derivadas parciales de las relaciones que intervienen en F_{mi} .

Para obtener las derivadas parciales de las funciones F_{mi} es necesario conocer primero las derivadas parciales, con respecto a las variables independientes, de las relaciones que forman parte de ellas. De aquí que se consideró conveniente presentarias inicialmente.

De la ecuación de porosidad adimensional.

$$\frac{\partial \phi_{Di}}{\partial \xi_{ji}} = -\frac{\alpha_j}{\phi_o} \quad (D-1)$$

De la ecuación de permeabilidad adimensional.

$$\frac{\partial k_{Di}}{\partial \xi_{ji}} = -\frac{\beta \alpha_j k_{Di}}{\Delta \phi_{max}} \quad (D-2)$$

$$\frac{\partial k_{Di+\frac{1}{2}}}{\partial \xi_{ji}} = -\frac{\beta \alpha_j k_{Di+\frac{1}{2}}^2 \ln \frac{r_{Di+\frac{1}{2}}}{r_{Di}}}{\Delta \phi_{max} k_{Di} \ln \frac{r_{Di+\frac{1}{2}}}{r_{Di}}} \quad (D-3)$$

$$\frac{\partial k_{Di+\frac{1}{2}}}{\partial \xi_{ji+1}} = -\frac{\beta \alpha_j k_{Di+\frac{1}{2}}^2 \ln \frac{r_{Di+\frac{1}{2}}}{r_{Di+\frac{1}{2}}}}{\Delta \phi_{maz} k_{Di+\frac{1}{2}} \ln \frac{r_{Di+\frac{1}{2}}}{r_{Di}}} \quad (D-4)$$

$$\frac{\partial k_{Di-\frac{1}{2}}}{\partial \xi_{ji}} = -\frac{\beta \alpha_j k_{Di-\frac{1}{2}}^2 \ln \frac{r_{Di}}{r_{Di-\frac{1}{2}}}}{\Delta \phi_{maz} k_{Di} \ln \frac{r_{Di}}{r_{Di-1}}} \quad (D-5)$$

$$\frac{\partial k_{Di-\frac{1}{2}}}{\partial \xi_{ji-1}} = -\frac{\beta \alpha_j k_{Di-\frac{1}{2}}^2 \ln \frac{r_{Di-\frac{1}{2}}}{r_{Di-1}}}{\Delta \phi_{maz} k_{Di-1} \ln \frac{r_{Di}}{r_{Di-1}}} \quad (D-6)$$

De la ecuación de velocidad adimensional.

$$\frac{\partial v_{Di}}{\partial p_{Di-1}} = \frac{k_{Di}}{(r_{Di+1} - r_{Di-1})} \quad (D-7)$$

$$\frac{\partial v_{Di}}{\partial p_{Di+1}} = -\frac{k_{Di}}{(r_{Di+1} - r_{Di-1})} \quad (D-8)$$

$$\frac{\partial v_{Di}}{\partial \xi_{ji}} = -\frac{\beta \alpha_j v_{Di}}{\Delta \phi_{maz}} \quad (D-9)$$

De la ecuación del volumen adimensional de sólidos.

$$\frac{\partial V_{Di}}{\partial \xi_{ji}} = \frac{\alpha_j}{1 - \phi_0} \quad (D-10)$$

Derivadas Parciales de las Funciones F .

Derivadas parciales de la función F_{1i} .

$$\frac{\partial F_{1i}}{\partial C_{Di-1}} = -\frac{v_{Di}\Delta t_D}{2(\tau_{Di} - \tau_{Di-1})} \quad (D-11)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_{1i}}{\partial C_{Di}} = & \frac{\phi_{Di}}{C_{jD}} - \frac{v_{Di}\Delta t_D}{2} \left[\frac{1}{\tau_{Di+1} - \tau_{Di}} - \frac{1}{\tau_{Di} - \tau_{Di-1}} \right] \\ & - \phi_{Di}(p_{Di} - p_{Di}^*) + \frac{\Delta t_D}{V_{Di}} \sum_{j=0}^q \xi_{ji} D a_j \end{aligned} \quad (D-12)$$

$$\frac{\partial F_{1i}}{\partial C_{Di+1}} = \frac{v_{Di}\Delta t_D}{2(\tau_{Di+1} - \tau_{Di})} \quad (D-13)$$

$$\frac{\partial F_{1i}}{\partial p_{Di-1}} = \frac{k_{Di}\Delta t_D}{2(\tau_{Di+1} - \tau_{Di-1})} \left[\frac{C_{Di+1} - C_{Di}}{\tau_{Di+1} - \tau_{Di}} + \frac{C_{Di} - C_{Di-1}}{\tau_{Di} - \tau_{Di-1}} \right] \quad (D-14)$$

$$\frac{\partial F_{1i}}{\partial p_{Di}} = -C_{Di}\phi_{Di} \quad (D-15)$$

$$\frac{\partial F_{1i}}{\partial p_{Di+1}} = -\frac{k_{Di}\Delta t_D}{2(\tau_{Di+1} - \tau_{Di-1})} \left[\frac{C_{Di+1} - C_{Di}}{\tau_{Di+1} - \tau_{Di}} + \frac{C_{Di} - C_{Di-1}}{\tau_{Di} - \tau_{Di-1}} \right] \quad (D-16)$$

$$\frac{\partial F_{1i}}{\partial \xi_{ji}} = -\frac{\alpha_j}{C_{jD}} \frac{C_{Di} - C_{Di}^0}{\phi_0} + \frac{\alpha_j \beta \Delta t_D v_{Di}}{2 \Delta \phi_{max}} \left[\frac{C_{Di+1} - C_{Di}}{r_{Di+1} - r_{Di}} + \frac{C_{Di} - C_{Di-1}}{r_{Di} - r_{Di-1}} \right] +$$

$$\frac{\alpha_j}{\phi_0} C_{Di} (p_{Di} - p_{Di}^0) + \frac{\Delta t_D}{V_{Di}} C_{Di} D \alpha_j - \frac{\Delta t_D C_{Di} \alpha_j}{(1 - \phi_0) V_{Di}} \sum_{j=i}^i \xi_{ji} D \alpha_j \quad (D-17)$$

Derivadas parciales de la función F_{2i} .

$$\frac{\partial F_{2i}}{\partial C_{Di}} = \frac{\Delta t_D}{V_{Di}} \xi_{ii} C_{jD} D \alpha_q A c_q \quad (D-18)$$

$$\frac{\partial F_{2i}}{\partial \xi_{ii}} = 1 + \frac{\Delta t_D}{V_{Di}} C_{Di} C_{jD} D \alpha_q A c_q \left[1 - \frac{\xi_{ii}}{V_{Di}} \frac{\alpha_q}{1 - \phi_0} \right] \quad (D-19)$$

Derivadas parciales de la función F_{3i} .

$$\frac{\partial F_{3i}}{\partial C_{Di}} = \frac{\Delta t_D}{V_{Di}} \xi_{ii} C_{jD} D \alpha_s A c_s \quad (D-20)$$

$$\frac{\partial F_{3i}}{\partial \xi_{ii}} = 1 + \frac{\Delta t_D}{V_{Di}} C_{Di} C_{jD} D \alpha_s A c_s \left[1 - \frac{\xi_{ii}}{V_{Di}} \frac{\alpha_s}{1 - \phi_0} \right] \quad (D-21)$$

Derivadas parciales de la función F_{4i} .

$$\frac{\partial F_{4i}}{\partial p_{Di-1}} = - \left(\frac{r_D k_D}{\Delta r_D} \right)_{i-\frac{1}{2}} \quad (D-22)$$

$$\frac{\partial F_{4i}}{\partial p_{Di}} = z_i \phi_{Di} + \left(\frac{r_D k_D}{\Delta r_D} \right)_{i-\frac{1}{2}} + \left(\frac{r_D k_D}{\Delta r_D} \right)_{i+\frac{1}{2}} \quad (D-23)$$

$$\frac{\partial F_{4i}}{\partial p_{Di+1}} = - \left(\frac{r_D k_D}{\Delta r_D} \right)_{i+\frac{1}{2}} \quad (D-24)$$

$$\frac{\partial F_{4i}}{\partial \xi_{ji-1}} = - \frac{\beta \alpha_j r_{Di-\frac{1}{2}} k_{Di-\frac{1}{2}}^2 \ln \frac{r_{Di-\frac{1}{2}}}{r_{Di-1}}}{k_{Di-1} \Delta r_{Di-\frac{1}{2}} \Delta \phi_{max} \ln \frac{r_{Di}}{r_{Di-1}}} (p_{Di} - p_{Di-1}) \quad (D-25)$$

$$\frac{\partial F_{4i}}{\partial \xi_{ji}} = - \frac{\alpha_j z_i}{\phi_o} \left(\left(\frac{1}{C_j D} \right) + (p_{Di} - p_{Di}^n) \right) + \frac{\beta \alpha_j r_{Di+\frac{1}{2}} k_{Di+\frac{1}{2}}^2}{k_{Di} \Delta r_{Di+\frac{1}{2}} \Delta \phi_{max}} \times$$

$$\frac{\ln \frac{r_{Di+\frac{1}{2}}}{r_{Di}}}{\ln \frac{r_{Di+\frac{1}{2}}}{r_{Di}}} (p_{Di+1} - p_{Di}) - \frac{\beta \alpha_j r_{Di-\frac{1}{2}} k_{Di-\frac{1}{2}}^2 \ln \frac{r_{Di}}{r_{Di-\frac{1}{2}}}}{k_{Di} \Delta r_{Di-\frac{1}{2}} \Delta \phi_{max} \ln \frac{r_{Di}}{r_{Di-1}}} (p_{Di} - p_{Di-1}) \quad (D-26)$$

$$\frac{\partial F_{4i}}{\partial \xi_{ji+1}} = \frac{\beta \alpha_j r_{Di+\frac{1}{2}} k_{Di+\frac{1}{2}}^2 \ln \frac{r_{Di+\frac{1}{2}}}{r_{Di}}}{k_{Di+1} \Delta r_{Di+\frac{1}{2}} \Delta \phi_{max} \ln \frac{r_{Di+\frac{1}{2}}}{r_{Di}}} (p_{Di+1} - p_{Di}) \quad (D-27)$$