



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
MAESTRÍA EN INGENIERIA EN EXPLORACION Y EXPLOTACION DE RECURSOS
NATURALES
AREA YACIMIENTOS

**“SELECCIÓN DE AGUA ÓPTIMA (“SMART WATER”) PARA INYECCIÓN DE CAMPOS
COSTAFUERA COMO PROCESO DE RECUPERACIÓN MEJORADA”**

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:
SERGIO ANTONIO RODRÍGUEZ GARCÍA A

TUTOR PRINCIPAL:
DR. HERÓN GACHUZ MURO
PEMEX

CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX, NOVIEMBRE, 2020



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 esta 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.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: DRA. GÓMORA FIGUEROA ANA PAULINA

Secretario: M.I. LEÓN GARCÍA ALFREDO

1er. Vocal: DR. GACHUZ MURO HERÓN

2do. Vocal: M.I. MENDIOLA SÁNCHEZ JOAQUÍN

3er. Vocal: M.I. JIMÉNEZ BERNAL JORGE HUESCANI

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX.

TUTOR DE TESIS:

DR. GACHUZ MURO HERÓN

FIRMA

DEDICATORIA

*A ti **Papá** (Santiago Rodríguez López †) que me enseñaste a trabajar y poner siempre el máximo empeño en mis actividades, a ser dar la cara a las adversidades, siempre estaré agradecido por tu amor y cariño. Estoy seguro que continúas apoyándome y dándome aliento para seguir adelante.*

*A ti **Mamá** (Dolores del Carmen García Sánchez) que me has transmitido la fortaleza y las ganas de continuar mis metas, gracias por tu amor.*

*A mis hermanos **Luis y Gabby** que a pesar de la distancia siempre han estado apoyándome.*

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Heron Gachuz Muro, por su enorme paciencia, por brindarme su confianza y su valioso apoyo para el desarrollo de este trabajo. Por abrirme las puertas en todo momento, por compartir su conocimiento y regalarme de su tiempo. Mi más sincero y profundo agradecimiento.

A cada uno de mis Sinodales, por sus comentarios y recomendaciones que han enriquecido este trabajo. Sin su ayuda no hubiera sido posible mejorar este trabajo de tesis.

A la UNAM que siempre estaré agradecido por la formación brindada.

A Cada uno de los profesores del posgrado, por compartir sus conocimientos y experiencias de manera entusiasta en cada clase. De todos me llevo gratas experiencias y sé que lo aprendido jamás lo olvidaré.

De igual manera al personal de la coordinación del posgrado de ingeniería por el gran apoyo que me ha brindado durante mi estancia en el posgrado.

A mis amigos Gerardo, Alan, Angie, Andrea, por mencionar algunos, estoy feliz de haber compartido durante este tiempo diferentes experiencias y sobre todo porque las risas no faltaron.

De igual agradezco Dios y a la vida porque en este período me ha permitido conocer personas maravillosas y culminar esta meta de mi vida.

Agradezco el apoyo financiero proporcionado por el CONACYT que me otorgo que me permitió cursar mis estudios.

RESUMEN

El agua de baja salinidad, conocida como “*Smart Water*” ha incrementado el interés como método de Recuperación Mejorada a nivel mundial, por su bajo costo operativo y su fácil acceso para su obtención, además por la acción de alterar la mojabilidad de los yacimientos, tanto carbonatados como arenarcillosos. Sin embargo, el sistema roca-fluidos es diferente para cada tipo de yacimiento, por tal motivo predecir el comportamiento después de la inyección de fluidos, es una tarea difícil para las diferentes ingenierías relacionadas en la industria petrolera. Actualmente son diversos los mecanismos presentados por diferentes grupos de investigadores discutiendo cuál o cuáles son los que predominan y mejoran la recuperación adicional de aceite, mediante trabajos experimentales o simulación por diferentes tipos de softwares.

Derivado de lo anterior, esta tesis tiene como objetivo evaluar los efectos de la inyección “*Smart Water*” de campos maduros costa fuera del Golfo de México, por medio de las interacciones salmuera-aceite-roca analizadas de manera individual y posteriormente en conjunto para obtener una mejor comprensión sobre la acción del agua inyectada, a través del software PHREEQC, utilizando datos reportados de propiedades del aceite, salmuera del yacimiento y agua de mar, centrando en el mecanismo de disolución de la roca por formación de agua ácida, observando si existe disolución de la roca por la modificación del sistema salmuera-aceite-roca en yacimientos de rocas carbonatadas (calizas y dolomitas) y yacimientos arenarcillosos.

El trabajo de tesis comienza con una revisión de la situación actual de la industria petrolera del país. Así mismo, se elabora una breve descripción de los antecedentes de la inyección del agua, así como sus avances hasta la actualidad, detallando los mecanismos que se han documentado por diversos investigadores por la inyección de agua de baja salinidad como “*Smart Water*”.

Posteriormente, se definen los conceptos para una evaluación geoquímica del agua, con la finalidad de describir las características de los diferentes programas computacionales desarrollados para evaluar la inyección de este método EOR.

El desarrollo de trabajo implica la combinación del modelado geoquímico del agua realizado por PHREEQC con evaluación de datos reportados experimentales del aceite obteniendo una estrategia novedosa para evaluar el diseño óptimo de las operaciones de inyección de agua “*Smart Water*”.

Finalmente, se presentan las conclusiones del trabajo de tesis.

ABSTRACT

Low salinity water, also known as "*Smart Water*", has gained interest as a worldwide Enhanced Oil Recovery Method due to its low operating costs and easy access to its obtainment in addition to the action of modifying the wettability for both carbonated and sandstones reservoirs. However, the rock-fluid system is different for each type of reservoir, hence predicting the behavior after the injection of fluids is a difficult task for the different engineering related to the oil industry. Currently there are various mechanisms presented by numerous groups of researchers discussing which one predominates and improves the additional recovery of oil, through experimental work or simulation by different kind of software.

As a result , this thesis aims to evaluate the effects of the "*Smart Water*" injection in mature oil fields of the Gulf of Mexico, by means of the brine-oil-rock interactions analyzed individually and subsequently altogether to get a better understanding of the action of injected water, through the use of the software: PHREEQC, using reported data of oil properties, reservoir's brines and seawater, focusing on the mechanism of rock dissolution by natural generation of acidic water, looking if there is dissolution of the rock by the modification of the brine-oil-rock system in carbonated (limestones and dolomites) and sandstone reservoirs.

The thesis work begins with a review of the current situation of the country's oil industry, shortly followed by a brief description of the history of water injection and its advances to date is elaborated, detailing the mechanisms that have been documented by various researchers for the injection of low salinity water as "*Smart Water*".

Subsequently, the concepts for a geochemical water evaluation are defined, in order to describe the characteristics of the different computer programs developed to evaluate the injection of this EOR method. The work development involves the combination of the geochemical modeling of water carried out by PHREEQC with evaluation of experimental reported data of the oil, obtaining a new strategy to evaluate the optimal design of the waterflooding of the "*Smart Water*".

Finally, the purpose of this graduation thesis is presented.

CONTENIDO

RESUMEN.....	II
ABSTRACT	III
CONTENIDO.....	IV
LISTA DE FIGURAS.....	VI
LISTA DE TABLAS.....	VII
NOMENCLATURA.....	VIII
1. INTRODUCCION	2
1.1. SITUACIÓN ACTUAL DE LA INDUSTRIA PETROLERA	2
2. ANTECEDENTES GENERALES DE LA INYECCIÓN DE AGUA.....	5
3. MECANISMOS DERIVADOS DEL USO DE “SMART WATER”	10
3.1. “SMART WATER” EN ARENISCAS.....	11
3.1.1. Condiciones para efectos de Smart Water en areniscas.....	12
3.1.2. Mecanismos de “Smart Water” sugeridos en areniscas.....	12
3.1.2.1. La migración de finos.....	13
3.1.2.2. Incremento de pH y reducción de la tensión interfacial.....	14
3.1.2.3. Intercambio Iónico de Multicomponentes (MIE).....	15
3.1.2.4. Expansión de la doble capa eléctrica	16
3.1.2.5. Efecto “Salt-in”.....	17
3.1.2.6. Mecanismo Químico	18
3.1.2.7. Cambio de mojabilidad	21
3.2. “SMART WATER” EN CARBONATOS	23
3.2.1. Condiciones para efectos de “Smart Water” en carbonatos	24
3.2.2. Efecto de los iones reactivos.....	24
3.2.3. Mecanismos sugeridos para el cambio de mojabilidad.....	25
3.2.3.1. Cambio de carga en la superficie de la roca	25
3.2.3.2. Disolución de la roca	28
4. MODELAMIENTO PARA LA SELECCIÓN DE AGUA ÓPTIMA	32
4.1. EQUILIBRIO TERMODINÁMICO (INTERACCIONES ROCA-FLUIDOS)	32
4.2. LEY DE ACCIÓN DE MASAS	33
4.3. SALINIDAD.....	34
4.4. ÍNDICE DE SATURACIÓN	34
4.5. CÁLCULO DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO.....	35
4.5.1. Cálculo de las constantes de equilibrio a diferentes temperaturas.....	36
4.6. ACTIVIDAD	36
5. SIMULADORES PARA EL MODELADO EN LA APLICACIÓN DE “SMART WATER”	39

5.1.	MODELADO DE AGUA DE BAJA SALINIDAD	39
5.1.1.	<i>Modelo empírico de umbral de salinidad</i>	39
5.1.2.	<i>Intercambio iónico</i>	41
5.2.	ECLIPSE.....	42
5.3.	COMPUTER MODELLING GROUP LTD	44
5.3.1.	STARS.....	44
5.3.2.	GEM.....	46
5.4.	UTCHEM.....	48
5.4.1.	<i>Ángulo de contacto</i>	49
5.4.2.	<i>Modelo fundamental</i>	50
5.4.3.	<i>Modelo mecánico usando energía de solución libre molar efectiva de Gibbs</i>	51
5.5.	PHREEQC.....	51
5.6.	UTCHEM-IPHREEQC	53
6.	DESARROLLO DEL TRABAJO.....	56
6.1.	MATERIAL.....	57
6.1.1.	<i>Aceite</i>	57
6.1.2.	<i>Aguas de Diseño</i>	58
6.1.3.	<i>Roca</i>	59
7.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	60
7.1.1.	<i>Caso Campo A</i>	61
7.1.2.	<i>Caso Campo B</i>	62
7.1.3.	<i>Caso Campo C</i>	64
7.2.	INTERACCIÓN ACEITE Y AGUA DE INYECCIÓN	65
7.2.1.	<i>Caso Campo A</i>	66
7.2.2.	<i>Caso Campo B</i>	67
7.2.3.	<i>Caso Campo C</i>	68
7.3.	INTERACCIÓN AGUA DE INYECCIÓN Y ROCA.....	68
7.3.1.	<i>Caso Campo A</i>	70
7.3.2.	<i>Caso Campo B</i>	71
7.3.3.	<i>Caso Campo C</i>	72
7.4.	INTERACCIONES DEL SISTEMA AGUA-ACEITE-ROCA	73
7.4.1.	<i>Caso Campo A</i>	74
7.4.2.	<i>Caso Campo B</i>	78
7.4.3.	<i>Caso Campo C</i>	82
	CONCLUSIONES	87
	REFERENCIAS.....	89

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1. Demanda energética primaria, reportada en millones de BTU (Pemex, 2019).</i>	2
<i>Figura 2. Producción de líquidos reportada en miles de barriles por día, mbd (Pemex,2019).</i>	3
<i>Figura 3. Mecanismos de recuperación de aceite durante la vida productiva de un yacimiento (Modificada de Al-Shalabi, 2017).</i>	8
<i>Figura 4. Mecanismo Químico propuesto como efecto de inyección de agua de Baja Salinidad (Modificado de Austad, 2010)</i>	19
<i>Figura 5. Diagrama de la relación entre el pH, salinidad y mojabilidad en el medio poroso. (Modificado de Drummond and Israelachvili, 2002).</i>	23
<i>Figura 6. Mecanismo propuesto para la alteración de la mojabilidad (Modificado de Zhang y colaboradores, 2006).</i>	27
<i>Figura 7. Mecanismo propuesto de alteración de la mojabilidad por disolución de la roca (Tomado de Al-Shalabi, 2015).</i>	28
<i>Figura 8. Secuencia del mecanismo propuesto de la disolución de la roca (Modificada de Gachuz y colaboradores).</i>	30
<i>Figura 9. Esquemmatización del análisis de la técnica de "Smart Water."</i>	32
<i>Figura 10. Esquema de la dependencia de la saturación residual de aceite a la salinidad, utilizado en el modelo de Jerauld. (tomado de Gary R. Jerauld, 2008).</i>	40
<i>Figura 11. Resumen de archivos de datos en simulación STARS.</i>	45
<i>Figura 12. Resumen de archivos de datos en simulación GEM.</i>	46
<i>Figura 13. Desplazamiento de curvas de permeabilidad relativa en GEM, bajo la técnica de Smart Water. modificado de CGM, 2014.</i>	48
<i>Figura 14. Relación entre la roca, aceite, agua de formación y agua de inyección.</i>	57
<i>Figura 15. Concentraciones de Bicarbonato, Calcio y Magnesio después de la interacción con calcita utilizando la mezcla AF.</i>	76
<i>Figura 16. Concentraciones de Bicarbonato, Calcio y Magnesio después de la interacción con calcita utilizando la mezcla AF_10.</i>	76
<i>Figura 17. Concentraciones de Bicarbonato, Calcio y Magnesio después de la interacción con calcita utilizando la mezcla AM.</i>	76
<i>Figura 18. Concentraciones de Bicarbonato, Calcio y Magnesio después de la interacción con calcita utilizando la mezcla AM_10.</i>	77
<i>Figura 19. Concentraciones de Bicarbonato, Calcio y Magnesio después de la interacción con dolomita utilizando la mezcla AF.</i>	79
<i>Figura 20. Concentraciones de Bicarbonato, Calcio y Magnesio después de la interacción con dolomita utilizando la mezcla AF_10.</i>	80
<i>Figura 21. Concentraciones de Bicarbonato, Calcio y Magnesio después de la interacción con dolomita utilizando la mezcla AM.</i>	80

<i>Figura 22. Concentraciones de Bicarbonato, Calcio y Magnesio después de la interacción con dolomita utilizando la mezcla AM_10.</i>	<i>80</i>
<i>Figura 23. Concentraciones de Magnesio, Aluminio y Silicio después de la interacción con los minerales utilizando la mezcla AF.</i>	<i>84</i>
<i>Figura 24. Concentraciones de Magnesio, Aluminio y Silicio después de la interacción con los minerales utilizando la mezcla AF_10.</i>	<i>84</i>
<i>Figura 25. Concentraciones de Magnesio, Aluminio y Silicio después de la interacción con los minerales utilizando la mezcla AM.</i>	<i>85</i>
<i>Figura 26. Concentraciones de Magnesio, Aluminio y Silicio después de la interacción con los minerales utilizando la mezcla AM_10.</i>	<i>85</i>

LISTA DE TABLAS

<i>Tabla 1. Propiedades del aceite crudo a 20 °C.</i>	<i>58</i>
<i>Tabla 2. Propiedades de las aguas de formación y agua de mar.</i>	<i>59</i>
<i>Tabla 3. Compatibilidad Agua-Agua Campo A @ 25°C.</i>	<i>61</i>
<i>Tabla 4. Compatibilidad Agua-Agua Campo A @ temperatura de yacimiento.</i>	<i>62</i>
<i>Tabla 5. Compatibilidad Agua-Agua Campo B @ 25°C.</i>	<i>63</i>
<i>Tabla 6. Compatibilidad Agua-Agua Campo B @ temperatura de yacimiento.</i>	<i>63</i>
<i>Tabla 7. Compatibilidad Agua-Agua Campo C a 25°C.</i>	<i>64</i>
<i>Tabla 8. Compatibilidad Agua-Agua Campo C a temperatura de yacimiento.</i>	<i>65</i>
<i>Tabla 9. Variación del pH antes y después del contacto con el aceite en el Campo A.</i>	<i>67</i>
<i>Tabla 10. Variación del pH antes y después del contacto con el aceite en el Campo B.</i>	<i>68</i>
<i>Tabla 11. Variación del pH antes y después del contacto con el aceite en el campo C.</i>	<i>68</i>
<i>Tabla 12. Comportamiento Sistema Agua-Roca del Campo A.</i>	<i>71</i>
<i>Tabla 13. Comportamiento Sistema Agua-Roca del Campo B.</i>	<i>72</i>
<i>Tabla 14. Comportamiento Sistema Agua-Roca del Campo C.</i>	<i>73</i>
<i>Tabla 15. Evaluación Sistema Agua-Aceite-Roca del Campo A.</i>	<i>75</i>
<i>Tabla 16. Resumen evaluación interacciones Campo A.</i>	<i>78</i>
<i>Tabla 17. Evaluación Sistema Agua-Aceite-Roca del Campo B.</i>	<i>79</i>
<i>Tabla 18. Resumen evaluación interacciones Campo B.</i>	<i>82</i>
<i>Tabla 19. Evaluación Sistema Agua-Aceite-Roca del Campo C.</i>	<i>82</i>
<i>Tabla 20. Resumen evaluación interacciones Campo C.</i>	<i>86</i>

NOMENCLATURA

°API	Gravedad API
AF	Agua de formación
AF10	Agua de formación diluida diez veces
AF10COCR	Agua de formación diluida diez veces en contacto con la roca y aceite
AF10CR	Agua de formación diluida diez veces en contacto con la roca
AFCOCR	Agua de formación en contacto con la roca y aceite
AFCR	Agua de formación en contacto con la roca
AM	Agua de Mar
AM10	Agua de Mar diluida diez veces
AM10COPCR	Agua de Mar diluida en contacto con la roca y aceite
AM10CR	Agua de Mar diluida en contacto con la roca
AMCOCR	Agua de Mar en contacto con la roca y aceite
AMCR	Agua de Mar en contacto con la roca
EOR	Recuperación Mejorada
IAP	Producto de la Actividad iónica
IFT	Tensión interfacial
IOR	Recuperación Avanzada
K	Constante de equilibrio
LSW	Low Salinity Water
MIE	Intercambio iónico de multicomponentes
Mbd	Miles de barriles diarios
mmmbpce	Miles de millones de barriles de petróleo crudo equivalente
N _B	Número de Bond
N _C	Numero Capilar
N _T	Número de atrapamiento
OOIP	aceite original en sitio
Pk _a	Constante de disolución ácida (mg KOH/g)
pk _b	Constante de disolución base (mg KOH/g)
ppm	partes por millón
SI	Saturation Index (Índice de Saturación)
SW	Sea Water
TAN	Total Acid Number
TBN	Total Basic Number

1. INTRODUCCION

1.1. Situación actual de la industria petrolera

Se estima que, para los próximos años, la proyección de oferta y demanda de energía incremente alrededor de un 30%. Este crecimiento de la demanda en general incluye importantes cambios en la composición de las fuentes generadoras de energía.

La Administración de Información Energética de los Estados Unidos (The US EIA) pronostica una creciente demanda de las fuentes renovables de energía en la matriz energética mundial. Pese al rápido crecimiento de otras fuentes, el pronóstico indica que los combustibles fósiles continúan siendo la forma predominante de energía hasta 2050, y supondrán el 60% del aumento previsto de la demanda y casi el 80% del abastecimiento energético total del mundo en 2050 (Fig.1).

El Petróleo seguirá siendo el hidrocarburo con mayor demanda energética en los próximos años. Sin embargo, el gas será el combustible fósil que crezca más rápidamente, con un aumento del 1,8% anual, y el petróleo crecerá a un ritmo constante del 0,9% anual, superando al carbón como segunda fuente importante de energía a nivel mundial.

Se espera que las energías renovables, incluidos los biocombustibles, crezcan en torno al 6,6% anual y que, en consecuencia, su cuota aumente del 3% actual hasta el 9% en 2050.

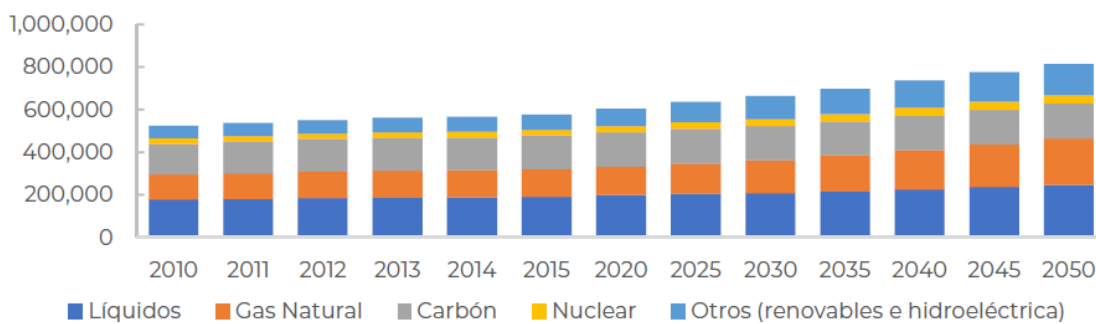


Figura 1. Demanda energética primaria, reportada en millones de BTU (Pemex, 2019).

En México, a pesar de la expectativa conservadora del crecimiento de la economía nacional, se espera que la demanda de energía primaria mantenga una tendencia creciente en los próximos años (Pemex, 2019).

A nivel nacional, las reservas 1P al 1° de enero de 2019 ascienden a 7.89 mmmbpce, las reservas 2P alcanzan un nivel de 15.83 mmmbpce y las reservas 3P se encuentran valorizadas en 25.10 mmmbpce; de éstas, a través de las asignaciones otorgadas y bajo resguardo otorgadas por la CNH, Pemex tiene el 81% equivalente a 20.5 mmmbpce. Las reservas de Pemex están concentradas en las cuencas del Sureste con el 60%.

Una de las principales razones de tener un nivel bajo de reservas 1P, se debe a la carencia de aplicación de métodos de recuperación secundaria y métodos de recuperación mejorada o avanzada (EOR-IOR)

Las tres cuartas partes de la producción de hidrocarburos proviene de la zona marina, donde se concentran los más grandes yacimientos de México, con características geológicas y petrofísicas únicas que, en sus inicios, permitieron una explotación primaria convencional, pero que se encuentran actualmente en etapa avanzada de explotación. Como ejemplo, la caída de la producción del campo Akal, que pasó de 1,701 mbd en 2006 (lo que representaba más del 50% de la producción total) a 105 mbd en 2018.

La fuerte caída en años pasados de los precios del petróleo y la baja inversión, así como la complejidad en los yacimientos maduros y la declinación natural de los campos son elementos que contribuyeron a la reducción de los niveles de producción del país; si consideramos los 3,256 mbd de crudo producido en 2006, respecto a los 1,823 mbd de 2018, la reducción alcanza más de un 40% (Fig. 2) (Pemex, 2019).

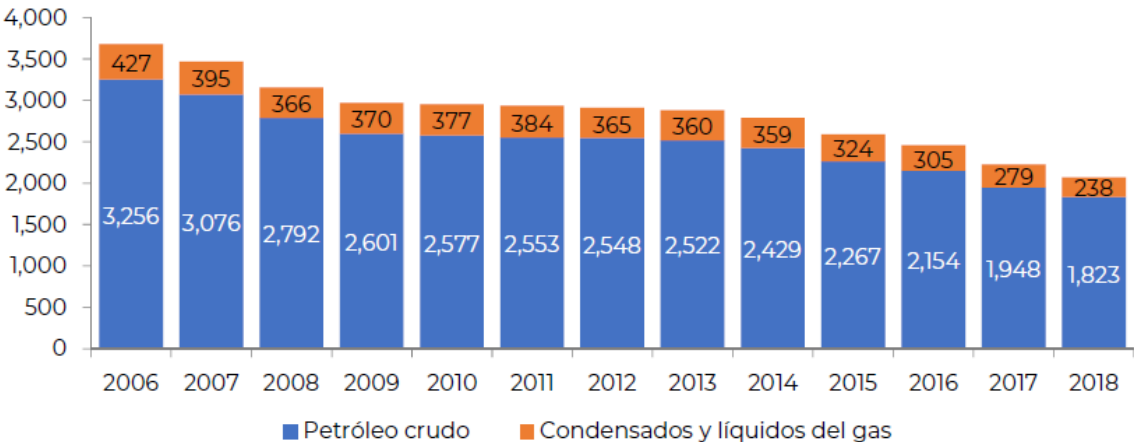


Figura 2. Producción de líquidos reportada en miles de barriles por día, mbd (Pemex,2019).

La creciente complejidad en los activos de producción con yacimientos maduros requiere de la implementación de tecnologías de alta especialización para lograr y mantener su producción.

Pemex cuenta con un portafolio de campos en el que alrededor del 80 por ciento ha alcanzado una etapa avanzada de explotación, por lo que se consideran campos maduros, así como otros que requieren de procesos de mantenimiento de presión en etapas tempranas de su explotación.

Ante lo antes expuesto, hay una enorme necesidad de implementar diferentes técnicas o métodos adicionales de recuperación de hidrocarburos que permitan mantener o incrementar los actuales ritmos de producción, por lo que este trabajo pretende direccionar la atención en uno de estos procesos, el cual puede ser de fácil adaptación, con recurso abundante y sencillo de aplicar.

2. ANTECEDENTES GENERALES DE LA INYECCIÓN DE AGUA

Diferentes mecanismos de recuperación están asociados durante las diferentes etapas de la vida de los yacimientos petroleros, estos son los mecanismos de recuperación, primaria, secundaria y terciaria.

La recuperación primaria, es la primera etapa de la vida de producción en un yacimiento petrolero, la cual la energía natural del yacimiento actúa como fuente para producir los hidrocarburos del subsuelo a superficie. Se puede citar seis fuerzas que actúan de manera conjunta para generar mecanismos que desplacen el aceite y gas a superficie. Estas fuerzas son:

- Fuerzas de empuje
- Fuerzas de presión
- Fuerzas de gravedad
- Fuerzas de inercia
- Fuerzas capilares
- Fuerzas viscosas

No todas las fuerzas presentes en el yacimiento generan la producción de hidrocarburos a superficie.

La recuperación de hidrocarburos que se da lugar en los yacimientos se clasifica de acuerdo con el empuje predominante, proporcionado por la energía natural. Estos mecanismos son:

- Expansión del sistema roca-fluido
- Empuje por gas disuelto
- Empuje por casquete de gas
- Empuje hidráulico
- Segregación gravitacional
- Empuje combinado

Inicialmente, la presión del yacimiento es considerablemente más elevada que la presión del fondo del pozo dentro de él. Esta diferencial de presión natural empuja los hidrocarburos hacia el pozo y hacia la superficie. No obstante, la presión del yacimiento va disminuyendo a medida que avanza la vida productiva.

Posteriormente, al declinar la presión del yacimiento, entramos en una segunda etapa de producción, recuperación secundaria, en la cual un fluido externo, como agua o gas, se inyecta en el yacimiento a través de pozos de inyección ubicados en la roca que tengan comunicación de fluidos con los pozos productores. El propósito de la recuperación secundaria es mantener la presión del yacimiento y desplazar los hidrocarburos hacia el pozo. Las técnicas de recuperación secundaria más comunes son la inyección de gas y la inyección de agua.

La inyección de agua es el método dominante entre los métodos de inyección de fluidos gracias a sus elevados niveles de producción de hidrocarburos, que se han obtenido por su aplicación. Su popularidad es debida por la disponibilidad del agua, la facilidad para inyectar este fluido, la eficiencia de desplazamiento, estos hicieron de este método, un proyecto atractivo.

Muchas de las primeras prácticas de inyección de agua fueron producto de accidentes durante la operación en los pozos petroleros. Se tiene registro que la primera inyección de agua a pozos petroleros fue resultado de un hecho fortuito en la ciudad de Pithole, por el área de Pensilvania en 1865. Posteriormente, en 1880 John F. Carll, concluyó que el agua era capaz de moverse a través de arenas con aceite y con esto beneficiaría el incremento de la recuperación de aceite. Su principal función era mantener la presión del yacimiento, permitiendo alargar la vida productiva.

A partir de 1890, la inyección de agua se utilizó para incrementar la producción. Posteriormente, en el año de 1907, se inyectó agua en un arreglo periférico, en el campo Bradford, la cual impactó positivamente en la producción de aceite.

El agua era inyectada primero en un solo pozo, a medida que el agua inyectada aumentaba los pozos adyacentes empezaban a producir los efectos de la inyección. Más adelante, Forest Oil Corp, ajustó una serie de pozos productores a pozos inyectoras formando un empuje del aceite. El primer patrón de inyección de 5 pozos fue construido al sur del capo Bradford en el año de 1924.

Esta técnica empezó a popularizarse en Estados Unidos a partir de la década de los 30's en tal forma que para 1955 existían en operación más de 2200 proyectos de inyección de agua y a finales de la década de los 80's más de la mitad de los campos petroleros operaban bajo este método de recuperación secundaria.

El campo Bradford tuvo una larga vida productiva, obtuvo una mínima cantidad de gas en solución y no presentó invasión de agua. Esos factores contribuyeron al

desarrollo de la inyección de agua en ese campo. Sin embargo, no fue hasta principios de 1950 que la factibilidad de este método fuera aceptada.

En lo que se refiere a México, el nacimiento de la recuperación secundaria ocurrió con la inyección de agua en el Campo Poza Rica en 1951 con resultados favorables. La factibilidad de este método motivó su implementación en prácticamente todas las zonas productoras de aceite. Por tanto, en 1988 se inyectaron en promedio más de 500,000 barriles diarios de agua obteniéndose alrededor de 200,000 barriles de aceite, lo que representaba el 11% de la producción nacional.

Ante la alta demanda de los hidrocarburos y la necesidad de extraer el aceite, una creciente cantidad de investigadores, han participado proponiendo nuevas técnicas, tecnologías, herramientas para maximizar la recuperación de aceite a nivel macroscópico y microscópico.

La mayor parte de la presión promedio de los yacimientos de petróleo se reduce durante las fases de recuperación primaria y secundaria. Como resultado de este agotamiento de la presión, una gran fracción del OOIP (aceite original en sitio, por sus siglas en inglés), queda en el yacimiento. Para la etapa de producción de recuperación terciaria, también conocido como los métodos de recuperación mejorada de aceite (EOR), se aplican técnicas donde se inyectan sustancias que pueden estar o no presentes en el yacimiento con la finalidad de alterar de manera favorable las propiedades de los fluidos o modificar las interacciones del sistema roca-fluido.

La definición de EOR no restringe su aplicación de a una etapa de producción en particular (primaria, secundaria o terciaria) (Lake, 1989). Actualmente, existen diversas técnicas utilizadas en diferentes procesos de EOR, incluidos solventes como inyección de gases miscibles e inmiscibles (hidrocarburos, dióxido de carbono o nitrógeno), inyección de químicos (surfactante, polímero o alcalino), métodos térmicos (inyección de vapor, inyección cíclica de vapor o combustión in-situ), otros métodos (microbiana, eléctrica, minería de superficie).

Por otra parte, se introdujo el concepto de recuperación avanzada (IOR), el cual se refiere a todo aquel proceso que mejore la recuperación de aceite. Esta definición engloba procesos EOR, así como las técnicas de inyección de agua, mantenimiento de presión, perforación de pozos intermedios y pozos multilaterales. La Figura 3 nos muestra los diferentes mecanismos durante las diferentes etapas de producción de los yacimientos de hidrocarburos.

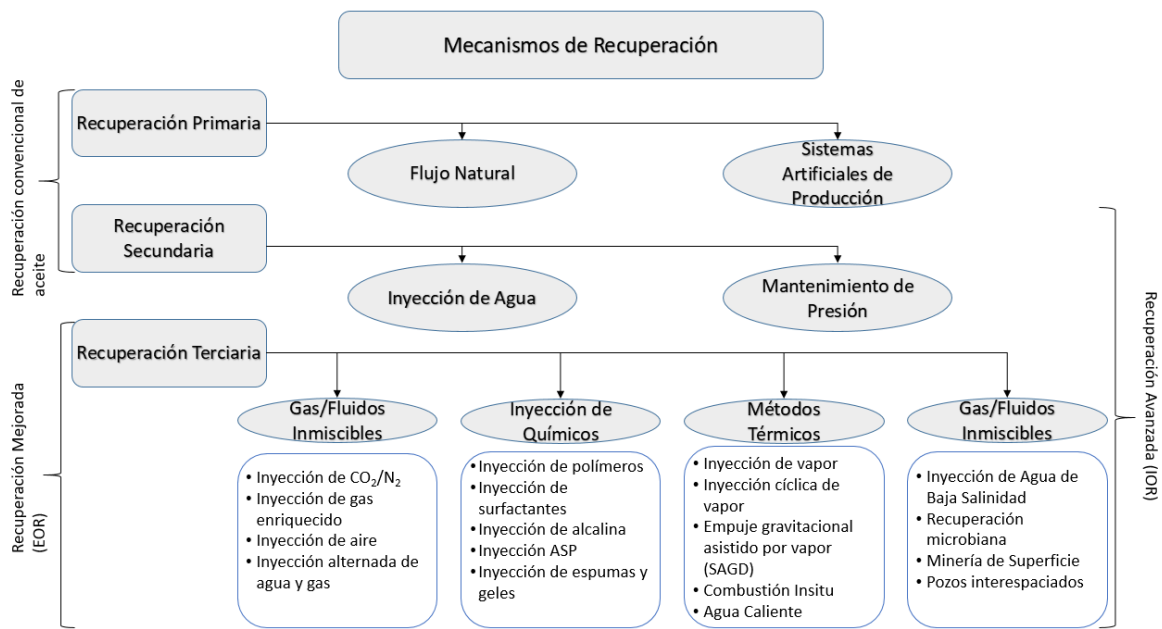


Figura 3. Mecanismos de recuperación de aceite durante la vida productiva de un yacimiento (Modificada de Al-Shalabi, 2017).

La inyección de agua ha sido considerada como la técnica de recuperación secundaria de aceite más utilizada desde 1865. Recientemente, diversos investigadores han observado múltiples efectos derivados de la composición y la salinidad del agua inyectada. El agua de baja salinidad es una de las técnicas emergentes de IOR/EOR para la recuperación adicional del aceite en los yacimientos. La popularidad de esta técnica se debe a su alta eficiencia en el desplazamiento de aceites de gravedad $^{\circ}$ API intermedios y ligeros, aunque también se ha analizado en aceites pesados y extrapesados, la facilidad de inyección en las formaciones de interés, la disponibilidad y la asequibilidad del agua, y los menores costos de capital y operativos involucrados. Las últimas ventajas conducen a ser favorables económicamente en comparación con otros métodos IOR/EOR

Morrow y colaboradores (1990), estudiaron el efecto de la mojabilidad en la recuperación de aceite por medio de inyección de agua, encontraron que los cambios en la composición de la salmuera de inyección afectaban la recuperación del aceite (Jadhunandan, 1990; Jadhunandan y Morrow, 1991, 1995). Posteriormente, Yildiz y Morrow (1996), confirmaron que la composición de la salmuera podría afectar la recuperación del aceite en una inyección de agua, pero afirmaron que la obtención de más aceite dependía de las condiciones específicas de los sistemas de petróleo crudo/salmuera/roca.

Tang y Morrow (1997, 1999) avanzaron la investigación sobre el impacto de la salinidad de la salmuera en la recuperación del petróleo. Le siguió la investigación

de la compañía petrolera British Petroleum (BP) (Webb y colaboradores, 2004, 2005a, 2005b; McGuire y colaboradores, 2005). El trabajo de BP incluye numerosas inyecciones a núcleos en condiciones estándar de laboratorio (25°C) y de yacimiento con aceites vivos en modo secundario y terciario, pruebas de trazadores de un solo pozo, etc. El trabajo de la compañía llevó al registro de la marca registrada del proceso LoSal™–EOR. Mientras tanto, los investigadores de diversas compañías petroleras (por ejemplo, TOTAL, Shell, Statoil) y centros de investigación de universidades también trabajaron en este tema. El número de artículos publicados y trabajos relacionados con la inyección de Agua de Baja Salinidad aumentó de 5 en 2007 a 25 en 2010 (Morrow y Buckley, 2011) y ha ido en aumento en años más recientes para yacimientos arenarcillosos, carbonatos fracturados y de aceites pesados.

3. MECANISMOS DERIVADOS DEL USO DE “SMART WATER”

En esta sección se indican los diferentes mecanismos que han propuesto diferentes autores a manera de efecto del uso como método de recuperación mejorada de Inyección de Agua de Baja Salinidad, a través de diferentes trabajos experimentales y observaciones de campo. También se señalan los efectos que se han presentado en rocas arenó arcillosas como en rocas carbonatadas. En este trabajo de investigación usaremos el término “*Smart Water*” derivado de la inyección de agua de baja salinidad.

La inyección de agua con una química diseñada se ha propuesto como un nuevo método de recuperación mejorada de aceite (EOR), comúnmente conocido como baja salinidad (LS), inyección de “*Smart Water*”, LSWI (inyección de agua de baja salinidad, por sus siglas en inglés), entre otras denominaciones

Tomamos la definición “*Smart Water*” para denominar a la técnica de modificación del agua de inyección especialmente diseñada para mejorar la eficiencia de desplazamiento resultado de la modificación de la mojabilidad de la roca con la finalidad de mejorar la recuperación de aceite y puede ser inyectada en el modo de producción secundario o terciario. Este método EOR es de bajo costo y amigable con el medio ambiente, comparado con otros métodos EOR/IOR, de modo que se puede aplicar a cualquier tipo de yacimiento, arenó arcilloso y carbonatado. Para optimizar el diseño de la inyección del “*Smart Water*”, es necesario analizar parámetros como la composición mineralógica, composición del agua y el aceite del yacimiento.

El “*Smart Water*” ha sido adoptada como la idea de cambiar la composición del agua de inyección para mejorar la recuperación de aceite (Gachuz, 2017). Además, el agua de mar se ha incorporado como parte de este grupo de “*Smart Waters*”, gracias a su importante de maximizar la recuperación de hidrocarburos entrampados en los yacimientos.

Al iniciar alrededor de la década de los 90 Morrow, se menciona, que fue el pionero de la Inyección de Smart Water. Morrow y sus colaboradores al realizar estudios de mojabilidad de la roca, se dio cuenta que diferentes composiciones de la salmuera al momento de la inyección afectaban de manera positiva la recuperación de aceite.

A partir de ese momento, una gran cantidad Investigadores, Universidades y Compañías Petroleras, empezaron a realizar estudios de inyección de agua de

“*Smart Water*” en núcleos, obteniendo resultados favorables en la mayoría de los casos, y en algunos de ellos no se obtuvieron los resultados esperados.

Diversos mecanismos por el efecto del uso del “*Smart Water*” han sido propuestos en la literatura, según (Sheng, 2014) como lo son:

- 1) Migración de finos (Tang y Morrow, 1999)
- 2) Incremento de pH y reducción de la tensión interfacial (McGuire y colaboradores, 2005)
- 3) Emulsificación (McGuire y colaboradores, 2005)
- 4) Saponificación (McGuire y colaboradores, 2005)
- 5) Comportamiento similar al de un surfactante (McGuire y colaboradores, 2005)
- 6) Intercambio iónico de multicomponentes (MIE) (Lager y colaboradores, 2006)
- 7) Efecto de la doble capa eléctrica (EDL) (Ligthelm, 2009)
- 8) Efectos Salt-In (RezaeiDoust y colaboradores, 2009)
- 9) Presión osmótica (Buckley y Morrow, 2010)
- 10) Desprendimiento de partículas con mojabilidad mixta (Buckley y Morrow, 2010)
- 11) Shock de salinidad (Buckley y Morrow, 2010)
- 12) Alteración de mojabilidad (preferencia al agua) (Buckley y Morrow, 2010)
- 13) Disolución de minerales (Buckley y Morrow, 2010)
- 14) Interfaces estabilizadas de las partículas (Buckley & Morrow, 2010; Morrow & Buckley, 2011)

Ninguno de los mecanismos sugeridos ha conseguido una aceptación general en la literatura científica hasta ahora. Siempre había algunas contradicciones observadas entre los experimentos realizados. Sin embargo, la gran mayoría inducen a un cambio de mojabilidad en la roca.

3.1. “*Smart Water*” en Areniscas

Morrow ha realizado investigaciones sobre recuperación de aceite de yacimientos de areniscas en diferentes trabajos de investigación (Tang y Morrow, 1999a; Tang y Morrow, 1999b; Zhang y Morrow, 2006; Zhang y colaboradores, 2007b) e investigadores de BP (Lager y colaboradores, 2007; Webb y colaboradores, 2005a; Webb y colaboradores, 2005b) han llegado a la conclusión que se puede obtener una recuperación adicional de aceite cuando se realiza una inyección de agua bajo un esquema terciario de “*Smart Water*”, en un rango de 1,000 a 5,000 ppm. Entonces, se concluyó que el agua de “*Smart Water*” puede actuar como un fluido inteligente para la recuperación mejorada de aceite en los yacimientos de areniscas.

3.1.1. Condiciones para efectos de Smart Water en areniscas

Basado en estudios de trabajos experimentales, las condiciones donde se observan los efectos de “*Smart Water*” están atribuidos a las siguientes características:

- Medio Poroso: La presencia de minerales de arcilla en la formación
- Aceite: Debe contener componentes polares (es decir, ácidos y / o bases)
- Agua de Formación: Debe estar presente de manera inicial el agua de formación, además de contener cationes divalentes, es decir, Ca^{2+} , Mg^{2+} .
- Salinidad óptima en el fluido de inyección: El rango de salinidad generalmente oscila entre 1,000 a 5,000 ppm, pero los efectos se han observado hasta 15,000 ppm.
- El agua producida: El pH del agua efluente aumenta generalmente alrededor de 1-3 unidades de pH, cuando se cambia de un fluido de alta salinidad a uno de Smart Water. No se ha comprobado que es necesario un aumento del pH para observar los efectos de “*Smart Water*”.
- Permeabilidad: Un aumento y una disminución de la presión diferencial sobre el núcleo ha sido observado por el cambio de un fluido de mayor a menor salinidad, lo que puede indicar un cambio en la permeabilidad.
- Temperatura: No parece haber ninguna limitación de temperatura a donde se pueden observar los efectos de “*Smart Water*”.

La validación de la inyección de fluido “*Smart Water*” como método de recuperación adicional de aceite, ha sido probado y verificado tanto en experimentos de laboratorio como trabajos de aplicados en campo por distintos grupos de investigación y compañías petroleras durante los últimos años.

3.1.2. Mecanismos de “*Smart Water*” sugeridos en areniscas

Debido, a la complejidad mineralógica de las formaciones arcillosas es más complicado realizar un estudio sobre el funcionamiento químico de la alteración de la mojabilidad por el uso de “*Smart Water*”. El efecto es muy discutido sobre cuál es el mecanismo predominante. Sin embargo, a pesar de que en general se acepta que los efectos de Smart Water son causados por la alteración de la mojabilidad, también se han propuesto algunos mecanismos físicos; tales como bloqueo de los poros por la migración de finos.

Algunos de los mecanismos propuestos previamente para el caso de yacimientos de areniscas más relevantes son:

- La migración de finos (Tang y Morrow, 1999).
- Incremento de pH y reducción de la tensión interfacial (McGuire y colaboradores, 2005).
- Intercambio Multi-ion (MIE) (Lager y colaboradores, 2008).
- Efecto de la doble capa eléctrica (Ligthelm y colaboradores, 2009).
- Efecto Salt-In (RezaeiDoust y colaboradores, 2009).
- Mecanismo Químico (Austad, 2010).

Algunos de estos mecanismos están relacionados entre sí, en algunos casos se presentan bajo ciertas condiciones, es por eso la gran importancia de caracterizar bien nuestro sistema roca-fluido-agua de formación-agua de inyección, para poder identificar el mecanismo predominante. A continuación, se describirán estos mecanismos con sus generalidades.

3.1.2.1. La migración de finos

La migración de finos descrita por Tang y Morrow (1999) tiene lugar en principio cuando las arcillas tienen la tendencia a hidratarse e hincharse al contacto con el agua dulce. La migración de partículas de arcilla ocurre si la fuerza iónica de la salmuera inyectada es menor que la floculación crítica de la concentración. La floculación depende de la concentración relativa de cationes divalentes, estos cationes divalentes reducen la fuerza de repulsión al disminuir la potencial zeta. La arcilla se desestabiliza con la presencia de agua de baja salinidad, esta se dispersa y con el agua y se va depositando en las gargantas de poro más pequeñas, modificando la permeabilidad del medio poroso, obligando al agua a tomar nuevos caminos preferenciales de flujo, mejorando el barrido y aumentando la recuperación de aceite. Arcillas como la caolinita o la Illita tienden a desprenderse bajo el efecto de Smart Water (Boston y colaboradores, 1969).

También se ha observado que la migración de finos viene acompañada de una delta de presión. Tang y Morrow, 1999, concluyeron que la migración, principalmente caolinita, incrementa la recuperación de aceite. Sin embargo, Lager, Zhang, reportaron que no hubo presencia de migración de arcillas durante sus experimentos.

Tang & Morrow, explicaron que inicialmente el aceite recubre a las arcillas que están adheridas a las paredes de los poros. Cuando se inyecta agua del tipo “*Smart Water*”, la doble capa eléctrica en la fase acuosa entre las partículas se expande y

las arcillas migran. Estas arcillas se agregan al aceite para fusionarse. Como resultado se produce mojabilidad mixta, produciendo más recuperación de aceite.

3.1.2.2. Incremento de pH y reducción de la tensión interfacial

McGuire y colaboradores 2005, propusieron que el mecanismo de “*Smart Water*” estaba sujeto al incremento del pH y a la reducción de la tensión interfacial, IFT, similar a la inyección de alcalinos o cáusticos. Este incremento de pH es debido al intercambio de iones de hidrogeno en el agua con la absorción de iones de sodio. Mohan y colaboradores (1992), señalaron que el cambio del pH es debido al cambio del potencial zeta en la roca. Cuando el pH es incrementado, material orgánico es desorbido de la superficie de la arcilla.

En el caso de los carbonatos (Kia, 1987) el aumento en el pH es el resultado de la solubilización de pequeñas cantidades de minerales solubles, como la calcita; a bajos valores de pH la dispersión de arcilla se minimizó. El aumento del pH aumento la tasa de liberación de finos y condujo a una drástica reducción de la permeabilidad. Se apreciaron pocos cambios en la permeabilidad cuando se inyectaron fluidos con pH creciente hasta que se alcanzó un pH de inyección de 9. A $\text{pH} > 11$, se observó una disminución rápida y drástica de la permeabilidad.

Durante la inyección de agua de “*Smart Water*” en la literatura, la mayoría de los casos, el pH fue inferior a 7. En algunos casos, el pH no se modificó. Para explicar por qué funciona un pH tan bajo, Austad y sus colaboradores, propusieron la hipótesis de que el intercambio de cationes producía un aumento local del pH cerca de las superficies de arcilla. Zhang y colaboradores informaron que después de la inyección de Agua de Baja Salinidad, se observó un ligero aumento y una caída en el pH. Pero no se observó una relación clara entre el pH del efluente y la recuperación.

En condiciones de pH alto, los ácidos orgánicos (componentes saponificables) en el aceite crudo reaccionan para producir surfactante in situ (jabón) que puede reducir la tensión interfacial de aceite-agua. El jabón generado ayuda a formar emulsiones de aceite-agua o agua-aceite debido a un menor IFT. Esta emulsificación puede mejorar la eficiencia del barrido de agua. Sin embargo, en una solución alcalina típica; el valor de pH generalmente es de 11 a 13. Para poder generar jabón, el pH debe ser mayor que 9 (Sheng, 2011).

Otro hecho es que la tensión interfacial de aceite-“*Smart Water*” no es demasiado baja. Zhang y Morrow (2006) informaron de valores de IFT de 16 dyn/cm . Buckley y Fan (2007) midieron valores de IFT superiores a 10 dyn/cm con pH de 9. Tal IFT

no es lo suficientemente bajo como para reducir la saturación de aceite residual en la inyección terciaria de agua de “*Smart Water*”.

Se ha observado en muchos proyectos de campo que el nivel de recuperación mejorada de aceite de las inyecciones alcalinas es bajo. Con base en el análisis de los datos informados por Mayer y colaboradores. (1983), el factor de recuperación de aceite incremental sobre la inyección de agua fue entre 1 y 2% en la mayoría de los proyectos, y del 5 a 6% en algunos otros. Si el mecanismo de Smart Water está relacionado con el aumento del pH y la reducción de IFT similar a la inyección alcalina, el factor de recuperación de aceite mejorado debe ser aún más bajo que el de las inyecciones alcalinas.

Debido a que el pH de las pruebas reales fue menor que el requerido para lograr la saponificación o emulsificación y la migración fina, el mecanismo de pH similar a la inyección alcalina puede no funcionar en la inyección de agua como Smart Water. El valor de pH en el extremo del efluente podría aumentar o disminuir según otras reacciones químicas, como explica Austad (2013). Por lo tanto, el valor de pH no se puede utilizar para confirmar el efecto “*Smart Water*”.

En la literatura se reporta que el efecto de “*Smart Water*” funciona a valores de pH bajos, por ello se han propuesto diversas teorías, como por ejemplo de Austad (2010) donde el intercambio de cationes producía aumento local del PH cerca de las superficies de la arcilla. Zhang, (2007) observó un ligero aumento y descenso en el pH, pero no se observó una relación clara entre el pH del efluente y la recuperación.

3.1.2.3. Intercambio Iónico de Multicomponentes (MIE)

Debido a las diferentes afinidades de los iones en las superficies de las rocas, el resultado del intercambio iónico de multicomponentes (MIE, por sus siglas en inglés) es tener multivalentes o divalentes como Ca^{2+} y Mg^{2+} fuertemente adsorbidos en las superficies de las rocas hasta que la roca esté completamente saturada. Los cationes multivalentes en las superficies de arcilla se unen a los compuestos polares presentes en la fase aceite (resinas y asfaltenos) formando complejos organometálicos y promoviendo la mojabilidad del aceite en las superficies de la roca. Mientras tanto, algunos compuestos polares orgánicos se adsorben directamente a la superficie del mineral, desplazando los cationes más débiles presentes en la superficie de la arcilla y mejorando la mojabilidad del aceite de la superficie de la arcilla. Durante la inyección de “*Smart Water*”, se realizará MIE, eliminando compuestos polares orgánicos y complejos organometálicos de la superficie y reemplazándolos con cationes no acomplexados. Lager y colaboradores

(2006), informaron que sus resultados experimentales coincidían con la predicción de esta hipótesis.

La eliminación de Ca^{2+} y Mg^{2+} de la superficie de la roca antes de la inyección provocó un factor de recuperación más alto (48%) independientemente de la salinidad. También notaron que no se observó ninguna mejora en la recuperación de aceite, cuando se inyectó “*Smart Water*” en un yacimiento arcilloso donde se conservaba la estructura mineral.

Sin embargo, (Zhang y colaboradores. 2007) informaron que se obtuvo una recuperación adicional cuando se cambió de 8,000 ppm de salmuera a 1,500 ppm de salmuera, incluso con iones divalentes agregados.

Cuando la salinidad del agua de inyección es diferente de la del agua inicial, se debe alcanzar un nuevo equilibrio. El equilibrio debe ser gobernado por la ley de acción de masas. Si cationes adsorbidos o desorbidos no solo se determina por la composición de salmuera inyectada, sino también por la concentración adsorbida.

3.1.2.4. Expansión de la doble capa eléctrica

La teoría de doble capa describe la fuerza entre las superficies cargadas que interactúan a través de un medio líquido. Combina los efectos de la atracción de Van der Waals y la repulsión electrostática debido a la llamada doble capa de contra iones. La salmuera de “*Smart Water*” reduce la atracción arcilla-arcilla mediante la expansión de la doble capa eléctrica. La liberación limitada de partículas de arcilla puede depender de interacciones sutiles de aceite-salmuera-roca que involucran la distribución de carga de plaquetas de caolinita individuales. La microscopía electrónica de barrido criogénico (Cryo-SEM), el microscopio electrónico de barrido ambiental (ESEM) y los estudios de espectroscopia foto electrónica de rayos X (XPS) mostraron la unión del aceite crudo a la caolinita (Zhang y Morrow, 2006). El agua de baja salinidad hace que la película de agua sea más estable debido a este efecto de doble capa expandida, lo que resulta que la roca sea más mojable al agua en las superficies de arcilla y desprenda más aceite.

En el sitio opuesto, la adsorción de divalentes en las interfaces aceite-agua y agua-arena cambia la mojabilidad al agua por mojabilidad al aceite (Liu y colaboradores, 2007). (Kia y colaboradores, 1987) han informado que en presencia de Na^+ , la superficie de la caolinita tiene una carga negativa, y la carga eléctrica presente en la superficie del borde es una función fuerte del pH de la solución.

La mayoría de los valores publicados muestran que los bordes de las partículas de caolinita están cargados negativamente cuando el valor de pH es superior a 6—8. Para algunas composiciones de salmueras, las interfaces de aceite-salmuera y salmuera-roca tienen la misma carga (Buckley y colaboradores, 1998). Por lo tanto, hay repulsión electrostática entre estas interfaces. Cuando se inyecta “*Smart Water*”, aumenta la repulsión. Cuando hay una inyección de agua de Alta salinidad, la repulsión disminuye (Adamson y Gast, 1997). Para el mismo mecanismo exacto que la repulsión electrostática se incrementa cuando se inyecta “*Smart Water*” la película de agua entre el aceite-salmuera y la salmuera-partícula será más estable. Las superficies de las rocas cambian de mojada por aceite a más mojada por agua o mojabilidad mixta. Los núcleos de mojabilidad mixta muestran una saturación de aceite residual más baja que los núcleos fuertemente mojados en agua o mojados por aceite. La recuperación de aceite es más alta. Este mecanismo está respaldado por los experimentos informados por (Ligthelm y colaboradores. 2009).

3.1.2.5. Efecto “*Salt-in*”

El equilibrio termodinámico entre las fases agua-aceite-roca, el cual ha estado estabilizado a lo largo del tiempo geológico, es alterado por el cambio de salinidad presente en el agua. La solubilidad de componentes polares del agua es afectada por la composición iónica y la salinidad. La solubilidad de la materia orgánica en el agua puede decrecer radicalmente agregando sal a la solución.

Collins y Washabaugh (1985), describieron en términos de iones con la capacidad de crear y romper estructuras desde el punto de vista biofísico. Sin embargo, estos conceptos han sido aceptados adecuados en un gran número de campos de estudio donde el agua ha sido analizada. Estos se han organizado de acuerdo con los efectos en la estructura del agua como se enlista a continuación:

- Solutos cosmotrópicos (creadores de estructuras), son iones solutos con radio pequeño y alta densidad de carga superficial: $Li^+, Cu^+, Au^+, Sr^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, OH^-, Ca^{2+}, CO^{3+}, Pu^{4+}, V^{2+}, Cr^{2+}, Mn^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, V^{3+}, Fe^{3+}, Mg^{2+}, CO^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{2+}$
- Solutos caotrópicos (rompe estructuras) aquellos iones o moléculas orgánicas pequeñas que aumentan la solubilidad de las sustancias no polares en el agua, además de poseer la habilidad de romper interacciones hidrófobas: $I^-, Br^-, K^+, Rb^+, Cs^+, Cl^-, N^{3-}, S^{2-}, Se^{2-}, Ra^{2+}$
- Solutos poliatómicos: $Na^+, Ag^+, Ba^{2+}, Pb^{2+}, F^-, HCO_3^-$

Cuando agrega de una manera drástica sal a la solución, la solubilidad de la materia orgánica en el agua puede reducirse, a este efecto se le llama “*Salt-out*”. Sin embargo, caso contrario, cuando ocurre una disminución de la salinidad, la cantidad de materia orgánica en el agua aumenta, a esto se le conoce como “*Salt-in*”.

“*Salt-in*” se refiere al efecto donde aumentar la fuerza iónica de una solución aumenta la solubilidad de algunos solutos, como líquidos o gases. Este efecto tiende a observarse con fuerzas iónicas más bajas. La solubilidad de la materia orgánica es una función compleja de la naturaleza fisicoquímica, el pH, la temperatura y la concentración de la sal utilizada. También depende de si la sal es cosmotrópica (estabiliza el agua), la cantidad de materia orgánica generalmente aumenta ligeramente (“*Salt in*”). Pero a altas concentraciones de sal, la solubilidad de la materia orgánica se reduce bruscamente (“*Salt Out*”). Donde más adelante seguiremos describiendo y analizando este mecanismo.

3.1.2.6. Mecanismo Químico

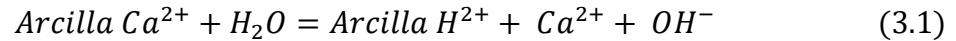
Otro de los mecanismos descritos en la literatura, el cual tiene como resultado una alteración en la mojabilidad al inyectar agua de “*Smart Water*” es el mecanismo químico propuesto por Austad (2010). Este mecanismo químico se propone como efecto del pH y la salinidad al adsorberse los componentes polares sobre diferentes minerales arcillosos, debido a su capacidad de intercambio iónica.

El mecanismo propuesto asume que los siguientes parámetros son parte fundamental durante la inyección de “*Smart Water*”.

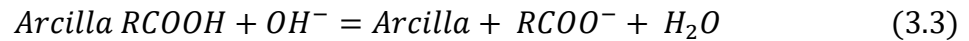
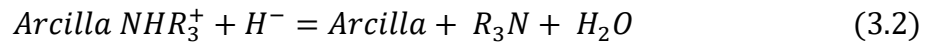
1. Propiedades/tipo de arcillas presentes en la roca
2. Componentes polares del aceite: ácidos y bases
3. Composición inicial del agua de formación y su pH
4. Cambio de la mojabilidad

En este mecanismo, las arcillas actúan como fuente de intercambio de cationes con una superficie relativamente grande. Inicialmente, los componentes ácidos y básicos del aceite son adsorbidos sobre la arcilla junto con cationes inorgánicos, especialmente Ca^{2+} provenientes del agua de formación. Por lo que se establece un equilibrio fisicoquímico a condiciones de yacimiento. Cuando se inyecta el agua de “*Smart Water*” hacia el yacimiento con una concentración iónica mucho más baja que la del agua de formación, el equilibrio asociado con el sistema salmuera-roca es perturbado, ocasionando una desorción de cationes, especialmente Ca^{2+} . Para compensar la pérdida de estos cationes, los protones de H^+ del agua cercana a la superficie de la arcilla son adsorbidos hacia ella, ocasionando una sustitución de

Ca^{2+} por $2H^+$. Esta sustitución de cationes ocasiona un incremento de pH cerca de la superficie de la arcilla por exceso de OH^- .



El incremento de pH cerca de la superficie de la arcilla ocasiona una reacción entre los materiales ácidos y básicos adsorbidos.



Austad comprobó que la adsorción de materiales ácidos y básicos es muy sensible a los cambios de pH. Por lo que la desorción de cationes inicialmente adsorbidos a la arcilla es el proceso clave del aumento de pH. Se necesita un aumento del pH para remover algunos de los materiales orgánicos adsorbidos en la superficie de la arcilla.

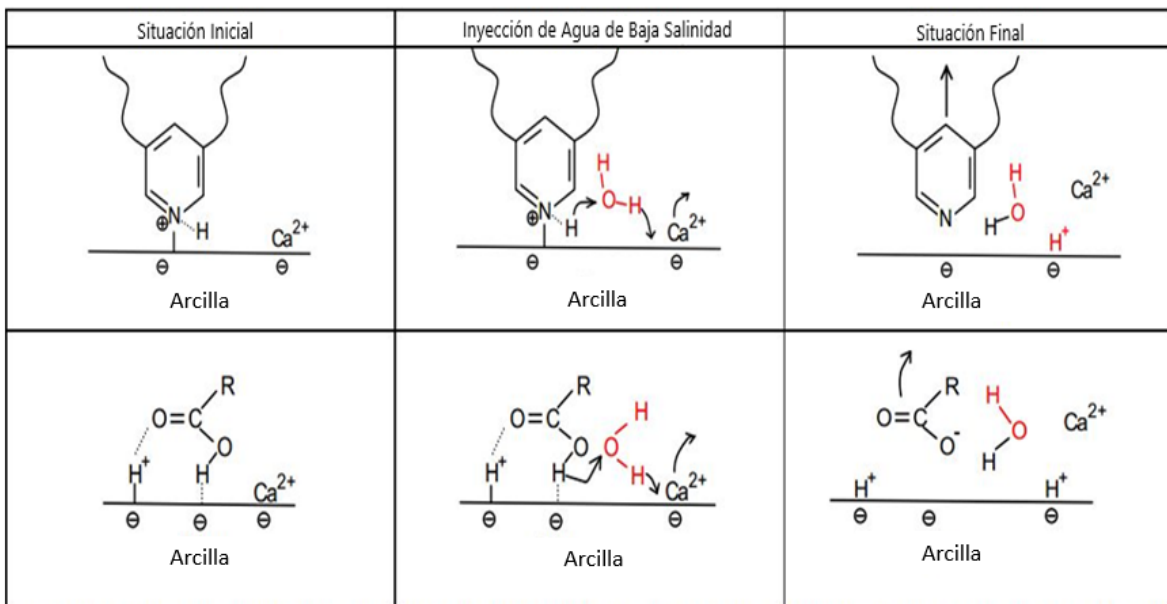


Figura 4. Mecanismo Químico propuesto como efecto de inyección de agua de Baja Salinidad (Modificado de Austad, 2010)

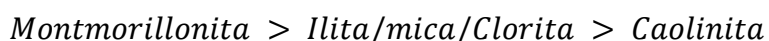
En la parte superior de la Figura 4 se muestra las reacciones de la desorción de materiales básicos. En la parte inferior se muestran las reacciones de desorción de materiales ácidos.

La presencia de arcillas es necesaria durante la inyección de agua de “Smart Water” se debe a que estos minerales actúan como intercambiador de cationes entre la

formación y el agua inyectada, consecuente al desequilibrio en sus cargas estructurales, lo cual genera una carga negativa en la superficie de estos minerales arcillosos. Se cree que el orden de capacidad de reemplazo de los cationes (CEC en inglés) es el siguiente:



Austad y colaboradores (2010) estudiaron el efecto de las propiedades y tipos de arcilla durante la implementación del método “*Smart Water*”, las propiedades analizadas en el estudio fueron: las capas de las arcillas, tamaño de las partículas, la capacidad de intercambio catiónico y el área superficial. Los tipos de arcilla utilizadas en el estudio fueron; Caolinita, Illita, Montmorillonita y Clorita. Los resultados obtenidos mostraron que el parámetro más importante involucrado en la inyección de agua de *Smart Water* es la capacidad de intercambio iónico de las arcillas, por lo que Austad (2010) propone el siguiente orden de las arcillas de acuerdo con la capacidad de intercambio iónico:



Los componentes polares presentes en el aceite crudo, que son los más adecuados, se adsorben a las superficies minerales presentes en el yacimiento. A los ácidos orgánicos del aceite se les conoce como ácidos nafténicos, en los cuales los grupos carboxílicos son parte de las moléculas más grandes que tienen mayor presencia en las fracciones de resinas y asfaltenos. Dependiendo de las condiciones, los ácidos son capaces de reaccionar con los cationes de los minerales presentes en la roca del yacimiento. Es importante mencionar que la adsorción de estos componentes polares ácidos depende de los valores del pH del medio. A valores de $pH > 4$, la adsorción de estos componentes disminuirá, lo que se traduce en más aceite libre (disociado) en el agua.

Los componentes básicos más activos presentes en el aceite crudo son los compuestos de nitrógeno cíclicos, los cuales cuentan con anillos cíclicos aromáticos. Al igual que los componentes ácidos, la presencia de estos componentes es más pronunciada en las fracciones pesadas del aceite y de la misma forma que los componentes ácidos, la adsorción de los componentes básicos hacia superficies minerales arcillosas depende del pH. A valores de pH mayores la adsorción de estos componentes sobre la roca será menor.

En resumen, la inyección de “*Smart Water*” ocasiona la desorción de material orgánico (aceite) y cationes adsorbidos en los minerales como las arcillas. Este fenómeno se presenta debido a un intercambio iónico (mostrado en la Ecs. 3.1, 3.2,

3.3) que genera un aumento del pH durante el contacto entre la superficie de los minerales arcillosos y el agua de inyección. El catión con alta capacidad de intercambio iónico es el H^+ , por lo que tiende a sustituir a los cationes presentes en la superficie de minerales arcillosos ocasionando aumento en el pH y desorción de aceite de la formación. Debido al incremento de pH y la desorción de aceite de la formación, la mojabilidad se vuelve una preferencia al agua lo que conduce a aumentar la recuperación de aceite.

3.1.2.7. Cambio de mojabilidad

Se realizó un extenso trabajo de investigación para investigar el efecto de la inyección de agua de baja salinidad en el cambio de la mojabilidad de las areniscas. Las condiciones para que ocurra el efecto de inyección de “*Smart Water*” pueden resumirse del trabajo realizado por Tang y Morrow (1999) y Lager y colaboradores (2007; 2008). Las areniscas deben contener material arcilloso y minerales de arcilla. El aceite debe tener componentes polares y el agua inyectada debe contener cationes divalentes como Ca^{2+} y Mg^{2+} . La salinidad del agua inyectada oscilaba entre 1,000 y 2,000 ppm. La migración de finos puede ocurrir a medida que aumenta la presión a través del núcleo. No se informó limitación de temperatura; La mayoría de los experimentos se realizaron a temperaturas inferiores a 100 ° C.

La alteración de la mojabilidad es considerado como el resultado predominante en la recuperación de aceite utilizando agua de baja salinidad a través de diversos mecanismos, incluida la migración de finos, el aumento del pH que conduce a la reducción de la tensión interfacial, el intercambio de múltiples iones y la doble expansión de capa .La alteración de la mojabilidad en las areniscas está relacionada a la presencia de minerales arcillosos, composición de aceite, agua de formación con alta concentración de cationes divalentes (Ca^{2+} , Mg^{2+}), nivel de salinidad del agua (1000–5000 ppm) (Tang y Morrow, 1997; Suijkerbuijk y colaboradores, 2012).

McGuire y colaboradores (2005, reportaron el mecanismo de alteración de la mojabilidad y la recuperación de aceite fueron similares a los que ocurrieron durante la inyección de agua de baja de alcalinos y surfactantes. Durante los experimentos de inyección de agua de baja salinidad (1500 ppm) en los núcleos de areniscas, se produjeron reacciones y el pH aumentó hasta 9, lo que provocó la generación de surfactante, lo que reduce la tensión interfacial (IFT) entre el aceite y el agua, aumentó la mojabilidad preferentemente al agua, que ocasionó una mayor recuperación de aceite. Zhang y Morrow (2006) sugirieron un mecanismo similar y notaron un aumento en el pH de la salmuera del efluente, que nunca excedió de 10. Austad (2008) sugirió un mecanismo de reacción similar, ya que, al disminuir la salinidad por debajo de un valor crítico, se produce la solubilidad de los materiales

orgánicos en la fase acuosa (“*Salt-in*”). A medida que disminuye la salinidad del sistema y se altera el equilibrio termodinámico, los cationes se desorben de la superficie de la arcilla, rompen el puente entre la superficie de la arcilla y el material orgánico y conducen a la desorción de este material orgánico de la superficie de la arcilla. La liberación de estos cationes provoca un aumento en el pH de la nueva solución de equilibrio. Este aumento en el pH del sistema ayuda a liberar más material orgánico y provoca que el sistema sea más mojable al agua (Doust y colaboradores, 2009).

Nasralla y Nasr-El-Din (2011) investigaron el efecto del tipo de catión y la concentración en el agua inyectada en la recuperación de aceite de los núcleos de arenisca Berea.

Se informó que la alteración de la mojabilidad era la razón de la recuperación de aceite al cambiar la carga eléctrica de las interfaces de aceite-salmuera y roca-salmuera a altamente negativa, promoviendo fuerzas eléctricas repulsivas en la doble capa y resultando en una película de agua más estable y un estado de mojabilidad preferentemente al agua. Nasralla y colaboradores (2011a) respaldaron sus hallazgos sobre la alteración de la mojabilidad por intercambio de cationes e informaron la ventaja de aplicar la inyección de “*Smart Water*” en el modo secundario en comparación con el modo terciario. Además, en otro trabajo Nasralla y colaboradores (2011b) mostraron que el ángulo de contacto aumenta al incrementar la temperatura y la presión, y disminuye al reducir la salinidad del agua. En un trabajo posterior, Nasralla y Nasr-El-Din (2012) investigaron la expansión de la doble capa eléctrica como mecanismo primario mediante inyección de “*Smart Water*” a través de diferentes núcleos de areniscas del campo Berea. Los resultados de este estudio mostraron que el mecanismo de expansión de doble capa es dominante para mejorar la recuperación de aceite por inyección de “*Smart Water*” en el modo secundario.

Rivet y colaboradores (2010) informaron que la alteración de la mojabilidad es la razón de la recuperación incremental de aceite debido a la inyección de “*Smart Water*” de sus inyecciones a núcleos obtenidos de yacimiento. Este mecanismo fue respaldado por observaciones en la reducción de la permeabilidad relativa del agua en el punto final y aumento de la permeabilidad relativa del punto final del aceite. Informaron un caso frente al agua más estable cuando el sistema está mojado por agua, lo que ayuda a retrasar el avance y mejorar la recuperación del aceite. Después de discutir el efecto de inyección de “*Smart Water*” en las areniscas.

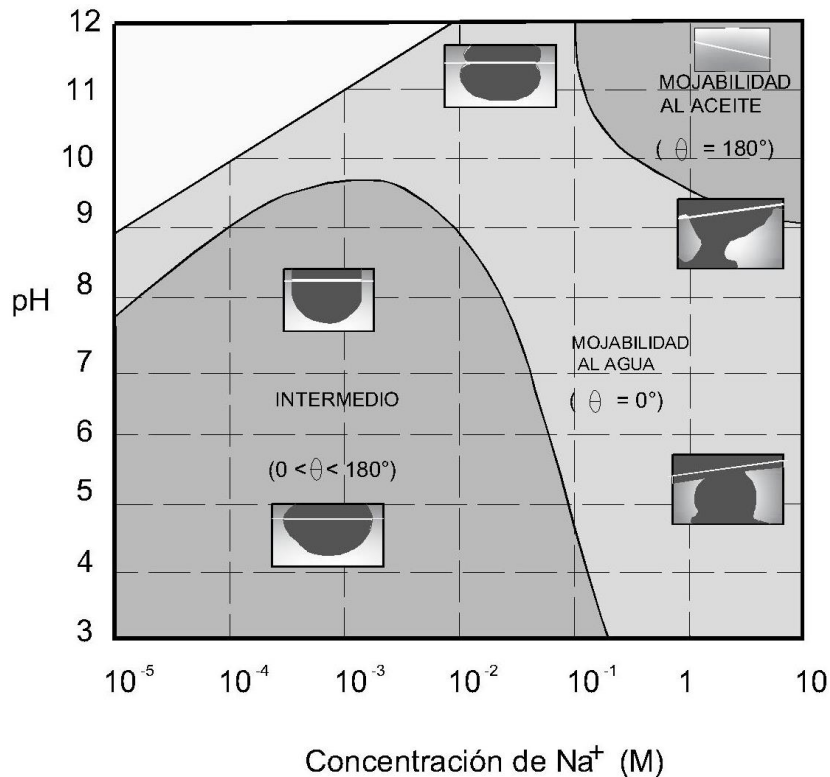


Figura 5. Diagrama de la relación entre el pH, salinidad y mojabilidad en el medio poroso. (Modificado de Drummond and Israelachvili, 2002).

Drummond y Israelachvili (2002) mostraron que la mojabilidad es alterada de mojable por aceite a mojable por agua a valores de $\text{pH} > 9$ y de mojable por agua a mojabilidad intermedia a valores de $\text{pH} < 9$ (Figura 5). Dicho de otra manera, la alteración de mojabilidad es posible a cualquier rango de pH (Sheng, 2014). Muchos de los mecanismos anteriormente descritos conducen con la alteración de la mojabilidad como resultado después de aplicar la técnica de “*Smart Water*”.

3.2. “*Smart Water*” en carbonatos

Estudios previos, han verificado que la presencia de Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , son iones activos que están presentes en la alteración de la mojabilidad. La mojabilidad sufre cambios de manera positiva a temperaturas por arriba de los 100°C (RezaeiDoust, 2009). Experimentalmente, se ha documentado que la adsorción de SO_4^{2-} , en la carga positiva de la caliza incrementa el exceso de Ca^{2+} cerca de la superficie de la roca, la cual reacciona con el material carboxílico presente y lo libera de la superficie. De manera similar, esto ocurre con el Mg^{2+} y el SO_4^{2-} , además de desprender material orgánico.

En el caso de las rocas carbonatadas, el agua de mar (SW) con una salinidad aproximada entre 30,000 y 35,000 se comporta como un modificador de la mojabilidad.

3.2.1. Condiciones para efectos de “*Smart Water*” en carbonatos

Para el caso de yacimientos carbonatados, las condiciones donde se observan los efectos de Smart Water están atribuidos a las siguientes características:

- La superficie de la calcita tiene un potencial de carga positiva, debido a su compleja estructura molecular
- Aceite: Debe contener componentes polares ácidos, ácidos carboxílicos cargados negativamente, $R - COO^-$. El componente cargado negativamente se absorbe en la superficie del carbonato cargado positivamente
- Agua de Formación: Debe estar presente de manera inicial el agua de formación, además de contener cationes divalentes, es decir, Ca^{2+} , Mg^{2+} .
- Salinidad óptima en el fluido de inyección: El Smart Water debe contener iones de SO_4^{2-} , Ca^{2+} y/o Mg^{2+} . La limitación con respecto a la salinidad del agua no se ha reportado.
- Temperatura: Las condiciones de temperaturas efectivas reportadas tienen un rango entre 70 a 130°C.

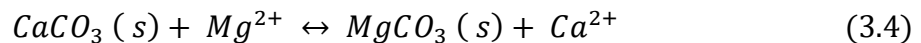
3.2.2. Efecto de los iones reactivos

El SW contiene iones reactivos, Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , que pueden comportarse como potenciales reactivos que pueden cambiar la carga superficial de las calizas, $CaCO_3$ (Pierre y colaboradores, 1990; Zhang y Austad, 2006). El impacto en la recuperación de aceite para cada uno de estos iones ha sido variado y probado por separado.

- Efecto de SO_4^{2-} : A medida que la concentración de SO_4^{2-} en el SW (agua de mar, por sus siglas en inglés) varió de 0 a 4 veces a concentración en SW ordinaria, la recuperación de aceite aumentó de menos de 10% a aproximadamente 50% de OOIP, hubo un efecto en la recuperación de aceite con sólo cambiar la concentración de un ion.
- Efecto de Ca^{2+} : Del mismo modo, la concentración de Ca^{2+} en SW, se encontraron variaciones de 0 a 4 veces la concentración en SW, la recuperación de aceite pasado de 28 a 60% después de 30 días de imbibición.

El aumento de la adsorción de SO_4^{2-} sobre la superficie de caliza reducirá la carga positiva, lo que provoca aumento de la afinidad de Ca^{2+} debido a la menor interacción electrostática (Strand y colaboradores, 2006a).

El efecto simbiótico de Ca^{2+} , Mg^{2+} en las calizas han sido estudiados por las inyecciones de iguales concentraciones de Ca^{2+} , Mg^{2+} disueltos en una solución de NaCl a través de núcleos de calizas a 20 °C y 130 °C. A baja temperatura, la afinidad de Ca^{2+} hacia la superficie caliza fue superior a Mg^{2+} , A 130 °C, la concentración de Ca^{2+} en el efluente era mucho mayor que la concentración inyectada, y Mg^{2+} en el efluente en menor cantidad, y no llegó a la concentración inicial, (Zhang y colaboradores, 2007a). La única explicación para esto es que Mg^{2+} en SW es capaz de desplazar Ca^{2+} de la roca, en una mezcla 1:1 de reacción, que ha sido verificado experimentalmente. El proceso se ilustra por el siguiente equilibrio:



Por consiguiente, la reactividad de Mg^{2+} hacia la superficie del carbonato aumenta considerablemente a medida que la temperatura se aumenta más allá de 70 °C.

Como resultado, un “*Smart Water*” para carbonatos debe contener iones determinantes potenciales, Ca^{2+} y/o Mg^{2+} , SO_4^{2-} , y la interacción simbiótica entre los iones y la superficie de carbonato es muy sensible a la temperatura, que debe ser muy por encima de 70 °C.

3.2.3. Mecanismos sugeridos para el cambio de mojabilidad.

Basado en múltiples trabajos de investigación, los mecanismos químicos involucrados que se han propuesto como agentes modificadores de la mojabilidad son los iones Ca^{2+} , Mg^{2+} y SO_4^{2-} , que pueden producir un cambio en la carga de la superficie de la roca y/o una disolución natural de la roca, conduciendo un cambio de mojabilidad.

3.2.3.1. Cambio de carga en la superficie de la roca

Para el caso de cambiar la carga superficial de la roca, varios investigadores relacionaron la alteración de la mojabilidad al agua de “*Smart Water*” con la adsorción de SO_4^{2-} en la superficie de la roca. Strand y colaboradores. (2003) investigaron la concentración de SO_4^{2-} en la alteración de la mojabilidad con y sin

solución de tensioactivo catiónico utilizando calizas, núcleos de dolomita y núcleos de afloramiento de carbonato para la imbibición espontánea. Descubrieron que el efecto del sulfato como catalizador para la velocidad de imbibición en presencia de tensioactivos es más pronunciado a alta temperatura y por debajo de una cierta concentración de 1,0 g/l. El papel del sulfato como catalizador para mejorar la tasa de imbibición proviene de la adherencia en la superficie de la roca. Esto hace que esta ubicación tenga una carga negativa parcial debido a la presencia de otros iones metálicos cargados positivamente. También concluyeron que tanto los sulfatos como los surfactantes catiónicos afectan la alteración de la mojabilidad, volviendo las rocas de carbonato más húmedas en agua en diferentes grados con respecto al tipo de rocas carbonatadas (Al-Shalabi, y colaboradores, 2016)

La alteración de la mojabilidad en rocas de carbonato al utilizar agua de “*Smart Water*” se puede lograr al inyectar agua que contenga Ca^{2+} o Mg^{2+} con SO_4^{2-} , o ambos en presencia de alta temperatura ($> 90^{\circ}C$).

Ambos mecanismos propuestos para la alteración de la mojabilidad en las rocas carbonatadas se muestran a continuación. Se presenta que, con el aumento de la temperatura, la afinidad del sulfato a la superficie de caliza aumenta y se produce la adsorción del sulfato. Al mismo tiempo, la adsorción de Ca^{2+} aumenta a medida que disminuye la carga positiva inicial de la roca.

Por lo tanto, más exceso de iones de Ca^{2+} se encuentran presentes cerca de la superficie, que reacciona con el material carboxílico y libera algunos de ellos.

Además, con el aumento de la temperatura, el Mg^{2+} se vuelve más activo, se produce la sustitución de Ca^{2+} por Mg^{2+} , y el SO_4^{2-} se vuelve menos activo ya que reacciona con Mg^{2+} . Por otra parte, ocurre la precipitación de $CaSO_4$ y causa un problema de inyección. Esto se muestra en la Figura 6 para el caso (B), mientras que el caso (A) muestra el efecto de baja temperatura (menos de $100^{\circ}C$), donde Mg^{2+} se vuelve menos activo y tanto Ca^{2+} como SO_4^{2-} se vuelven más activos (Zhang y colaboradores, 2006).

Además, se tiene reportado que el mecanismo involucrado en las interacciones de los iones en la superficie de la roca provoca el desplazamiento de material carboxílico de carga negativa de la superficie de la roca cargada positivamente. Con el incremento de la temperatura conduce a un decremento en la carga positiva de la superficie de la roca, adhiriéndose Ca^{2+} a la superficie a medida que disminuye la fuerza de repulsión electrostática y se producen reacciones con el material carboxílico (Zhang y colaboradores, 2007b). Esto de acuerdo la ecuación:



Strand y colaboradores (2003), observaron este mecanismo, al aumentar la temperatura, la retención de SO_4^{2-} aumenta y la concentración de Ca^{2+} disminuye.

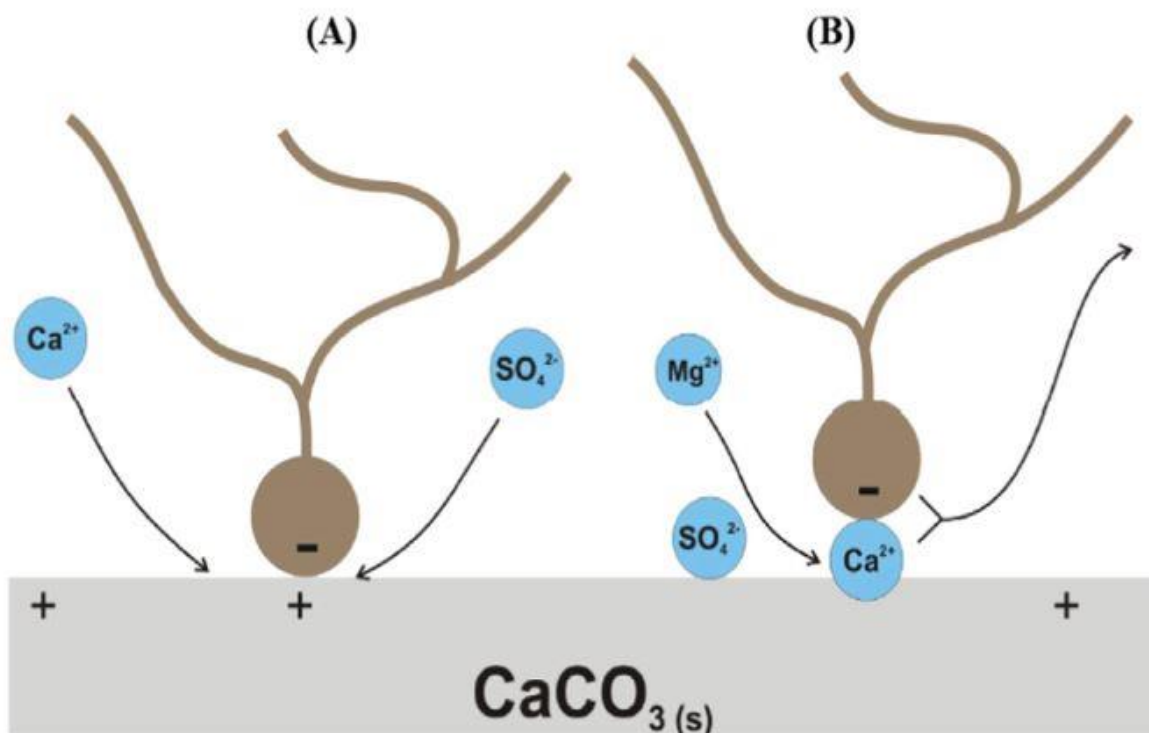


Figura 6. Mecanismo propuesto para la alteración de la mojabilidad (Modificado de Zhang y colaboradores, 2006).

La clave para aumentar la recuperación de aceite del yacimiento usando agua de mar está relacionada con los iones de agua de mar (Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-}) que tienen la capacidad de cambiar la carga superficial de la roca, liberar material carboxílico adsorbido a la superficie de la roca, mejorar la recuperación de aceite. Se abordó el efecto más pronunciado de la mejora de la recuperación de aceite utilizando altas concentraciones de iones de agua de mar, formaciones de alta temperatura ($< 90^\circ C$) y agua de formación libre de sulfatos (Yousef y colaboradores, 2011).

Además, se informó que la dilución del agua inyectada era una causa de alteración de la mojabilidad. Yousef y colaboradores, (2011) confirmaron que la recuperación de aceite adicional debido a la inyección de agua de "Smart Water" se debe a la alteración de la mojabilidad, no a la reducción de la tensión interfacial (IFT, por sus siglas en inglés).

Concluyeron que la recuperación incremental del aceite debido a la inyección de “*Smart Water*” es causada por la alteración de la mojabilidad (interacciones fluido-roca) en lugar de la reducción del IFT (interacciones fluido-fluido).

3.2.3.2. Disolución de la roca

En el caso de la disolución natural de la roca, existen varios parámetros que son analizados por separados y después de manera conjunta, como lo son: presión, temperatura, agua de formación, contenido polar del aceite, ya que tienen un papel importante en la alteración y recuperación de aceite (Hiorth y colaboradores, 2010).

Al-Shalabi y colaboradores (2015), interpretaron el efecto de inyección de “*Smart Water*” en la recuperación adicional de aceite por alteración de la mojabilidad era causado por disolución de la roca y cambio de carga en la superficie de la roca. (Figura 7).

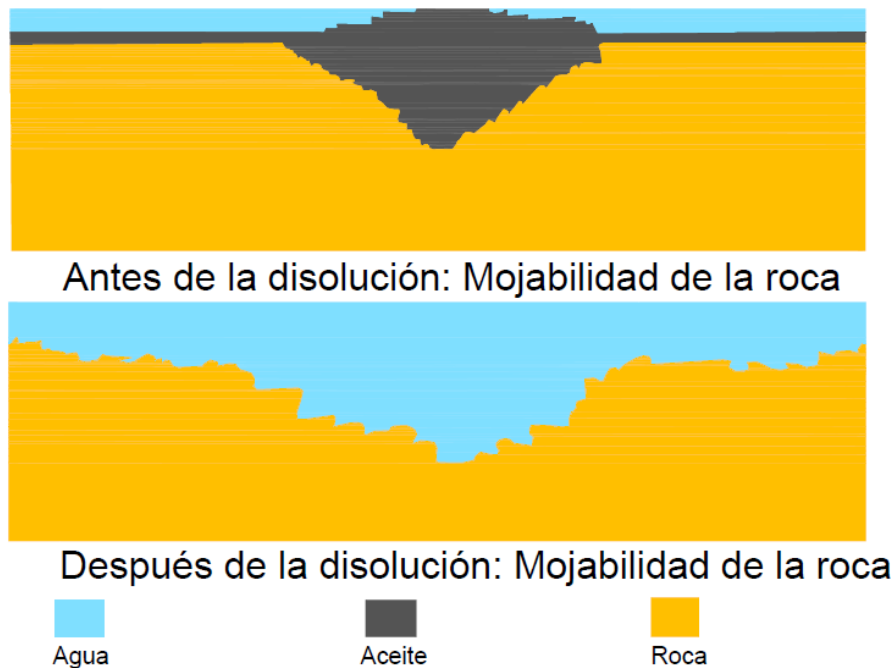


Figura 7. Mecanismo propuesto de alteración de la mojabilidad por disolución de la roca (Tomado de Al-Shalabi, 2015).

Gachuz y colaboradores (2017), con base en trabajo experimental, evaluaron las interacciones del sistema agua de formación-aceite-roca-agua de inyección de manera individual. Además, relacionaron algunos mecanismos como “*Salt-in*”, disolución de la roca y modificación de valores de pH, para la generación natural de agua ácida, alterando la superficie de la roca.

Inicialmente se tiene un equilibrio termodinámico del sistema roca-aceite-agua de formación en el yacimiento, generalmente el agua de alta salinidad está relacionada con la roca y fluidos del yacimiento, preservando el equilibrio inicial, las interfases agua-roca y aceite-agua, se encuentran cargadas de manera negativa a valores altos de pH (Healy y White, 1978; Buckley y colaboradores, 1989; Dubey y Doe, 1993 y Jada y Salou, 2002).

Al inyectar el fluido “*Smart Water*”, el equilibrio existente se alterará, habrá una zona de transición en la cual el agua de inyección se mezclará con salmuera de formación, generando agua nueva con diferentes características. (Figura 8).

Posteriormente, cuando el área ha sido completamente invadida el “*Smart Water*”, el cambio de iones provoca un colapso en el sistema (en este punto, de acuerdo con el principio de “*Le Chatelier*”, el sistema debe ser restablecido) generándose una migración de componentes en el agua, los componentes polares del aceite se conducen a una mejor disociación, que pueden migrar o difundirse en la corriente del agua por la falta de solutos cosmotrópicos en el agua como Ca^{2+} o Mg^{2+} , o también pueden residir en la interfaz aceite-agua (“*Salt-in*”), (Figura 8).

El agua “*Smart Water*” con más iones de hidrógeno actuará entonces como agua ácida, el valor de pH, sufrirá una caída en su valor. El sistema tiene que compensar los compuestos de petróleo crudo por la pérdida de iones de hidrógeno. Los iones de hidrógeno pueden ser reemplazados por otros iones reactivos de metales como magnesio, calcio, potasio o sodio, por lo que los compuestos solubles en agua vuelven a experimentar un proceso de asociación. Los iones como el potasio, el sodio, el calcio y el magnesio reaccionan con el agua y los ácidos, además se consideran más reactivos que el ion hidrógeno. Otro efecto durante la inyección ocurre basado por diversos autores han postulado que las interfaces roca-salmuera y aceite-salmuera tendrán una carga positiva debido al bajo valor de pH (Jada A. y colaboradores, 2002). Debido a dos interfaces con las mismas cargas, ocurrirá una repulsión electrostática entre las interfaces roca-salmuera y aceite-salmuera, que estimularía a la superficie de la roca liberar el aceite adherido, ionizados por iones positivos. A medida que la formación carbonatada se exponga a la acción agresiva de esta agua ácida, el mecanismo de disolución de roca tendrá lugar inmediatamente donde se haya liberado el petróleo crudo y en áreas expuestas al contacto directo con el agua de la formación. El agua producida probablemente será una mezcla de hidrocarburos disueltos, iones de la roca, concentraciones del agua de formación y agua de inyección. Además, el aceite desorbido, podría sufrir modificaciones internas, como cambios en su estructura, variaciones de viscosidad y densidad o contenido de agua.

Finalmente, en algún momento, la generación natural de agua ácida disminuirá, debido a la ausencia de aceite y el pH del agua producida debería ser más alto.

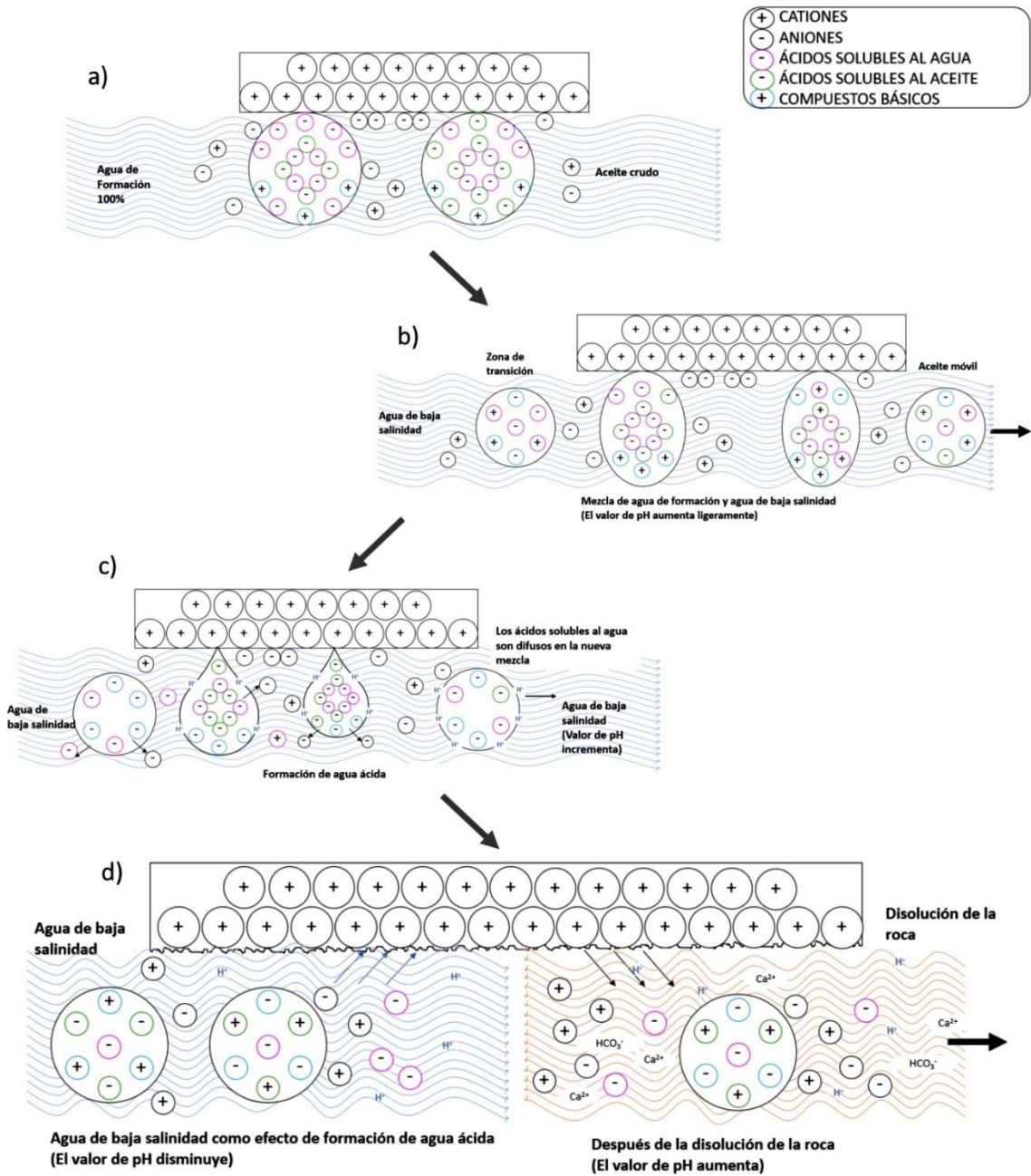


Figura 8. Secuencia del mecanismo propuesto de la disolución de la roca (Modificada de Gachuz y colaboradores).

Con base en este razonamiento, la generación del agua ácida puede ser responsable de parte de los efectos del agua de “*Smart Water*” observados en las rocas carbonatadas.

Por lo tanto, es plausible creer que más de dos mecanismos pueden ocurrir simultáneamente en la inyección de agua de “*Smart Water*” para este tipo de formaciones. La generación in situ de estos tipos de aguas ácidas dependerá de la cantidad de aceite crudo presente en los yacimientos (Gachuz, 2016). También dependerá de la presencia de concentraciones de hidrógeno que se transfieren a las mezclas de agua, que más adelante se detallará con mayor amplitud.

Se puede condensar lo mencionado en este capítulo que los mecanismos anteriormente descritos pueden conducir de manera conjunta o individual a un cambio de mojabilidad de la roca de ser mojada por aceite a ser mojada por agua.

4. MODELAMIENTO PARA LA SELECCIÓN DE AGUA ÓPTIMA

Para realizar una selección óptima del agua de inyección como un proceso de recuperación mejorada, es necesario realizar diversos análisis con la finalidad de predecir el comportamiento de nuestro fluido de inyección y así maximizar la recuperación de aceite. En esta tesis nos enfocaremos en el estudio geoquímico del agua de inyección, como estudio preliminar, se realizará un enfoque en sus interacciones; agua de inyección-agua de formación, agua de inyección-roca, agua de inyección-aceite, agua de inyección-roca-aceite-agua de formación (Figura 9).

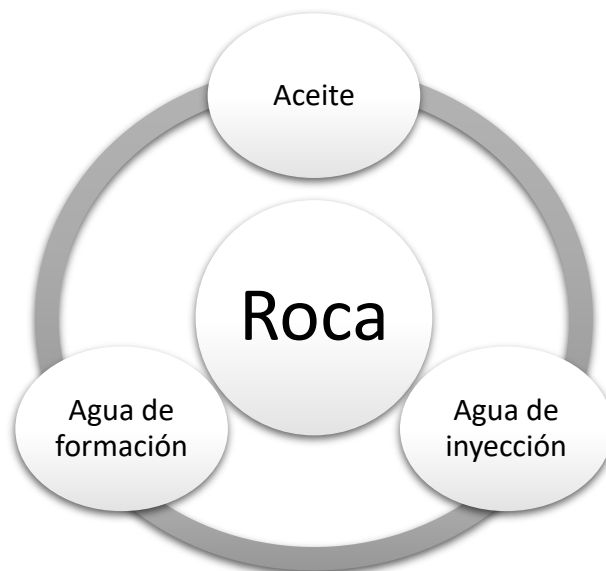


Figura 9. Esquemmatización del análisis de la técnica de "Smart Water."

Para ello, es importante primero poder definir algunos parámetros que en este trabajo se estudiarán para poder seleccionar el agua "Smart Water" que nos podrá permitir la mayor recuperación adicional de aceite, obteniendo un análisis con los mecanismos que podrían ser los predominantes al momento de aplicar esta técnica.

4.1. Equilibrio termodinámico (Interacciones Roca-Fluidos)

Cuando se inyecta agua en un yacimiento, esta tenderá a equilibrarse con los minerales de roca del yacimiento, y los minerales, según su concentración será capaz de disolverse o precipitarse. Estas reacciones podrían afectar las condiciones de mojabilidad de la roca del yacimiento y podrían explicar el efecto de "Smart Water".

Todos los minerales existentes, excepto los elementos nativos, óxidos e hidróxidos, son sales. Por lo tanto, cuando se realizan cálculos de índice de saturación, se contabiliza la cantidad de sal en el fluido. Una sal puede permanecer en solución o precipitar como un sólido dependiendo de su solubilidad. La solubilidad de una sustancia en agua es la concentración de la sustancia en el agua que está en equilibrio con la sustancia a la presión y temperatura de interés (Misra, 2012).

El agua es un solvente efectivo debido a su alta constante dieléctrica. La constante dieléctrica de un solvente es una medida de la capacidad de sus moléculas para prevenir la recombinación de las partículas de soluto cargadas. Su elevada constante dieléctrica, el agua es un gran medio disolvente de compuestos iónicos, como las sales minerales, y de compuestos covalentes surge de la naturaleza dipolar de las moléculas de agua que hace que los iones soluto se hidraten, reduciendo así la probabilidad de que los iones soluto se vuelvan a combinar. Dado que las especies iónicas disueltas son partículas de carga, las soluciones acuosas son soluciones electrolíticas (Misra, 2012).

4.2. Ley de Acción de Masas

Se permitirá alcanzar un equilibrio, cuando un grupo mineral o un mineral en específico se pone en contacto con el agua, de tal modo las reacciones se pueden expresar de la siguiente manera:



Donde las letras mayúsculas son símbolos químicos que expresan las especies químicas involucradas en la reacción, y las letras mayúsculas son números que expresan la relación numérica entre las especies químicas.

La distribución de especies en equilibrio está dada por la siguiente expresión:

$$K = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} \quad (4.2)$$

La expresión anterior, está basada en la Ley de Acción de Masas, donde K , es la constante de equilibrio y las cantidades entre corchetes " $[]$ " denotan actividades. La Ley de Acción de Masas es utilizada y aplicada para todo tipo de reacción y es elemental en cálculos de solubilidad

4.3. Salinidad

La recuperación de aceite depende en gran medida de la salinidad del agua inyectada; sin embargo, dicha dependencia no es directamente proporcional, ya que a altas o muy bajas salinidades existe un punto a partir del cual el efecto de la salinidad en la recuperación se ve fuertemente disminuido (Jerauld, G., 2008), he de aquí la importancia de optimizar las concentraciones de las inyecciones de “*Smart Water*”.

Hasta el momento no se ha establecido un modelo matemático que describa la dependencia a la salinidad, de tal manera que se utiliza un modelo empírico desarrollado por (Jerauld, 2008) para establecer la relación de valores límite o umbral para baja y alta salinidades, que se describirá más adelante.

4.4. Índice de Saturación

El estado de saturación es desconocido en la mayoría de los sistemas de agua y minerales estudiados. Si se conocen las actividades de los iones en el sistema, se puede calcular el IAP (Ion Activity Product). El IAP es el producto analógico de las actividades del producto de solubilidad, K (Appelo y Postma, 2005). Podemos citar como ejemplo cuando se agrega yeso en agua, se puede calcular el estado de saturación: Las actividades en equilibrio dan el producto de solubilidad:

$$K = [Ca^{2+}][SO_4^{2-}] \quad (4.3)$$

Las actividades de estos iones en el sistema donde el estado de saturación es desconocido, obtiene la siguiente IAP:

$$IAP = [Ca^{2+}][SO_4^{2-}] \quad (4.4)$$

La condición de saturación puede expresarse como la relación entre IAP y K, el estado de saturación Ω :

$$\Omega = \frac{IAP}{K} \quad (4.5)$$

Donde cuando $\Omega=1$, nos indica que el Sistema se encuentra en equilibrio, $\Omega>1$ indica que el sistema esta sobresaturado y $\Omega<1$, nos indica que el sistema este bajosaturado. Un sistema sobresaturado nos señala la presencia de mayor numero iones en solución de la cual podría haber en equilibrio, es decir, habrá una

precipitación de los minerales. Caso contrario ocurre en un sistema bajosaturado, que nos señala la presencia en menor cantidad de iones en solución de la cual podría haber en equilibrio, presentando una disolución del mineral en la solución. (Appelo y Postma, 2005).

Para grandes desviaciones del equilibrio, una escala logarítmica puede ser útil. Esta viene dada por el índice de saturación, SI:

$$SI = \log \Omega \quad (4.6)$$

Cuando $SI = 0$ el sistema está en equilibrio, $SI < 0$ apunta a un sistema subsaturado y $SI > 0$ indica un sistema sobresaturado.

4.5. Cálculo de las constantes de equilibrio

Dada la Ley de acción de masas, ec 4.1, se puede escribir

$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (4.7)$$

Donde ΔG_r es el cambio de la energía libre de Gibbs (kJ/mol) de la reacción, ΔG_r^0 es la energía libre estándar de Gibbs de la reacción e igual a ΔG_r cuando cada producto está presente en la actividad de la unidad en un estado estándar especificado, R es la constante de gas y T es la temperatura absoluta. El prefijo Δ se usa porque la energía se puede medir solo como cantidades relativas (Appelo y Postma, 1999).

En el caso de equilibrio, la ecuación se reduce a:

$$\Delta G_r^0 = -RT \ln K \quad (4.8)$$

Esta ecuación permite calcular la constante de equilibrio para cualquier reacción a partir de datos tabulados de ΔG_f^0 para sustancias, minerales y gases disueltos. ΔG_f^0 , es la energía libre de formación y se tabula para diferentes especies en tablas termodinámicas (Appelo y Postma, 2005).

4.5.1. Cálculo de las constantes de equilibrio a diferentes temperaturas

En nuestro caso de estudio de esta tesis, el fluido en el yacimiento presenta una variación de temperatura, esta tiene un gran efecto sobre el valor constante de acción de la masa con la temperatura que se calcula con la ecuación de Van't Hoff:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{c}{RT^2} \quad (4.9)$$

Donde ΔH_r es la pérdida o ganancia de calor por el sistema químico, el cambio en entalpia. Para reacciones exotérmicas, ΔH_r^0 , es negativo y hay ganancia de calor. Para el caso de las reacciones endotérmicas, ΔH_r^0 , es positivo y se obtiene una pérdida de calor. El valor ΔH_r^0 es documentado para diferentes especies en tablas termodinámicas, la cual es calculada por:

$$\Delta H_r^0 = \sum \Delta H_{r \text{ producto}}^0 - \sum \Delta H_{r \text{ reactivos}}^0 \quad (4.10)$$

Por lo general, ΔH_r^0 es una constante dentro del rango de unas pocas décimas de grados y allí podemos integrar la ecuación de Van't Hoff:

$$\log K_{T_1} - \log K_{T_2} = \frac{-\Delta H_r^0}{2.303R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (4.11)$$

Utilizando esta expresión, será posible calcular las constantes de equilibrio a temperaturas diferentes de 25°C.

4.6. Actividad

En los cálculos del potencial geoquímico y en cálculos de constantes de equilibrio, es necesario que la actividad de las especies esté definida. Para una solución acuosa, la actividad del ion puede considerarse como la concentración efectiva y se puede definir como:

$$a_i = \gamma_i m_i \quad (4.12)$$

Donde γ_i , es la actividad del coeficiente de las especies i y m_i , es la molalidad de las especies i.

En una solución diluida, el coeficiente de actividad de las especies se aproxima a la unidad y la actividad de un soluto se convierte en su concentración siguiendo la definición de actividad.

De lo contrario, la teoría de Debye-Hückel calcula el coeficiente de actividad. En soluciones electrolíticas, la teoría indica que un coeficiente de actividad para un ion se determinará en función del efecto de las interacciones iónicas. En una solución acuosa, los iones negativos quedan rodeados por una nube de iones positivos, y viceversa. El sistema real tendría una energía libre de Gibbs más baja que un sistema hipotético donde los iones se distribuyen completamente al azar. En el sistema real, la interacción electrostática genera un coeficiente de actividad menor que la unidad. En una solución ideal o sistema de dilución infinita, un coeficiente de actividad estaría cerca de la unidad. Cuando los iones son cargas puntuales y las interacciones son completamente electrostáticas, la distribución de iones alrededor de cualquier ion particular sigue la distribución de Boltzmann. Luego, el coeficiente de actividad viene dado por el modelo original de Debye-Hückel, que se define:

$$\log \gamma_i = -Az_i^2 \sqrt{I} \quad (4.13)$$

Donde A es la constante dependiente de la temperatura, Z_i , es la carga del ion e I, es la fuerza iónica de la solución.

La fuerza iónica considera la eficacia electrostática de iones polivalentes. Está definida en función de la molalidad de los iones y su carga:

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2 \quad (4.14)$$

El modelo original de Debye-Hückel colabora de manera razonable a fuerzas iónicas con concentraciones de molalidad de 1×10^{-3} . A valores elevados de I, la ecuación de Debye Hückel llega a ser menos precisa al momento de predecir el coeficiente de actividad. Para soluciones electrolíticas diluidas con fuerzas iónicas inferiores a 0.1, la ecuación de Debye-Hückel se utiliza para calcular el coeficiente de actividad individual para los solutos.

$$-\log \gamma_i = \frac{Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + a_i B \sqrt{I}} \quad (4.15)$$

donde A y B son constantes dependientes de la temperatura y la presión, α_i es el parámetro empírico del tamaño del ion, z_i es el número de carga del ion i, e I es la fuerza iónica.

5. SIMULADORES PARA EL MODELADO EN LA APLICACIÓN DE “SMART WATER”

Para el estudio del uso de la técnica de “*Smart Water*”, se han propuesto varios enfoques para modelar los mecanismos de los trabajos experimentales y algunos datos de campo.

En la literatura existen pocos trabajos de modelado referente a la inyección de la técnica “*Smart Water*”, esto debido a que la mayor parte de los trabajos realizados se han centrado en verificar la aplicabilidad de esta técnica y en comprender el mecanismo en la recuperación adicional de aceite, empíricos y en base a modelos geoquímicos. En esta sección, destacamos los principales trabajos de modelado tanto para las areniscas como para los carbonatos. Además, se hará una breve descripción de algunos simuladores que han sido utilizados en la industria para el estudio de este método EOR.

5.1. Modelado de agua de baja salinidad

5.1.1. Modelo empírico de umbral de salinidad

Jerauld y colaboradores. (2008) presentaron uno de los modelos más simples para las estimaciones de la recuperación de aceite con inyección de “*Smart Water*” a escala de campo basada en pruebas de flujo de núcleo y pruebas de pozos individuales. El modelo propuesto considera la salinidad como un componente de un solo volumen adicional en la fase acuosa y la densidad y viscosidad de la fase acuosa, la permeabilidad relativa y las curvas de presión capilar dependen de la salinidad (Figura 10).

Además, tanto el efecto del contenido de arcilla como la dispersión se consideraron como una dispersión a la que se asignó un valor del 5% de la longitud del sistema.

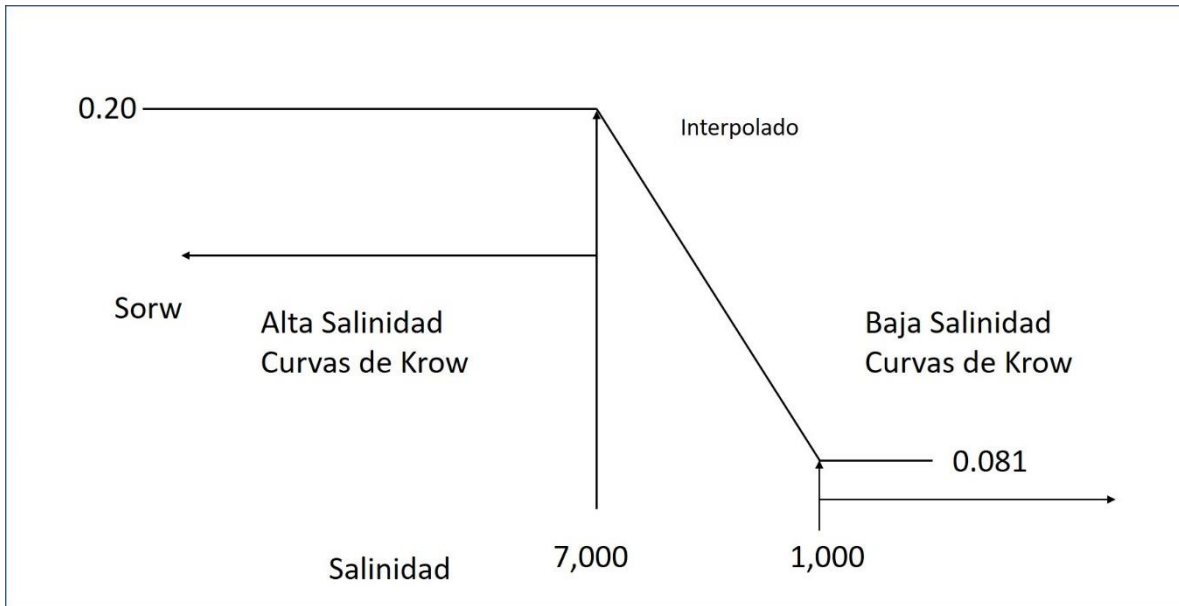


Figura 10. Esquema de la dependencia de la saturación residual de aceite a la salinidad, utilizado en el modelo de Jerauld. (tomado de Gary R. Jerauld, 2008).

La forma de las curvas de permeabilidad relativa (líneas rectas de la figura 10) y de presión capilar se asume como linealmente dependiente entre los valores límite y es constante después de ellos. Dichos valores límite no han sido especificados, pero como se mencionará más adelante, se han podido establecer valores que en la práctica han otorgado los mejores resultados. Las ecuaciones 5.1—5.5, nos permiten crear las curvas de permeabilidad relativa para la inyección de agua de baja salinidad, conociendo las saturaciones residuales de aceite antes y después de la aplicación de la inyección de “Smart Water”:

$$k_{rw} = \theta k_{rw}^{HS}(S^*) + (1 - \theta)k_{rw}^{LS}(S^*) \quad (5.1)$$

$$k_{ow} = \theta k_{row}^{HS}(S^*) + (1 - \theta)k_{row}^{LS}(S^*) \quad (5.2)$$

$$P_{cow} = \theta P_c^{HS}(S^*) + (1 - \theta)P_c^{LS}(S^*) \quad (5.3)$$

$$\theta = \frac{S_{or} - S_{or}^{LS}}{S_{or}^{HS} - S_{or}^{LS}} \quad (5.4)$$

$$S^* = \frac{S_o - S_{orw}}{1 - S_{wr} - S_{orw}} \quad (5.5)$$

donde k_{rw} , es la permeabilidad relativa de la fase acuosa (agua), θ es el factor de interpolación, k_{rw}^{HS} , es la permeabilidad relativa de la fase acuosa en la condición de salinidad de umbral alto, S^* , es la saturación de aceite residual normalizada, k_{rw}^{LS} , es

la permeabilidad relativa de la fase acuosa en la condición de salinidad de umbral bajo, k_{ro} , es la permeabilidad relativa de la fase aceite, k_{ro}^{HS} , es la permeabilidad relativa de fase aceite en la condición de umbral de alta salinidad, k_{ro}^{LS} , es la permeabilidad relativa de la fase oleica en la condición de umbral de baja salinidad, p_c es la presión capilar, P_c^{HS} , es la presión capilar en la condición de umbral de alta salinidad, P_c^{LS} , es la presión capilar en la baja salinidad bajo condición umbral, S_{or} es la saturación de aceite residual, S_{or}^{LS} , es la saturación residual de aceite en la condición de umbral de baja salinidad, S_{or}^{HS} , es la saturación residual de aceite en la condición de umbral de alta salinidad, y S_{wi} es la saturación de agua irreductible.

Los experimentos realizados por Jerauld y colaboradores (2008) han demostrado que, para tener un efecto considerable en la recuperación de aceite, la salmuera inyectada debe tener un 25% de la salinidad con respecto a aquella encontrada en el agua congénita hasta un valor mínimo del 10% de salinidad con respecto al agua congénita. Realmente, los mejores resultados en inyecciones de “Smart Water” se han tenido para agua cuya concentración de sólidos en solución se encuentra entre las 1,000 – 2,000 [ppm], de tal manera que los valores límite para baja y alta salinidades se encuentran por debajo y por arriba de dicho rango.

El modelo de umbral de salinidad ha sido validado por datos experimentales (Dang, 2013) y mostró una excelente relación entre los resultados simulados y experimentales.

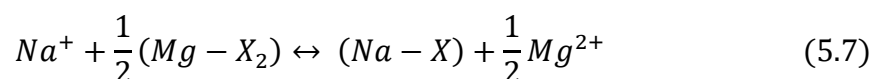
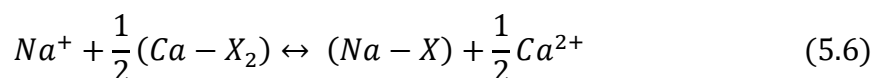
Aunque este modelo procesa la alteración de la mojabilidad como la causa principal de la recuperación adicional de aceite utilizando la técnica de “Smart Water” al reducir la saturación residual de aceite, no explica los mecanismos a escala de microscópica que podrían modificar la mojabilidad de la roca.

5.1.2. Intercambio Iónico

Los yacimientos arenarcillosos, difíciles de caracterizar debido a que contienen minerales y cationes arcillosos, Sin embargo, al aplicar una inyección de “Smart Water” se perturba el equilibrio químico en el yacimiento (Dang y colaboradores, 2015). Cuando se inyecta agua de baja salinidad, los minerales arcillosos intercambian los complejos organometálicos adsorbidos inicialmente (que se formaron debido a la unión del aceite con los cationes) con los cationes no acomplejados que están presentes en el durante el proceso de inyección, por lo que se libera el aceite.

Este modelo supone que el intercambio iónico multicomponentes (mencionado en la sección 3.1.2.3) es el principal mecanismo a escala microscópica, el cual bajo una inyección de “*Smart Water*”, modifica la mojabilidad de la roca a una tendencia de ser más mojable por agua.

(Dang y colaboradores, 2013) describieron que las siguientes dos reacciones ocurren durante la inundación de agua de baja salinidad:



Por otra parte, (Dang y colaboradores, 2015) mencionan tres reacciones geoquímicas principales que se cree que ocurren durante la inyección de “*Smart Water*”:

- reacciones intra-acuosas
- reacciones de intercambio iónico
- reacciones de disolución mineral

5.2. ECLIPSE

El software "Eclipse 100", es un simulador comercial diseñado por la compañía Schlumberger, utiliza un modelo propuesto por Jerauld y colaboradores, (2008), desarrollado en el apartado anterior, que modifica las curvas de permeabilidad relativa en función de la salinidad total a nivel del caso de estudio, ya sea núcleo o yacimiento. De manera que, por su modelo empírico utilizado en la librería, no recrea el efecto de intercambio iónico.

En inyecciones de “*Smart Water*”, la sal se modela como un componente único en la fase de agua. Esta opción se puede activar con la palabra clave LOWSALT en la sección RUNSPEC. Permite al usuario modificar los puntos finales de saturación y permeabilidad relativa para las fases de agua y aceite en función de la concentración de sal. Por lo tanto, se deben dar dos entradas de funciones de saturación, una para la salinidad alta y otra para la salinidad baja. Los puntos finales de saturación se modifican primero como las ecuaciones.

Eclipse tiene una función de seguimiento o rastreo de salmuera, que tiene una opción de inyección de “*Smart Water*”. Este modelo relaciona la salinidad total del

agua con las curvas de permeabilidad relativa. Definieron una curva para agua de baja salinidad y otra para agua de alta salinidad. Para los valores entre las curvas se interpolan. Esta es también la forma en que el modelo Eclipse maneja las inyecciones de “*Smart Water*” como se ve en las ecuaciones 5.8, 5.9, 5.10 y 5.11.

$$S_{wco} = F_1 S_{wco}^L + (1 - F_1) S_{wco}^H \quad (5.8)$$

$$S_{wcr} = F_1 S_{wcr}^L + (1 - F_1) S_{wcr}^H \quad (5.9)$$

$$S_{wmax} = F_1 S_{wmax}^L + (1 - F_1) S_{wmax}^H \quad (5.10)$$

$$S_{owcr} = F_1 S_{owcr}^L + (1 - F_1) S_{owcr}^H \quad (5.11)$$

Donde:

F_1 es una función de la concentración de sal y corresponde a la segunda columna de la Keyword LSALTFNC

S_{wco} es la saturación de agua connata

S_{wcr} es la saturación de agua crítica

S_{wmax} es la saturación de agua máxima

S_{owcr} es la saturación del aceite crítica en el agua

H es el índice para alta salinidad

L es el índice para baja salinidad

El factor F_1 , es una función de la concentración de sal y se debe proporcionar como una tabla de búsqueda utilizando la palabra clave LSALTFNC. Luego, la permeabilidad relativa para el agua y el aceite y la presión capilar del agua de aceite también se encuentran en la tabla de consulta en las saturaciones escaladas utilizando la palabra clave SWOF, y luego se interpolan de manera similar a:

$$K_{rw} = F_1 K_{rw}^L + (1 - F_1) K_{rw}^H \quad (5.12)$$

$$K_{ro} = F_1 K_{ro}^L + (1 - F_1) K_{ro}^H \quad (5.13)$$

$$P_{cow} = F_1 P_{cow}^L + (1 - F_2) P_{cow}^H \quad (5.14)$$

Donde:

F_2 es una función de la concentración de sal y corresponde a la tercera columna de la Keyword LSALTFNC

K_{rw} es la permeabilidad relativa del agua
 K_{ro} es la permeabilidad relativa del aceite
 P_{cow} es la presión capilar del agua-aceite

La Keyword LSALTFNC, está configurada para indicar las concentraciones de sal y las entradas del factor de ponderación para los factores F_1 , F_2 de baja salinidad. F_1 es el factor de ponderación para calcular los puntos finales de saturación de baja salinidad y la interpolación de permeabilidad relativa, mientras que F_2 es el factor de ponderación para las presiones capilares. Por lo tanto, los factores de ponderación determinan la efectividad de la salinidad (Jerauld, 2008).

5.3. Computer Modelling Group LTD

5.3.1. STARS

Steam, Thermal and Advanced processes Reservoir Simulator, STARS, es un simulador de procesos avanzado empleado para el modelado de fluidos trifásicos y multicomponentes. Posee una opción del modelo de Jerauld y sus colaboradores (2008). Dentro del programa se encuentra una función donde los componentes y reacciones se definen de la librería preexistente del programa.

STARS es un simulador de componentes múltiples de tres fases que se usa para modelar procesos de recuperación que involucran químicos, vapor, solventes y aire. El simulador es particularmente adecuado para la simulación de inyecciones agua de baja salinidad, baja salinidad-polímero-surfactante (LSSP) debido a sus capacidades en la gestión del flujo, dispersión y composición química de las inyecciones.

Para ejecutar con éxito una simulación, STARS requiere un archivo de datos de entrada donde se definen los parámetros más importantes relacionados con el depósito, los fluidos y los procesos de recuperación. Cuando se ejecuta la simulación, STARS utiliza el conjunto de datos inicial para crear tres archivos nuevos; un archivo de salida de texto, un archivo de índice SR2 (IRF) y un archivo principal SR2 (MRF) (Figura 11).



Figura 11. Resumen de archivos de datos en simulación STARS.

Cuando se completa la ejecución de la simulación, los resultados están listos para el análisis utilizando las funciones "Resultados del gráfico" y "Resultados 3D". El "Gráfico de resultados" permite el trazado de varios datos de pozo en función del tiempo, además del trazado de los parámetros de historial especiales definidos en el conjunto de datos de entrada. En "Resultados 3D", la cuadrícula de simulación de yacimiento se puede ver en 3D y 2D, y las propiedades de la cuadrícula se pueden mostrar para cualquier tiempo de salida. También permite el análisis de propiedades en bloques de cuadrícula individuales.

Las unidades aceptadas para problemas geoquímicos y bases de datos para concentraciones son expresadas en términos que se enlistan a continuación:

- **Molaridad**, donde representa el número de moles de soluto disueltos en un litro de solución, *mol/L*.
- **Normalidad**, que representa el número de equivalentes-gramos de soluto contenidos en un litro de solución, *eq/L*.
- **Molalidad**, donde expresa el número de moles de soluto disueltos en un kilogramo de disolvente *mol/kg*.

Las unidades aceptadas para problemas de geoquímica y las bases de datos de energía y temperatura son Joules y Celsius. Nuestro tratamiento esencialmente utiliza esto para todas las entradas y salidas en la sección "Propiedades de los componentes". El módulo de geoquímica utiliza la entrada de fracciones de moles (o masa) del componente STARS para convertirlas internamente a las unidades de geoquímica *mol/L* o *eq/L* para los elementos de geoquímica.

Para modelar correctamente las reacciones geoquímicas, el usuario debe elegir correctamente los componentes son elementos de geoquímica, especies independientes y especies dependientes.

Los supuestos básicos del modelo geoquímico STARS son:

- La reacción química está en equilibrio termodinámico, las concentraciones molares representan actividades (los coeficientes de actividad son la unidad)
- Las reacciones redox están ausentes
- El agua está en equilibrio con los minerales de la matriz y constante en cualquier fase
- La sobresaturación de especies acuosas no ocurre
- La actividad del agua es igual a la unidad

5.3.2. GEM

El Simulador Avanzado de Yacimientos Composicionales y No convencionales, GEM, constituye un simulador de composición de ecuación de estado general avanzado de CMG, fue desarrollado con el fin de simular los efectos de la composición de fluidos del yacimiento durante los procesos de recuperación primaria y mejorada de petróleo (CMG,2014).

GEM, tiene la capacidad de modelar la técnica “*Smart Water*” por medio del mecanismo de intercambio iónico que involucra el remplazo de un ion por otro en la superficie de la roca.

El simulador utiliza el conjunto de datos que el usuario crea inicialmente y de ahí crea otros tres archivos. Cada ejecución de GEM puede crear un archivo de reinicio de salida (RST), un archivo de resultados de simulación (SRF) y archivo de salida (Figura 12).

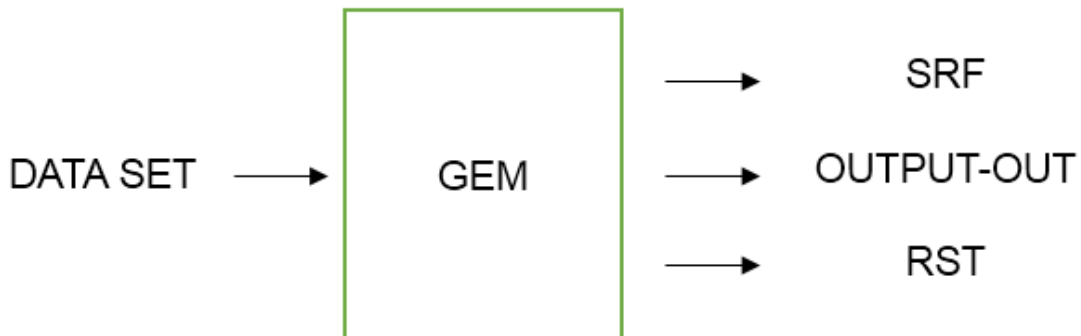


Figura 12. Resumen de archivos de datos en simulación GEM.

Se puede citar, por ejemplo, a los yacimientos arenarcillosos, los cuales contienen minerales y cationes arcillosos, la inyección de agua de baja salinidad perturba el

equilibrio químico en el yacimiento (Dang y colaboradores, 2015). Al inyectar bajo la técnica de Smart Water, los minerales arcillosos intercambian los complejos organometálicos adsorbidos inicialmente (que se formaron debido a la unión del aceite con los cationes) con los cationes no acomplexados que están presentes en la técnica “*Smart Water*” por lo que se libera el aceite. Este modelo supone que el intercambio de iones multicomponentes (descrito en la sección 3.1.2.3) como el principal mecanismo a escala microscópica de poros, para alterar la mojabilidad de la roca a más mojable por agua.

Dang y colaboradores (2015) proponen tres reacciones geoquímicas principales al inyectar bajo la Técnica Smart Water:

- reacciones intra-acuosas,
- reacciones de intercambio iónico
- reacciones de disolución mineral (Dang y colaboradores, 2015)

El simulador GEM, modela el intercambio de iones entre el agua y la superficie de la roca. Posteriormente, define las permeabilidades relativas en función de la fracción equivalente del mineral representativo como superficie de la roca. Se pueden definir múltiples tablas de permeabilidad relativa para un tipo de roca del yacimiento, donde cada una de las tablas corresponde a un valor de un interpolante especificado. Típicamente, dos conjuntos de curvas de permeabilidad relativa que representan respectivamente condiciones de baja salinidad y alta salinidad son consideradas y se realizará una interpolación entre estas dos curvas. El interpolante corresponde a la fracción equivalente de un ion en las superficies de la roca (generalmente Ca^{2+}). Las curvas de permeabilidad relativa generalmente se miden a partir de experimentos de laboratorio y se presentan como los datos de entrada para una simulación numérica.

El efecto de la alteración de mojabilidad es modelado al desplazar las curvas de permeabilidad relativa, según se muestra de manera esquemática en la Figura 13.

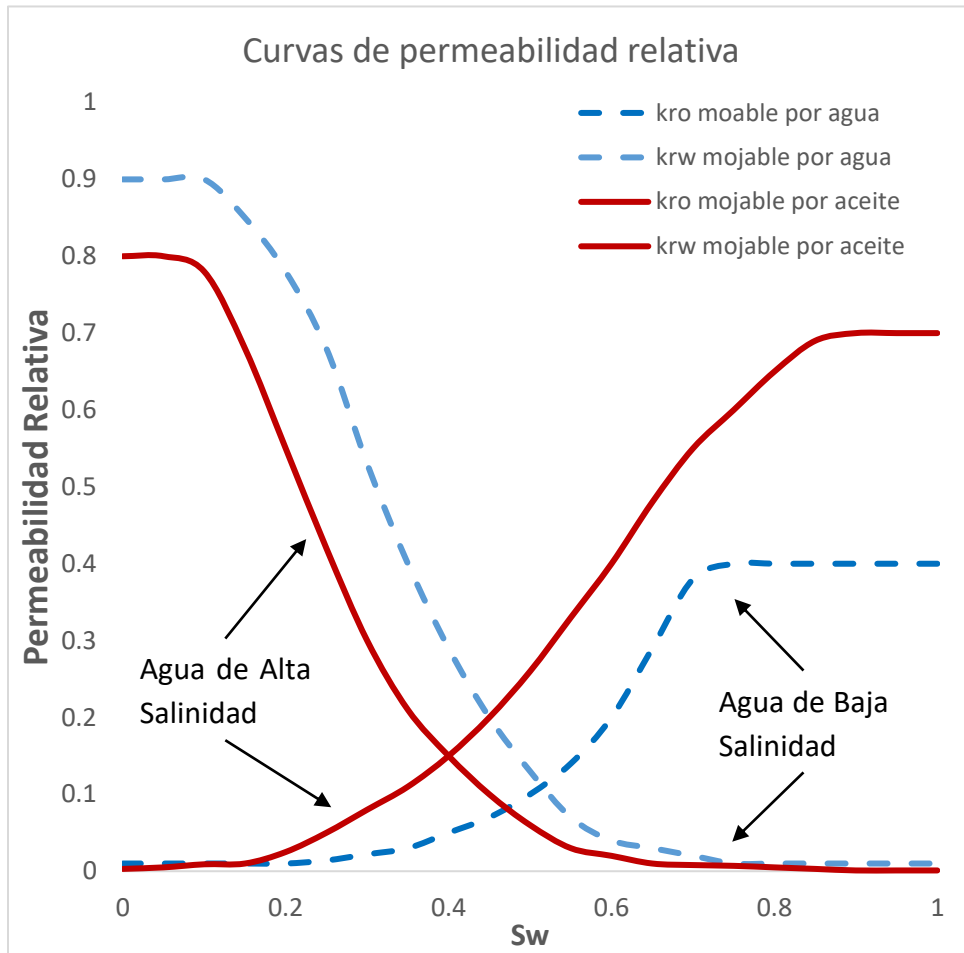


Figura 13. Desplazamiento de curvas de permeabilidad relativa en GEM, bajo la técnica de Smart Water. modificado de CGM, 2014.

5.4. UTCHEM

University of Texas Chemical Simulator (UTCHEM) es un modelo de simulación de yacimientos de composición química de múltiples componentes, multifase y en múltiples fases. UTCHEM tiene la capacidad de ser aplicado para múltiples procesos EOR, incluido la inyección de alcalinos y surfactantes tanto en areniscas como carbonatos. También tiene la capacidad de modelar mecánicamente el efecto de baja salinidad introduciendo una paquetería de cálculos geoquímicos. Este simulador modela el cambio de mojabilidad al aplicar la técnica “*Smart Water*” en función de reacciones geoquímicas y la concentración de iones.

En diversos trabajos de investigación (Al-Shalabi, Luo, Delshad y Sepehrnoori, 2015; Al-Shalabi, Sepehrnoori, Delshad y Pope, 2015; Al-Shalabi, Sepehrnoori, Pope y Mohanty, 2014) han empleado el simulador UTCHEM para construir el modelo numérico de la técnica “*Smart Water*” en yacimientos de carbonato

principalmente. En sus trabajos simularon los experimentos de inyección del núcleo de carbonato (Mohanty y Chandrasekhar, 2013; Yousef, Al-Saleh y Al-Jawfi 2012; Yousef, Al-Saleh, Al-Kaabi y Al-Jawfi, 2011) y elaboraron tres diferentes modelos de cambio de mojabilidad:

- modelo empírico utilizando el ángulo de contacto (Al-Shalabi, Sepehrnoori, y colaboradores, 2015)
- modelo fundamental utilizando el número de entrapamiento (Al-Shalabi y colaboradores, 2014)
- modelo mecánico utilizando la energía de solución libre molar de Gibbs (Al-Shalabi, Sepehrnoori, & Pope, 2015).

5.4.1. Ángulo de contacto

Este modelo adopta el ángulo de contacto como un factor de interpolación para el modelo de cambio de cambio de mojabilidad. Además, introduce una relación polinómica entre el ángulo de contacto y la salinidad, la saturación residual del aceite y la permeabilidad relativa del aceite entre las condiciones de umbral bajo y alto que se interpolan por la dependencia del ángulo de contacto con respecto a la salinidad. La modificación lineal de la saturación de aceites residuales (ec. 5.15), el ángulo de contacto normalizado (ec. 5.16), en lugar del ángulo de contacto se introduce para modificar la saturación de aceite residual. La modificación de la permeabilidad relativa del aceite emplea las modificaciones del punto final y el exponente de Corey de la permeabilidad relativa del aceite. Las interpolaciones del punto final del petróleo y el exponente de Corey son funciones del ángulo de contacto como se muestra en las ecuaciones 5.17 y 5.18. La validación del modelo empírico se realiza contra la inyección de núcleos de los experimentos citados con anterioridad.

$$S_{or} = \theta^* S_{or}^{LS} + (1 - \theta^*) S_{or}^{HS} \quad (5.15)$$

$$\theta = \frac{\theta - \theta^{HS}}{\theta - \theta^{LS}} \quad (5.16)$$

$$k_{ro}^o = \frac{k_{ro}^{oLS} - k_{ro}^{oHS}}{1 + \left(\frac{\theta}{a}\right)^e} + k_{ro}^{oHS} \quad (5.17)$$

$$n_o = \frac{n_{o,max} - n_o^{LS}}{1 + \left(\frac{\theta}{a}\right)^{-e}} + n_o^{LS} \quad (5.18)$$

Donde θ , es el ángulo de contacto, θ^* , es el ángulo de contacto normalizado entre alta y baja salinidad a condiciones de umbral, θ^{HS} y θ^{LS} , son ángulos de contacto a condiciones de alto y bajo umbral, k_{ro}^o , es la permeabilidad relativa del aceite al punto final, k_{ro}^{oLS} y k_{ro}^{oHS} , son las permeabilidades relativas del aceite a condiciones de bajo y alto umbral respectivamente, a , es el punto de inflexión del ajuste de la curva, y e , es la pendiente de la colina.

5.4.2. Modelo fundamental

El segundo enfoque del modelo interpola la saturación de aceite residual y la permeabilidad relativa del aceite por el número de entrapamiento. El número de captura se define con el número capilar, la relación de las fuerzas viscosas a las capilares, y el número de Bond, la relación de la gravedad a las fuerzas capilares (ecs 5.19 - 5.21)

$$N_T = \sqrt{N_C^2 + N_B^2} \quad (5.19)$$

$$N_C = \frac{v\mu}{\sigma \cos\theta} \quad (5.20)$$

$$N_B = \frac{kg\Delta\rho}{\sigma \cos\theta} \quad (5.21)$$

Donde N_T , es el número de entrapamiento, N_C , es el número capilar, y N_B , es el número de Bond.

En términos de la saturación de aceite residual, el modelo fundamental emplea la curva de la desaturación capilar por sus siglas en inglés (CDC), para relacionar el la S_{or} con el N_T (ec 5.22). La alteración del ángulo de contacto durante la aplicación de la técnica Smart Water, reduce la saturación de aceite residual.

$$S_{or} = S_{or}^{high} + \frac{S_{or}^{low} - S_{or}^{high}}{1 + T_o(N_T)^{\tau_o}} \quad (5.22)$$

Donde S_{or}^{high} y S_{or}^{low} , son los valores de saturación de aceite residual a altos y bajos números de entrapamiento, T_o , es el primer parámetro de entrapamiento, y τ_o , es el segundo parámetro de entrapamiento, el cual incorpora los efectos de heterogeneidad y saturación inicial de aceite en saturación residual de aceite.

5.4.3. Modelo mecánico usando energía de solución libre molar efectiva de Gibbs

Una tercera aproximación del modelado de la alteración de la mojabilidad es usando la energía de solución libre molar efectiva de Gibbs. Esta se define como la suma del potencial químico de todas las especies acuosas (ec. 5.23). En este modelo mecánico, existen dos enfoques que relacionan la modificación de la saturación residual de aceite y la permeabilidad relativa del aceite con la energía de solución libre molar efectiva de Gibbs. El primer enfoque del modelo mecánico incorpora la relación entre la energía libre de solución molar de Gibbs y el ángulo de contacto. Aplica la relación a cualquiera de los modelos empíricos o fundamentales propuestos. En el segundo enfoque, la saturación de aceite residual, el punto final del aceite y el exponente de Corey del aceite son funciones directas de la energía libre de solución molar de Gibbs. La relación lineal se usa para modificar la saturación residual de aceite (ecs. 5.24, 5.25). El valor de la energía libre molar efectiva de Gibbs disminuye, a medida que decrece la salinidad de la inyección de salmuera.

$$\bar{G} = \sum_{i=1}^{N_{aq}} x_i \mu_i \quad (5.23)$$

$$S_{or} = F_{IF} S_{or}^{LS} + (1 + F_{IF}) S_{or}^{HS} \quad (5.24)$$

$$F_{IF} = \frac{\bar{G} - \overline{G^{HS}}}{\overline{G^{LS}} - \overline{G^{HS}}} \quad (5.25)$$

Donde \bar{G} , es la energía de solución libre molar efectiva de Gibbs, N_{aq} , es el número de especies acuosas i , $\overline{G^{HS}}$ y $\overline{G^{LS}}$ son la energía de solución libre molar efectiva de Gibbs a condiciones de umbral.

5.5. PHREEQC

PHREEQC es un programa desarrollado por el Servicio Geológico de los Estados Unidos (USGS) que es capaz de simular diferentes especies geoquímicas en fase acuosa a diferentes temperaturas. PHREEQC tiene capacidad para cálculos de índice de especiación y saturación, reacción por celdas y cálculos de transporte unidimensionales con reacciones reversibles e irreversibles que incluyen equilibrio acuoso, mineral, gas, solución sólida, interacción de la superficie mineral y de

intercambio iónico, reacciones controladas cinéticamente, difusión multicomponentes y dispersión, mezcla de soluciones, y modelación inversa, lo que explica el acrónimo original - pH-REdox-EQuilibrium.

Inicialmente, fue utilizado para el modelado de aguas subterráneas, pero gracias a su facilidad y amplia variedad de funciones de cálculo, ha sido acoplado en la industria petrolera como apoyo en la simulación de “*Smart Water*”. El programa es capaz de simular un amplio rango de reacciones geoquímicas acuosas que incluyen: disolución y precipitación de fases para lograr el equilibrio con la fase acuosa, reacciones de intercambio iónico, efecto del cambio de temperatura y modelos de transporte. El modelo de transporte es un modelo de transporte reactivo que simula la advección, la dispersión y la reacción química a medida que el agua se mueve a través de una columna 1D (manual PHREEQC, versión 3).

El programa PHREEQC, además de poseer una interfaz gráfica, tiene un lenguaje de programación basado en “C”, que ayuda a realizar la simulación mediante el uso de palabras clave para la descripción y reacciones de interés.

Las principales ecuaciones utilizadas para el modelo de especiación acuosa en PHREEQC son las ecuaciones de balance molar, ecuación de acción de masa acuosa, modelo de coeficiente de actividad e índice de saturación. Los modelos de coeficientes de actividad son modelos que describen la relación entre los coeficientes de actividad de las especies y la fuerza iónica de la solución. La fuerza iónica de la solución acuosa (I) se define como (5.26):

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 m_i \quad (5.26)$$

donde, Z_i es la carga de la especie de fluido i y m_i es la modalidad de la especie de fluido i en moles por kilogramo de agua. La ecuación de Davies es uno de los modelos de coeficiente de actividad implementados en PHREEQC, que viene dado por

$$\log y_i = -Az_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.3I \right) \quad (5.27)$$

otra ecuación es la ecuación extendida de WATEQ Debye-Hückel que se define como sigue a continuación

$$\log y_i = - \frac{Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + B\alpha_i^0 \sqrt{I}} - b_i I \quad (5.28)$$

En las ecuaciones 5.27 y 5.28, A y B son constantes que dependen solo de la temperatura. La ecuación 5.28 es la ecuación de Debye-Hückel extendida si b_i es cero, en caso contrario, si b_i no es cero, entonces se aplica la ecuación de WATEQ Debye-Hückel. En la ecuación extendida de Debye-Hückel, “a” es el parámetro del tamaño del ion; sin embargo, en la ecuación de WATEQ Debye-Hückel “a” y “b” son parámetros específicos ajustados a partir de los datos del coeficiente de actividad media de la sal. La ecuación de Davies es la que se utiliza para los cálculos del modelo de coeficiente de actividad para las especies cargadas en las ejecuciones de simulación. Para especies no cargadas, se usa la ecuación de Setschenow que se expresa de la siguiente manera:

$$\log y_i = b_i I \quad (5.29)$$

La ecuación 5.29 es una reducción de la ecuación WATEQ Debye-Hückel cuando el primer término de la ecuación del coeficiente de actividad es cero, b_i se asume que es 0.1 para todas las especies no cargadas a menos que se especifique

El estado termodinámico de un mineral en relación con una solución se define por el índice de saturación (SI) que se expresa de la siguiente manera:

$$SI = \log_{10} \left(\frac{IAP}{K} \right) \quad (5.30)$$

donde IAP, es el producto de la actividad de los iones y k, es la constante de equilibrio. Cuando el valor de SI es menor que cero y el mineral está presente, entonces el mineral podría disolverse, pero no precipitar. En caso de que el valor de SI es mayor que cero, entonces el mineral podría precipitar, pero no disolverse. Cuando SI es igual a cero, esto indica que los minerales están en equilibrio con la solución (Parkhurst y Appelo, 2013), como se describió en el capítulo anterior.

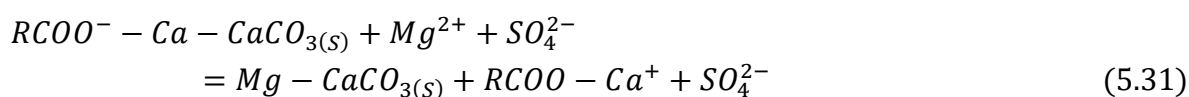
- SI = 0 el Sistema está en equilibrio.
- SI < 0 apunta a un sistema subsaturado.
- SI > 0 indica un sistema sobresaturado.

5.6. UTCHEM-IPHREEQC

Korrani y colaboradores (2013), acoplaron IPHREEQC, el motor del estado de arte geoquímico, con UTCHEM, el simulador de flujo de composición química desarrollado en la Universidad de Texas en Austin, con el objetivo de desarrollar una herramienta flexible, precisa y robusta nombrada UTCHEM-PHREEQC. Este

tenía como objetivo modelar la inyección de “*Smart Water*” y otros procesos geoquímicos relacionados a métodos IOR/EOR.

El modelo de alteración de mojabilidad analiza el factor de interpolación para baja salinidad que se basa en los cambios en la salinidad desde el estado inyectado a la inicial. El modelo de Zhang y colaboradores (2007) permite asumir que el aceite crudo, la salmuera y la roca estabilizada se ve alterada y las ramas carboxílicas adheridas presentes en las rocas con mojabilidad mixta pasarán por ciertas reacciones, ec 5.31, por las cuales se desprenderán gradualmente los granos de roca. Dependiendo de la cantidad de ramas carboxílicas sean separadas, mojabilidad de la roca cambiará de mojabilidad mixta a mojabilidad por agua.



Solo ciertos iones están incluidos en la reacción, sin embargo, no son los únicos iones presentes en el sistema, representan parte de un sistema equilibrado, así que, si se cambia la concentración de cualquiera de los iones, gran cantidad de concentraciones de iones también cambiarán hasta que el sistema alcance un nuevo estado de equilibrio (Korrani, 2013).

De manera que el acoplamiento entre UTCHEM-IPHREEQC, modela de manera aproximada como se enuncia a continuación:

- Transporte de especies geoquímicas en UTCHEM
- Uso de PHREEQC para encontrar el estado de equilibrio aceite crudo-salmuera-roca en cada celda.
- Una vez identificado los iones (Mg^{2+}, Ca^{2+}, etc), el cálculo de concentraciones es utilizado para encontrar el parámetro de interpolación apropiada responsable de la alteración de la mojabilidad.

Resultado del nuevo equilibrio, las curvas de permeabilidades relativas y presiones capilares son calculadas por medio de un parámetro de interpolación.

El simulador en cada etapa de tiempo después de resolver la ecuación de conservación de masa de los elementos geoquímicos acuosos en UTCHEM, los datos de entrada de IPHREEQC son almacenados en la memoria de la computadora a través del método “Accumulate Line” disponible en IPHREEQC. Posteriormente el método “RunAccumulated” es usado para calcular el nuevo estado de equilibrio para cada lote de celdas. Finalmente aplicando el método

“GetSelectedOutPutValue” el nuevo estado de equilibrio (concentraciones de iones en la fase acuosa, moles para la fase sólida, concentraciones de iones que participan en el intercambio de iónico) es transferido a través de la memoria de la computadora de IPHREEQC a UTCHEM.

6. DESARROLLO DEL TRABAJO

Ante el problema de la declinación de la producción de hidrocarburos y la exigencia para cumplir con las demandas de producción del país, se suscita la necesidad de considerar y aplicar nuevas técnicas y estrategias que permitan satisfacer dicha producción, las cuales deben cumplir los aspectos técnicos y económicos particulares de cada yacimiento.

El estudio de la inyección de “*Smart Water*” como técnica emergente de EOR, ha sido representada de manera experimental y computacional, por diversos grupos de investigación en simuladores, esta última mencionada en el capítulo anterior. Estos contienen un conjunto de herramientas que son usados para predecir, hallar, o validar los mecanismos predominantes que auspician la recuperación adicional de hidrocarburos.

La consideración en la selección de la composición del agua recae en compatibilidad entre los elementos del sistema y el fluido de inyección. Las interacciones entre los fluidos del yacimiento y de inyección pueden variar en función de la composición y mineralogía de la roca del yacimiento. Por lo anterior, las interacciones deben de ser evaluadas de manera meticulosa con la finalidad de obtener un análisis, de tal modo de comprender el mecanismo activo o predominante durante la inyección del “*Smart Water*”.

Para el estudio de la técnica “*Smart Water*”, como técnica emergente, el propósito de esta investigación se centrará en analizar, apoyado con el programa PHREEQC, las interacciones del sistema (agua de formación-aceite-roca-agua de inyección) individualmente y de manera conjunta, representando las condiciones de yacimiento.

La evaluación geoquímica mediante PHREEQC en esta investigación se centrará en el estudio de las interacciones entre el agua de formación, los fluidos inyectados y la roca. En una serie de simulaciones, donde los elementos del sistema son analizados de manera conjunta e individual, además de haber sido caracterizados experimentalmente a condiciones estándar y yacimiento, donde se dirigirá la atención en el mecanismo de disolución de la roca, como modificador de la mojabilidad de la roca.

Con el objetivo de obtener un resultado completo, se añadieron referencias bases de propiedades del sistema, tales como: agua de formación (pH, salinidad, composición iónica), propiedades del aceite (TAN, viscosidad, °API, etc.),

temperatura y presión del yacimiento, información elemental requerida para los cálculos e interpretación sobre las interacciones y reacciones de los elementos del sistema, con la finalidad de reproducir resultados cercanos a la realidad de los casos de estudio.

6.1. Material

El estudio de las interacciones entre la roca, el aceite y los fluidos de inyección candidatos como “*Smart Water*”, son importantes para la interpretación adecuada sobre el comportamiento del efecto de este como método de recuperación mejorada. (Figura 14).

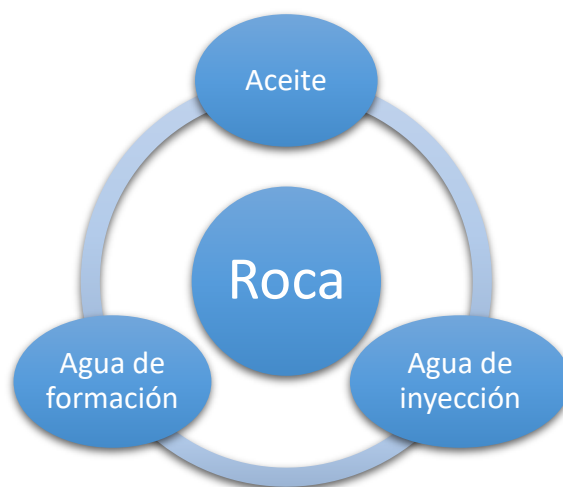


Figura 14. Relación entre la roca, aceite, agua de formación y agua de inyección.

Las muestras de roca, salmueras, aceite son analizadas de manera individual y después de manera en conjunta, con la finalidad de poder realizar una caracterización precisa y obtener un conocimiento más detallado sobre los mecanismos que actúa en el sistema a nivel de yacimiento.

6.1.1. Aceite

Para el caso del aceite, se obtuvieron datos por el análisis SARA (saturados, aromáticos, resinas, asfaltenos). El grupo de saturados está conformado por hidrocarburos no polares constituidos por hidrogeno y carbono unidos por enlaces simples, cadenas lineales o cíclicas ramificadas. El grupo aromático se encuentra conformado por hidrocarburos que contienen uno o más anillos aromáticos en su estructura, los cuales pueden tener sustituyentes de tipo nafténico o parafínico. Los compuestos aromáticos de mayor peso molecular polar pueden formar parte de la fracción resina o asfalteno. Las resinas y asfaltenos son consideradas como los

compuestos más activos del aceite por sus componentes polares. El grupo de asfaltenos son moléculas complejas de peso molecular alto, polares y una relación H/C baja compuestas por anillos aromáticos fusionados con grupos funcionales diversos y sus orillas por cadenas alifáticas (saturados) o sistemas de anillos naftenos complejos que pueden coordinar con átomos pesados como Hierro, Níquel, Vanadio, entre otros. Son insolubles en el resto de los componentes del aceite, se presentan en forma de micelas. El grupo resinas son hidrocarburos con polaridad alta y su relación H/C es mayor que el grupo de asfaltenos, son solubles hidrocarburos ligeros. Su estructura es basada en anillos aromáticos, además de estructuras nafténicas y alquílicas, puede contener e sus anillos heteroátomos como azufre, nitrógeno y oxígeno.

Otro parámetro reportado es el TAN (número ácido, por sus siglas en inglés) y se define como la cantidad de ácidos nafténicos, que describe la cantidad de ácidos carboxílicos (RCOOH), presentes el aceite. A partir de los resultados del análisis SARA, se evaluó la estabilidad de los asfaltenos de los aceites crudo mediante los métodos IIC y IEC.

Las propiedades de los yacimientos A, B y C, son mostradas en la Tabla 1

Tabla 1. Propiedades del aceite crudo a 20 °C.

<i>Aceite</i>	<i>ID</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>
<i>Densidad</i>	<i>°API</i>	13	42.1	22.7
<i>Viscosidad</i>	<i>(cp)</i>	4530	1.859	84.994
<i>Asfaltenos</i>	<i>(% peso)</i>	25.33	2.43	17.22
<i>Resinas</i>	<i>(% peso)</i>	14.4	46.82	11.26
<i>Saturados</i>	<i>(% peso)</i>	9.84	10.03	14.37
<i>Aromáticos</i>	<i>(% peso)</i>	43.67	40.41	55.03
<i>TAN</i>	<i>(mg KOH/g)</i>	2.4658	0.221	0.2229
<i>TBN</i>	<i>(mg KOH/g)</i>	2.3278	0.0511	2.0925
<i>ICC</i>		0.599	0.142	0.467
<i>IEC</i>		0.917	0.102	0.665

6.1.2. Aguas de Diseño

En el caso de las salmueras, la preparación de las aguas sintéticas de formación del campo A, campo B, campo C (A_AF, B_AF, C_AF) y agua de mar (AM) fueron elaboradas en laboratorio con base a las propiedades de las muestras de agua obtenidas de cada campo y de mar, como se observa en la Tabla 2.

Tabla 2. Propiedades de las aguas de formación y agua de mar.

ID		Campo A_AF	Campo B_AF	Campo C_AF	Agua de Mar
Densidad	g/cm ³	1.0147	1.1372	1.0926	1.0277
pH		7.60	6.79	8.00	8.49
Salinidad	(NaCl)	24.87	155.03	124.97	33.5
Fuerza iónica	(mol/L)	0.491	1.014	1.014	0.668
HCO ₃ ⁻	(mg/L)	2043.5	1134.6	263.52	47.58
Ca ²⁺	(mg/L)	1760	320	4240	429.6
Cl ⁻	(mg/L)	14544.35	15100	73023.5	20040
Mg ²⁺	(mg/L)	291.6	218	656.1	1361.6
Na ⁺	(mg/L)	7725.43	9604	41342.02	11429.38
SO ₄ ²⁻	(mg/L)	220	550	100	3500

Una consideración importante en la selección adecuada de una composición de agua para la recuperación mejorada de aceite en los yacimientos es la compatibilidad entre los elementos de cada sistema y de los fluidos inyectados. La idea clave del concepto de “*Smart Water*” es diseñar la composición de la salmuera que se va a inyectar con el objetivo de maximizar el valor y la recuperación del hidrocarburo.

Por consiguiente, se prepararon mezclas a diferentes concentraciones, para evaluar la compatibilidad a diferentes proporciones y así, poder seleccionar de manera adecuada.

6.1.3. Roca

Cada campo tiene su roca característica, por datos internos reportados en estudios de difracción de Rayos X, se tiene que el Campo A pertenece a un yacimiento de carbonatos cuya roca predominante son las calizas (CaCO₃), el Campo B es un yacimiento carbonatado dolomitizado cuya principal roca son las dolomías (CaMg(CO₃)₂) y el Campo C, pertenece a roca del tipo arenarcilloso con una gran complejidad mineralógica, donde predomina los minerales de cuarzo (40%), feldespatos (40%), arcillas (16%) y carbonato (4%).

7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se analizará e interpretará los resultados obtenidos en PHREEQC. Se abordará una discusión que facilitará predecir el mecanismo predominante existente en el método “*Smart Water*”, además de presentar si inicialmente existe compatibilidad entre el agua de inyección con el sistema agua de formación-roca-aceite.

Para modelar las interacciones en PHREEQC, se utilizó la metodología descrita en Gachuz y colaboradores (2017), en la que determina el SI, de las soluciones (agua de formación-agua de interés), tomando en cuenta el valor de pH en cada interacción. Posteriormente, durante la interacción con la roca, se estima el valor de pH del agua cuando el mineral de interés alcanza el equilibrio en la solución (SI=0) y si hay presencia de disolución o precipitación de sales o minerales de la roca, mediante los valores calculados de “*Moles in assemblage*” y “*SI*”, donde en el Anexo A, se muestran.

Tener bien caracterizada el agua de formación es de vital importancia. Por medio de éste, podemos obtener información referente a la roca y minerales que componen nuestra formación, además de proporcionarnos información para un análisis completo sobre la vida productiva de un yacimiento.

Las propiedades del agua de formación varían entre un yacimiento y otro. La composición del agua de formación está en función de parámetros tales como el ambiente de depósito, mineralogía de la roca, historia de presión y temperatura, migración de fluidos, entre otros. Normalmente el agua de formación (AF), contiene iones como Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} y Sr^{2+} , además de aniones como SO_4^{2-} , HCO_3^- , Cl^- , CO_3^{2-} , entre otros (Abdou y colaboradores, 2011). La salinidad del agua de formación tiene dependencia de la roca que la contiene. Por otra parte, el agua de mar (AM), es característico contener iones SO_4^{2-} en concentraciones elevadas, lo que a una temperatura elevada provoca incrustaciones o precipitados de minerales.

Las incrustaciones pueden formarse en cualquier punto del sistema de producción, ya sea por cambios diferenciales de presión y temperatura. De igual forma, estas son provocados por la mezcla de aguas con diferentes composiciones, conocidas como incompatibles. Para la evaluación de la compatibilidad del Agua de Formación y las Aguas candidatas de Inyección, el agua de formación se mezcló con cada una de ellas con relaciones de 10/90 a 90/10, respectivamente. Cada una de las mezclas fue evaluada a condiciones estándar (25°C) y condiciones de yacimiento según el campo. Para determinar la compatibilidad nos apoyamos en PHREEQC, donde SI=0, el agua está en equilibrio, SI<0, el agua esta bajosaturada, puede disolver

más minerales, $SI > 0$, el agua esta sobresaturada, precipitar mineral. Esto nos indica si los minerales pueden termodinámicamente pueden disolver o precipitar bajo ciertas condiciones, determinando un posible daño a la formación o si el agua candidata a “*Smart Water*” es idónea.

Para cada campo (A, B y C) se utilizaron tres diferentes aguas de candidatas para evaluar la compatibilidad entre el agua de formación diluida diez veces, agua de mar y agua de mar diluida diez veces (AF10, AM, AM10) con el agua de formación (AF), evaluado el comportamiento geoquímico de las diferentes concentraciones de mezclas, entre el agua de formación al agua de interés.

7.1.1. Caso Campo A

En el caso del estudio geoquímico del campo A, los valores de SI, muestran que a 100% de agua de formación se presentan formación de sales o cristales de $CaCO_3$ ($SI=2.4$). A medida que se va inyectando el agua candidata “*Smart Water*”, los valores de SI van disminuyendo. No obstante, los valores positivos de SI indican la formación de sales o cristales de $CaCO_3$ en la solución. Por otra parte, los valores de hallados en la solución para la familia de $CaSO_4$, se observa que en el agua de formación a una concentración de 100% ($SI=-1.24$), no existe presencia de precipitados y se mantiene en solución en el agua. Sin embargo, cuando se mezcla con el agua de mar a diferentes porcentajes, el valor de SI aumenta ligeramente sin llegar a presentarse en forma de sal en solución. Caso contrario con las mezclas diluidas diez veces (AM10 y AF10) donde los valores negativos de SI disminuyen como se observa en la Tabla 3.

Tabla 3. Compatibilidad Agua-Agua Campo A @ 25°C.

COMPATIBILIDAD DE MEZCLAS CAMPO A					
SI CONDICIONES @25°C Familia $CaCO_3$					
Agua de Formación (AF) % – Agua Candidata “ <i>Smart Water</i> ” (AM, AM10, AF10) %					
MEZCLA	[100-0] %	[75-25]%	[50-50] %	[25-75] %	[00-100] %
AF – AM	2.40	2.19	1.91	1.35	0.41
AF – AM10	2.40	2.11	2.04	1.66	-2.11
AF – AF10	2.40	2.29	2.12	1.75	0.52
Familia $CaSO_4$					
Agua de Formación (AF) % – Agua Candidata “ <i>Smart Water</i> ” (AM, AM10, AF10) %					
MEZCLA	[100-0] %	[75-25]%	[50-50] %	[25-75] %	[00-100] %
AF – AM	-1.29	-0.74	-0.63	-0.66	-0.82
AF – AM10	-1.29	-1.25	1.28	-1.33	-2.05
AF – AF10	-1.29	-1.42	-1.59	-1.86	-2.51

A condiciones de yacimiento del campo A (115°C), los valores de SI aumentaron en el agua de formación (SI=3.05), lo que indica mayor cantidad de precipitados o cristales en la solución de $CaCO_3$, esto se debe a mayor temperatura la solubilidad de las incrustaciones de $CaCO_3$ disminuye, provocando formación de sales y cristales. En el caso de $CaSO_4$, los índices revelan nula presencia de incrustación en la solución como se observa en la Tabla 4.

Tabla 4. Compatibilidad Agua-Agua Campo A @ temperatura de yacimiento.

COMPATIBILIDAD DE MEZCLAS CAMPO A					
SI CONDICIONES @115°C Familia $CaCO_3$					
Agua de Formación (AF) % – Agua Candidata “Smart Water” (AM, AM10, AF10) %					
MEZCLA	[100-0] %	[75-25]%	[50-50] %	[25-75] %	[00-100] %
AF – AM	3.05	2.87	2.63	2.25	1.01
AF – AM10	3.05	2.93	2.73	2.39	-0.18
AF – AF10	3.05	2.93	2.77	2.51	1.50
Familia $CaSO_4$					
Agua de Formación (AF) % – Agua Candidata “Smart Water” (AM, AM10, AF10) %					
MEZCLA	[100-0] %	[75-25]%	[50-50] %	[25-75] %	[00-100] %
AF – AM	-0.45	0.08	0.17	0.14	0
AF – AM10	-0.45	-0.45	-0.48	-0.56	-1.12
AF – AF10	-0.45	-0.57	-0.73	-0.98	-1.54

Tomando como referencia los valores de SI, se observa que, tanto a condiciones de estándar como de yacimiento, las mezclas presentan precipitación e incrustaciones de iones carbonato de calcio, pero no presenta incrustaciones por parte de los iones de sulfato de calcio. Estos resultados muestran que evaluando las aguas por el valor positivo de SI, las aguas son incompatibles, considerando de manera análoga a nivel de yacimiento el taponamiento de poros producido por la formación de precipitados de las mezclas de agua.

7.1.2. Caso Campo B

Los valores de SI para el caso B, presentan valores positivos de $CaMg(CO_3)_2$, en las todas las mezclas analizadas, a excepción de un 100% de agua de mar diluida diez veces y el agua de formación diluida diez veces (AM10 y AF10). En cambio, los valores negativos de SI, para los iones de $CaSO_4$ nos muestran que a temperatura ambiente (25°C) estos iones se mantienen solubles en todas las proporciones de las mezclas, como se observa en la Tabla 5.

Tabla 5. Compatibilidad Agua-Agua Campo B @ 25°C.

COMPATIBILIDAD DE MEZCLAS CAMPO B					
SI CONDICIONES @25°C Familia $CaMg(CO_3)_2$					
Agua de Formación (AF) % – Agua Candidata “Smart Water” (AM, AM10, AF10) %					
MEZCLA	[100-0] %	[75-25]%	[50-50] %	[25-75] %	[00-100] %
AF – AM	2.39	2.44	2.33	2.15	1.85
AF – AM10	2.39	2.12	1.77	1.18	-1.38
AF – AF10	2.39	2.08	1.74	1.04	-0.75
Familia $CaSO_4$					
Agua de Formación (AF) % – Agua Candidata “Smart Water” (AM, AM10, AF10) %					
MEZCLA	[100-0] %	[75-25]%	[50-50] %	[25-75] %	[00-100] %
AF – AM	-1.55	-1.22	-1.04	-0.97	-0.87
AF – AM10	-1.55	-1.63	-1.71	-1.81	-2.05
AF – AF10	-1.55	-1.68	-1.86	-2.13	-2.79

Evaluado a condiciones de yacimiento (177°C), presenta que los valores de SI para los iones $CaMg(CO_3)_2$, aumentan ligeramente, obteniendo el AM10 y AF10 a en un 100%, valores de SI cercanos a cero, es decir, no existe presencia de precipitación de estos minerales, podrían existir una ligera formación de cristales. En el caso de los sulfatos, al existir un aumento de la temperatura, los valores menores a cero nos presentan que existe en la solución acuosa en todas las interacciones de este campo, como se observa en la Tabla 6.

Tabla 6. Compatibilidad Agua-Agua Campo B @ temperatura de yacimiento.

COMPATIBILIDAD DE MEZCLAS CAMPO B					
SI CONDICIONES @177°C Familia $CaMg(CO_3)_2$					
Agua de Formación (AF) % – Agua Candidata “Smart Water” (AM, AM10, AF10) %					
MEZCLA	[100-0] %	[75-25]%	[50-50] %	[25-75] %	[00-100] %
AF – AM	2.78	3.18	3.14	2.75	1.18
AF – AM10	2.78	2.62	2.40	2.00	-1.38
AF – AF10	2.78	2.54	2.19	1.72	0.21
Familia $CaSO_4$					
Agua de Formación (AF) % – Agua Candidata “Smart Water” (AM, AM10, AF10) %					
MEZCLA	[100-0] %	[75-25]%	[50-50] %	[25-75] %	[00-100] %
AF – AM	-0.07	0.30	0.51	0.66	0.78
AF – AM10	-0.07	-0.11	-0.16	-0.21	-0.32
AF – AF10	-0.07	-0.17	-0.31	-0.53	-1.05

De modo que por los valores de SI calculados por PHREEQC, nos muestran que las aguas candidatas a cualquier porcentaje de concentración con el agua de formación de este campo, no son compatibles al formar incrustaciones o precipitados de $CaMg(CO_3)_2$. Por otra parte, los valores negativos de $CaSO_4$, se consideraría dentro de ese rango como compatible, al obtener valores cercanos a un punto de equilibrio, no permitiendo incrustaciones o precipitados del ion sulfato.

7.1.3. Caso Campo C

Los resultados arrojados por PHREEQC de las interacciones del agua de formación y las de interés, los valores de SI, indican que tanto para los iones de carbonato de calcio, $CaCO_3$, y sulfato de calcio, $CaSO_4$, al tener valores negativos y en algunos casos cercanos a cero (equilibrio) a una temperatura ambiente (25°C), no presentan precipitados en solución, como se ilustra en la Tabla 7.

Tabla 7. Compatibilidad Agua-Agua Campo C a 25°C.

COMPATIBILIDAD DE MEZCLAS CAMPO C					
SI CONDICIONES @25°C Familia $CaCO_3$					
Agua de Formación (AF) % – Agua Candidata “Smart Water” (AM, AM10, AF10) %					
MEZCLA	[100-0] %	[75-25] %	[50-50] %	[25-75] %	[00-100] %
AF – AM	-0.39	-0.35	-0.25	0.08	0.52
AF – AM10	-0.39	-0.53	-0.73	-1.04	-1.5
AF – AF10	-0.39	-0.52	-0.71	-0.98	-1.44
Familia $CaSO_4$					
Agua de Formación (AF) % – Agua Candidata “Smart Water” (AM, AM10, AF10) %					
MEZCLA	[100-0] %	[75-25] %	[50-50] %	[25-75] %	[00-100] %
AF – AM	-2.63	-1.63	-1.29	-1.05	-0.87
AF – AM10	-2.63	-2.49	-2.40	-2.32	-2.05
AF – AF10	-2.63	-2.79	-3.00	-3.30	-3.96

Evaluado a condiciones de yacimiento (114°C), a pesar del aumento de temperatura, no existe un incremento importante en los valores de SI, sin embargo, la mezcla AM, presenta valores ligeramente mayores a la unidad para el caso de los iones de $CaCO_3$, que podría considerarse en equilibrio. Los resultados son presentados en la Tabla 8.

Tabla 8. Compatibilidad Agua-Agua Campo C a temperatura de yacimiento.

COMPATIBILIDAD DE MEZCLAS CAMPO C					
SI CONDICIONES @114°C Familia $CaCO_3$					
Agua de Formación (AF) % – Agua Candidata “Smart Water” (AM, AM10, AF10) %					
MEZCLA	[100-0] %	[75-25]%	[50-50] %	[25-75] %	[00-100] %
AF – AM	0.50	0.96	1.13	1.13	1
AF – AM10	0.50	0.37	0.27	0.11	-0.52
AF – AF10	0.50	0.35	0.16	-0.08	-0.49
Familia $CaSO_4$					
Agua de Formación (AF) % – Agua Candidata “Smart Water” (AM, AM10, AF10) %					
MEZCLA	[100-0] %	[75-25]%	[50-50] %	[25-75] %	[00-100] %
AF – AM	-1.82	-0.83	-0.49	-0.25	-0.01
AF – AM10	-1.82	-1.67	-1.57	-1.47	-1.14
AF – AF10	--1.82	-1.97	-2.17	-2.44	-3.04

Por consiguiente, los valores calculados por PHREEQC, sugieren que el agua de mar diluida diez veces (AM10) y el agua de formación diluida diez veces (AF10) a cualquier proporción puede ser considerada compatible como candidata “*Smart water*”. Por otra parte, el agua de Mar (AM), no sería compatible por los valores de SI mayores a la unidad, lo que presentaría ligera formación de precipitados.

7.2. Interacción Aceite y Agua de Inyección

Para este caso, los aceites crudos se colocaron en contacto con las aguas candidatas a Smart Water con una relación de 80% agua—20% aceite crudo a una temperatura de yacimiento para cada campo.

Los datos obtenidos de laboratorio se llevaron a cabo bajo la siguiente metodología. Primeramente, las concentraciones de sales y valores de pH fueron reportadas las aguas candidatas. El aceite crudo, por su parte, fue caracterizado por análisis SARA. En segunda instancia, se colocaron en contacto los aceites crudos con el agua de interés, las muestras se añejaron durante 1 semana a temperatura de yacimiento. Las muestras se agitaron periódicamente, y posteriormente, se mantuvieron en equilibrio a temperatura ambiente. Finalmente, la muestra del agua y aceite fueron separadas, se realizó una medición de sus concentraciones de sales y valores de pH del agua a temperatura estándar (25°C).

Comprender cómo se forman las soluciones de agua, es necesario conocer qué tipo de interacciones tiene el aceite con el fluido “*Smart Water*”. Los tipos de iones

presentes en el agua tienen un carácter importante, puede incrementar o decrementar la solubilidad del material orgánico proveniente del aceite.

Al existir un cambio de composición en el agua inicial de formación, ocurre lugar a reacciones naturales que involucren al agua de formación y los compuestos que se encuentran en los aceites crudos, que da como resultado en la formación nuevas características del agua.

En este estudio el parámetro pH, reportado del agua, es el valor principal que se utilizará para evaluar los cambios antes y después del contacto agua-aceite, evaluando si existe una posible formación de agua ácida o no según sea el caso, tal como se describió anteriormente en el trabajo de Gachuz y colaboradores (2017).

Los cambios en el pH se rigen sustancialmente por las reacciones entre ambos fluidos. Los sistemas iniciales agua-aceite están dominados por la existencia de agua de formación, por esto, la existencia de alta salinidad mantiene condiciones estables, es decir, se mantendrá un equilibrio en el sistema agua-aceite.

Tan pronto como el sistema está dominado por el agua de baja salinidad, la dependencia de la interacción de los fluidos es mayor. El equilibrio mantenido por el agua de formación se alterará y existirá una reorganización de los compuestos del aceite, permitiendo que algunos de ellos emigren al fluido “*Smart Water*” creando condiciones más ácidas (Gachuz y colaboradores, 2017).

Fundamentado en el razonamiento anterior, se evaluará a través de los valores reportados de pH, si al contacto agua-aceite, existirá un cambio sustancial en el agua que pueda modificar o alterar el medio el sistema agua-aceite-roca.

Una reducción del valor pH generaría acidez en el agua, la cual, en medio carbonatado, produciría una ligera disolución en la roca, que modificaría la cara de la roca, además de disolver el material carbonatado y el cuerpo orgánico adherido a la roca.

7.2.1. Caso Campo A

El aceite del campo A, como se presenta en la tabla 1, nos muestra que un aceite pesado con una densidad de 13 °API, viscoso, con un %peso de asfaltenos de 25.33, %peso de 14.40 de resinas, un número ácido (TAN) de 2.4658 *mg KOH/g*, número básico de 2.3278 *mg KOH/g*. Con base en los valores reportados de TAN, se puede clasificar este aceite como muy ácido. El índice de estabilidad coloidal (IIC, por sus siglas en inglés) para este aceite presenta un valor de 0.599, lo que

indica el aceite analizado es un aceite estable, es decir, no originará precipitados de asfaltenos.

Al analizar las variaciones de valores pH al permanecer en contacto el aceite con el agua de formación (AF), no se observan cambios en el valor pH, debido a que el aceite crudo y el agua, se encuentran en equilibrio a esas concentraciones de salinidad, por lo tanto, no hay migración de compuestos entre las fases.

Por otra parte, las aguas candidatas, como son el agua de formación diluida diez veces, el agua de mar y el agua de mar diluido diez veces (AF10, AM y AM10), presentan variaciones en sus valores de pH, esto se derivaría, al cambiar la concentración de iones, las aguas candidatas tienen más capacidad para disolver material orgánico, los ácidos presentes del aceite permiten la interacción con el agua, alterando su valor de pH (Tabla 9).

Tabla 9. Variación del pH antes y después del contacto con el aceite en el Campo A.
Evolución del pH en contacto con el aceite @ 90°C

Mezcla	AF	AF10	AM	AM10
Aceite	A	A	A	A
Relación	[80:20]	[80:20]	[80:20]	[80:20]
pH inicial	7.75	7.67	8.49	7.37
pH Final	7.55	4.52	4.54	4.03

7.2.2. Caso Campo B

El aceite del campo B, como se presenta en la tabla 1, despliega un aceite super ligero que posee una densidad de 42 °API, tiene una viscosidad de 1.8 cp, además cuenta un %peso de asfaltenos de 2.43 y %peso de 46.82 de resinas, un número ácido (TAN) de 0.221 mg KOH/g, número básico de 0.051 mg KOH/g. A diferencia del aceite del campo A, este campo contiene un aceite básico con base en su valor de TAN. El IIC tiene un valor de 0.102, lo cual nos indica que es un aceite estable.

Las caídas de valores pH como se observa en la Tabla 10, en todas las interacciones del aceite con las aguas candidatas, señalando el agua de mar y el agua de mar diluida diez veces (AM y AM10), las que mayor caída obtuvieron, provocando una formación de agua acida al contacto con el aceite. Es posible que los valores altos de %peso de resina del aceite, por sus componentes polares, al tener una interacción con el agua, intercambiando algunos compuestos (Tabla 10).

Tabla 10. Variación del pH antes y después del contacto con el aceite en el Campo B.

Evolución del pH en contacto con el aceite @ 90°C				
Mezcla	AF	AF10	AM	AM10
Aceite	B	B	B	B
Relación	[80:20]	[80:20]	[80:20]	[80:20]
pH inicial	7.62	7.68	8.09	7.97
pH Final	7.60	6.15	4.27	5.07

7.2.3. Caso Campo C.

El aceite del campo C, como se presenta en la tabla 1, muestra un aceite intermedio que posee una densidad de 22.7 °API, viscoso con un valor de 84.99 cp, además cuenta %peso de asfaltenos de 17.22 y %peso de 11.26 de resinas, un número ácido (TAN) de 0.22 mg KOH/g, número básico (TBN) de 2.09 mg KOH/g.

Como se observa en la Tabla 11, los valores de pH decremantan en todas las aguas candidatas. Sin embargo, los compuestos polares del aceite y la salinidad presente son insuficientes para permitir una formación de agua ácida en el campo C (Tabla 11).

Tabla 11. Variación del pH antes y después del contacto con el aceite en el campo C.

Evolución del pH en contacto con el aceite @ 90°C				
Mezcla	AF	AF10	AM	AM10
Aceite	C	C	C	C
Relación	[80:20]	[80:20]	[80:20]	[80:20]
pH inicial	7.28	7.26	7.67	7.21
pH Final	7.12	5.91	6.9	6.29

7.3. Interacción Agua de Inyección y Roca

Para predecir qué tipo de minerales podrán precipitarse o diluirse por la acción del contacto del fluido inyectado con la roca, es necesario conocer el tipo de material mineralógico está compuesta la roca.

Durante la evaluación de las interacciones de las mezclas con la roca se considera bajo un sistema cerrado donde solo el “Smart Water” de interés y la roca están en contacto. Para poder evaluar esta interacción, mediante el uso de PHREEQC uno puede forzar el agua de inyección en equilibrio con estos minerales, para observar los cambios de concentración de iones en el agua. Estos cambios indicarán si es posible que exista alguna disolución o precipitación de minerales. PHREEQC implementa varios tipos de modelos acuosos, incluida la ecuación de Davies (una

extensión de la ecuación de Debye-Hückel) y la ecuación de Pitzer. La ecuación de Davies está limitada para cálculos con aguas de baja salinidad, aunque funciona razonablemente bien en soluciones de cloruro de sodio como el agua de mar (Langmuir, 1997; Parkhurst y Appelo, 1999 y Appelo y Postman, 2005). Por esta razón, algunas de las funcionalidades ofrecidas por este simulador fueron utilizadas aquí. El índice de saturación es una ecuación útil para determinar si el agua está saturada ($SI = 0$), insaturada ($SI < 0$) o sobresaturada ($SI > 0$) con respecto al mineral dado. Por lo tanto, el SI puede ser una forma relativamente simple de cuantificar si un mineral en particular puede disolverse o precipitar termodinámicamente bajo ciertas condiciones.

Al recordar la ecuación 4.6

$$SI = \log \frac{IAP}{K}$$

Donde IAP es el producto de la actividad de los iones y K es la constante de equilibrio. La variación de la constante de equilibrio con las temperaturas se calcula aquí utilizando la ecuación de Van't Hoff. La opción de equilibrio de fase se realizó para todas las mezclas.

Los yacimientos carbonatados o arenoarcillosos varían en la composición mineral. Para este caso de estudio como se describió con anterioridad, la caliza está compuesta principalmente por calcita, las dolomías contienen principalmente dolomita, con Mg^{2+} y Ca^{2+} respectivamente; para el caso arenoarcilloso las arcillas están basadas en iones Mg^{2+} , Al^{3+} y Si^{4+} . La presencia de otros minerales, tales como cuarzo y arcillas se presentan de manera más escasa en la matriz de las rocas carbonatadas. Como trabajo representativo de esta tesis, se considera a la calcita, para el sistema de roca caliza, la dolomita, para el sistema de roca dolomítica. Para el caso arenoarcilloso, por su complejidad, utilizaremos el cuarzo, talco y mica como minerales representativos.

Los sistemas considerados fueron sistemas cerrados, donde solo la salmuera y los minerales representativos dados estaban en contacto. Los valores negativos del Índice de saturación que se muestran en los resultados de las tablas indican una posible disolución de estas muestras minerales (la salmuera no está saturada con respecto al mineral. Aunque PHREEQC usa la expresión de Davis o la expresión de Truesdell-Jones (otra ecuación extendida de Debye-Hückel), que se ha encontrado que es precisa para bajas fuerzas iónicas (Langmuir, 1997; Parkhurst y Appelo, 1999 y Appelo y Postman, 2005), El modelo de Pitzer (Pitzer, 1973-1975) también se aplicó para esos casos, con la intención de estimar su utilidad futura. Esta última

ecuación (la ecuación de Pitzer) ha sido ampliamente aceptada para modelar las propiedades termodinámicas de las aguas de alta fuerza iónica; sin embargo, la expresión Pitzer también se consideró una buena opción para modelar este grupo de aguas.

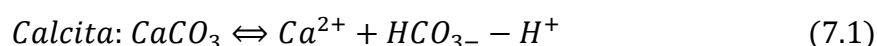
Además, se obtuvieron algunos resultados para la posible cantidad de material precipitado o disuelto, expresado en términos de masa, y también se determinaron los valores de pH correspondientes de las mezclas. Donde la primera, tercera y cuarta son relevantes para el caso de estudio.

Las evaluaciones a continuación en PHREEQC, son realizadas a partir de la temperatura de yacimiento de cada campo, los valores de presión no son tomados en cuenta en el simulador.

7.3.1. Caso Campo A

Retomando que se trata de un yacimiento del tipo carbonatado, al suponer la inyección con las mezclas de Smart Waters de interés a este tipo de yacimiento las reacciones entre los minerales y el agua de inyección se moverán hacia un equilibrio con los minerales de la roca.

La composición del agua relacionada con el campo sugiere que el contenido en el agua de formación contiene Ca^{2+} es un componente de la calcita. Por lo tanto, las relaciones de equilibrio quedarían de la siguiente manera:



En cada caso de “*Smart Water*”, el balance de equilibrio queda el comportamiento termodinámico de manera similar.

Después de equilibrar el Smart Water con el mineral de la roca, podemos observar comportamiento mineralógico al contacto con el “*Smart Water*”. PHREEQC, nos demuestra a través de una Δ milimoles, la cantidad de pérdida o ganancia que la sustancia sufre después del equilibrio.

Los valores introducidos a PHREEQC (Tabla 2), para reproducir el comportamiento geoquímico, es el mineral representativo del campo, el agua de interés y los valores pH de las aguas candidatas utilizados en las interacciones agua-aceite del contacto del aceite.

Tabla 12. Comportamiento Sistema Agua-Roca del Campo A.

Campo A				
Contacto con Calcita				
DISOLUCIÓN DE LA ROCA @ TYAC				
Salmuera	Δ Moles in assemblage	pH inicial	pH calculado	RESULTADO
AFCR	0.02127	7.75	5.78	PRECIPITACIÓN
AF10CR	0.019170	7.67	6.59	PRECIPITACIÓN
AMCR	0.001134	8.49	8.47	PRECIPITACIÓN
AM10CR	-0.000920	7.37	7.80	DISOLUCIÓN

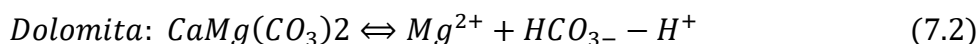
Los valores calculados en PHREEQC mostrados en términos de masa se observan en la Tabla 12, exponen “ Δ milimoles”, para el caso del agua de formación, agua formación diluida diez veces y agua de mar, todas en contacto con la roca (AFCR, AF10CR y AMCR), presentan valores positivos que nos indica precipitación mineral en la roca. Por otra parte, el agua de mar presenta valores negativos, presencia de disolución de la roca. Estos resultados expresados en términos de masa son apoyados por el análisis de SI, de la interacción mezcla de agua-agua presentado en la Tabla 4.

También podemos observar una caída de valores pH, para los casos que ocurre una disolución de la roca, en mayor proporción para el agua de formación (AF), que es el caso donde los SI, presentan más precipitados o incrustaciones de minerales.

7.3.2. Caso Campo B

Los datos internos reportados para este campo, nos indica que se trata de un yacimiento donde principalmente domina la roca tipo Dolomía.

La composición del agua relacionada con el campo sugiere que, por su composición, asemeja que es rico en Mg^{2+} es un componente de la Dolomita. Por lo tanto, las relaciones de equilibrio quedarían de la siguiente manera:



Al poner en contacto el agua de formación y las aguas candidatas a Smart Water con el mineral representativo seleccionado en PHREEQC, se llega a un equilibrio termodinámico agua-roca.

Tabla 13. Comportamiento Sistema Agua-Roca del Campo B.

Campo B				
Contacto con dolomita				
DISOLUCIÓN DE LA ROCA @ TYAC				
Salmuera	Δ Moles in assemblage	pH inicial	pH calculado	RESULTADO
AFCR	0.005119	7.62	6.84	PRECIPITACIÓN
AF10CR	-0.002018	7.66	7.60	DISOLUCIÓN
AMCR	0.000059	8.09	8.08	PRECIPITACIÓN
AM10CR	-0.000516	7.97	8.01	DISOLUCIÓN

Sintetizando este caso, los valores calculados en PHREEQC mostrados en términos de masa la Tabla 13, exponen por medio de “ Δ Moles in assemblage”, para el caso del agua de formación y agua de mar, en contacto con la roca (AFCR y AMCR), presentan valores positivos, que nos indica precipitación mineral en la roca. Por otra parte, el agua de mar presenta valores negativos, presencia de disolución de la roca. Estos resultados expresados en términos de masa son apoyados por el análisis de SI, de la interacción agua-agua presentado en la Tabla 6.

También podemos observar una caída de valores pH, para los casos que ocurre una disolución de la roca, en mayor proporción para el agua de formación (AF), que es el caso donde los SI, presentan más precipitados o incrustaciones de minerales.

Sintetizando los resultados obtenidos en Tabla 13, se puede observar que las mezclas de composición marina, AM y AM10, presentan valores negativos de Δ milimoles, que representa una disolución de la roca, a diferencia que el agua de formación, AF, y el agua de formación diluida diez veces, AF10.

7.3.3. Caso Campo C

La información reportada es de un campo arenarcilloso, los minerales de arcillas están compuestos de iones como Mg^{2+} , Al^{3+} y Si^{4+} . Con PHREEQC, podemos forzar al Mg^{2+} y Al^{3+} a equilibrarse con minerales mica, talco y cuarzo.

Tabla 14. Comportamiento Sistema Agua-Roca del Campo C.

Campo C						
Contacto con Cuarzo y Talco						
DISOLUCIÓN DE LA ROCA @ TYAC						
Salmuera	Mineral	Δ Milimoles	pHi	PHf	$\Delta\%$ Wt	RESULTADO
AFCR	Calcita	-0.019190	7.28	5.52	-0.1920631	EQUILIBRIO
	Mica	-0.000001			-0.0000231	EQUILIBRIO
	Cuarzo	-0.025740			-0.2473871	EQUILIBRIO
	Talco	0.006299			0.2389034	EQUILIBRIO
AF10CR	Calcita	-0.003551	7.26	6.48	-0.0355402	DISOLUCIÓN
	Mica	-0.000001			-0.0000561	DISOLUCIÓN
	Cuarzo	-0.004428			-0.0425575	DISOLUCIÓN
	Talco	0.000855			0.0324391	PRECIPITACIÓN
AMCR	Calcita	-0.030940	7.67	4.46	-0.3096630	DISOLUCIÓN
	Mica	-0.000001			-0.0000215	DISOLUCIÓN
	Cuarzo	-0.039680			-0.3813645	DISOLUCIÓN
	Talco	0.009703			0.3680076	PRECIPITACIÓN
AM10CR	Calcita	-0.005987	7.21	6.14	-0.0599209	DISOLUCIÓN
	Mica	-0.000001			-0.0000345	DISOLUCIÓN
	Cuarzo	-0.007583			-0.0728802	DISOLUCIÓN
	Talco	0.001634			0.0619730	PRECIPITACIÓN

Los valores calculados en PHREEQC mostrados en términos de masa la Tabla 14, exponen “ Δ moles in assemblage”, para el caso del agua de formación diluida diez veces, agua de mar y agua de mar diluida diez veces, en contacto con los minerales de la roca (AF10CR , AMCR y AM10CR), presentan valores positivos para el mineral talco, que nos indica precipitación mineral en la roca. Por otra parte, en la misma interacción los valores negativos muestran presencia de disolución de la roca para los minerales de cuarzo y mica.

7.4. Interacciones del Sistema Agua-Aceite-Roca

Como ya se mencionó, PHREEQC es un simulador Geoquímico, el cual fue diseñado inicialmente para modelar aguas subterráneas y sus interacciones. Para representar todo el sistema nos apoyamos nuevamente en el simulador, evaluando el comportamiento del pH obtenido al tener contacto el agua y el aceite con el mineral representativo de cada campo y así determinar el potencial de disolución que se tiene del sistema con las aguas candidatas a “Smart Waters”.

En teoría, como se mencionó y describió anteriormente, la disolución puede ocurrir donde no hay movimiento de fluidos. Para los cálculos de PHREEQC, el pH y las concentraciones iónicas de las soluciones aumentaron naturalmente durante el contacto entre las rocas y los fluidos, en condiciones sin flujo (estáticas).

Cuando el pH de la fase acuosa es ≤ 6 , el sistema final tiende a modificarse o alterarse. Donde se podría deducir que existe una reorganización de los compuestos de aceite crudo, lo que permite que algunos de ellos emigren al agua de baja salinidad al crear condiciones más ácidas en el sistema, lo que fomenta la disolución de la roca.

Para los cálculos de esta interacción, se realiza un procedimiento similar al efectuado en la interacción agua-roca, considerando los valores reportados de pH, después de presentarse en contacto el agua de interés con el aceite del campo de estudio, para observar la evolución de manera conjunta del sistema agua-roca-aceite, la presencia del fenómeno de disolución o precipitación mineral.

7.4.1. Caso Campo A

Como se ha mencionado anteriormente, este yacimiento carbonatado, cuenta con un aceite pesado y viscoso. También se tiene reportado que al contacto con las mezclas AF10, AM y AM10 hubo formación de agua ácida al existir una caída de pH considerable de aproximadamente de 3 unidades.

Para obtener el efecto de disolución o precipitación que se da a lugar en un cubo representativo de roca, suponiendo que este es de 1 kg y la cantidad de agua a inyectar es también de 1 kg. Podemos expresar la diferencia en porcentaje peso por la siguiente ecuación:

$$\Delta\%peso = \frac{\Delta mineral \times Masa molar mineral}{peso de la roca} \times 100\% \quad (7.3)$$

Donde $\Delta\%peso$ es la diferencia expresada en porcentaje peso, $\Delta mineral$ es la diferencia observada en mol/L antes y después del contacto del agua con el mineral de interés.

Tabla 15. Evaluación Sistema Agua-Aceite-Roca del Campo A.

Campo A					
DISOLUCIÓN DE LA ROCA @ TYAC [CALCITA]					
Salmuera	Δ Moles in assemblage	pHi*	pHf calculado	$\Delta\%$ peso	RESULTADO
AFCR	0.02127	7.75	5.782	0.212885	PRECIPITACIÓN
AFCOCR	0.01917	7.55	5.723	0.191867	PRECIPITACIÓN
AF10CR	0.001134	7.67	6.59	0.011350	PRECIPITACIÓN
AF10COCR	-0.000920	4.52	6.26	-0.009211	DISOLUCIÓN
AMCR	0.0007141	8.49	8.477	0.007147	PRECIPITACIÓN
AMCOCR	-0.0007582	4.54	6.679	-0.007589	DISOLUCIÓN
AM10CR	-0.000217	7.37	7.80	-0.002167	DISOLUCIÓN
AM10COCR	-0.000428	4.03	7.49	-0.004286	DISOLUCIÓN

*Los valores de pH son obtenidos de las tablas 9 y 12, como valores iniciales en PHREEQC.

Los resultados presentados en la Tabla 15, revela que cualquier agua candidata, como las mezclas agua de formación diluida diez veces después del contacto con el aceite y equilibrio con la roca (AF10COCR), el agua de mar después del contacto con el aceite y equilibrio con la roca (AMCOCR) y el agua de mar diluida diez veces después del contacto con el aceite y equilibrio con la roca (AM10COCR), se observaría una ligera disolución de la roca, al presentar valores negativos de “ Δ moles in assemblage” y “ $\Delta\%$ peso”.

Por otra parte, a condiciones de “equilibrio”, el agua de formación (AF) se observa que el sistema agua-roca-aceite, presenta precipitados en el agua de formación. Sin embargo, al alterar el equilibrio geoquímico del sistema, modificando el agua existente por el agua de interés, agua de formación diluida diez veces, agua de mar y agua de mar diluida diez veces (AF10, AM y AM10), es posible apreciar que estas tres aguas candidatas son compatibles para modificar y provocar una disolución mineral.

También podemos analizar de manera cuantitativa la disolución observando los cambios de concentración que le ocurre a las mezclas. Las concentraciones de calcio, magnesio y bicarbonato son analizadas antes y después de tener contacto con el mineral y con el aceite.

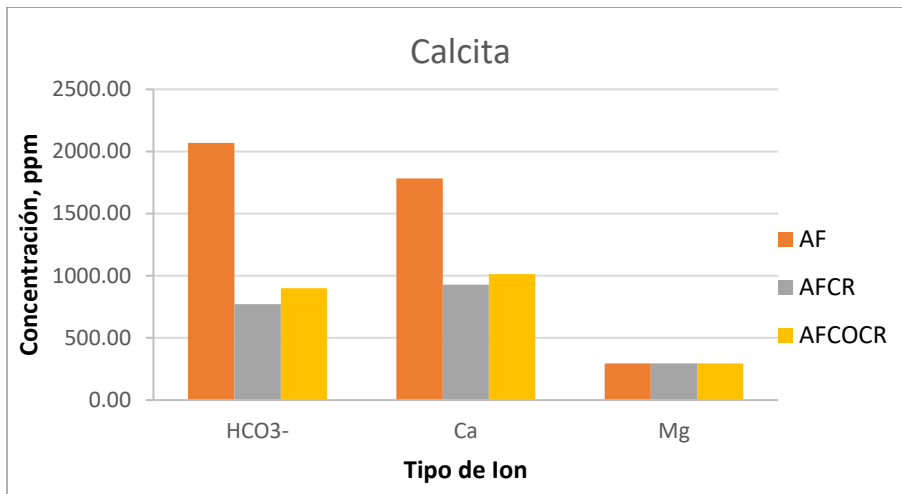


Figura 15. Concentraciones de Bicarbonato, Calcio y Magnesio después de la interacción con calcita utilizando la mezcla AF.

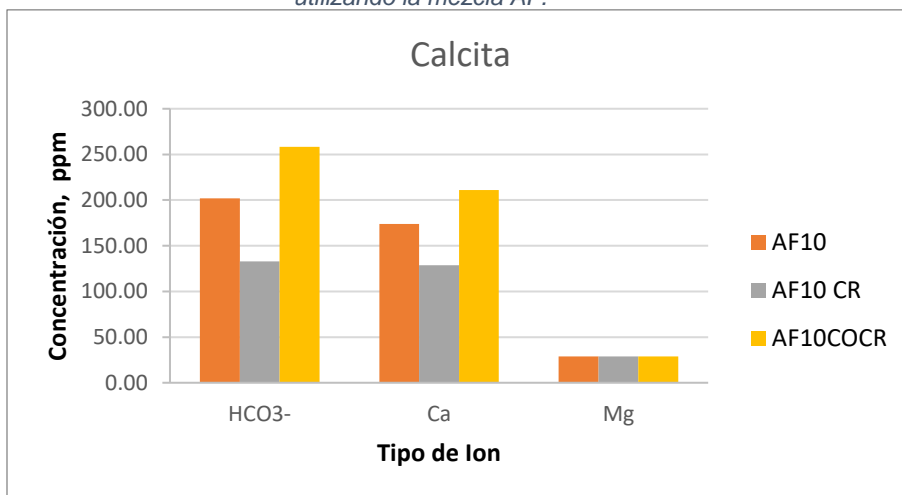


Figura 16. Concentraciones de Bicarbonato, Calcio y Magnesio después de la interacción con calcita utilizando la mezcla AF_10.

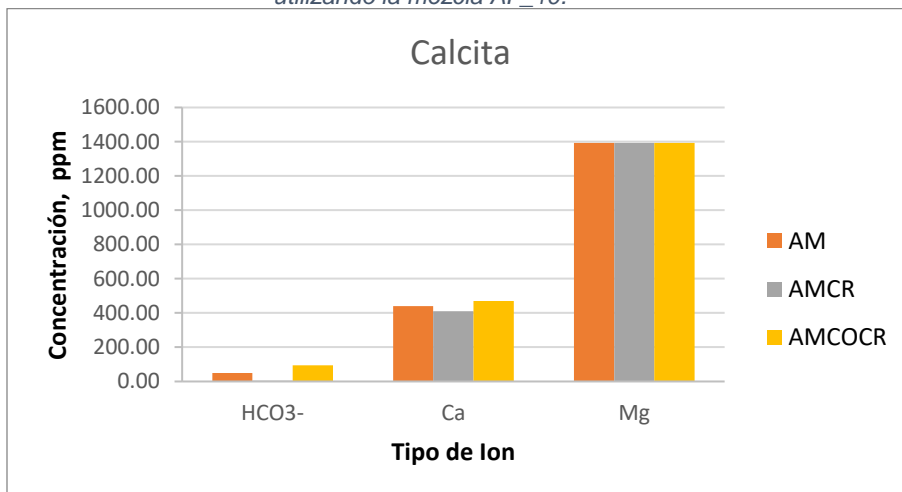


Figura 17. Concentraciones de Bicarbonato, Calcio y Magnesio después de la interacción con calcita utilizando la mezcla AM.

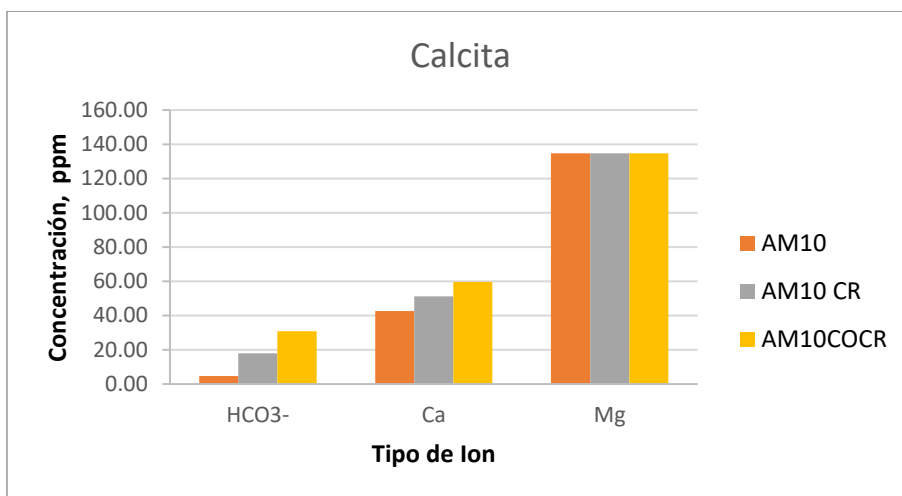


Figura 18. Concentraciones de Bicarbonato, Calcio y Magnesio después de la interacción con calcita utilizando la mezcla AM_10.

Las gráficas en las figuras 15, 16, 17 y 18, donde las barras de la gráfica de izquierda a derecha representan el agua de formación o de interés según sea el caso (AF, AF10, AM, AM10), el agua en contacto con el mineral representativo (AFCR, AF10CR, AMCR, AM10CR) y el agua en contacto con el mineral y el aceite (AFCOCR, AF10COCR, AMCOCR, AM10COCR), coinciden con los valores resultados presentados en la tabla 16.

Como anteriormente se citó, la disolución puede ocurrir a condiciones estáticas, las variaciones de concentraciones y pH, calculados por PHREEQC, justifican que los cambios ocurren de manera natural cuando hay contacto entre los fluidos y la roca. La evolución del pH y concentración inicial de la fase acuosa en equilibrio (AF) y los valores después del equilibrio con la roca y el aceite, señalan un aumento de concentraciones de iones en la solución (HCO_3^- y Ca^{2+}), provocando que la cara de la superficie de la roca pierda iones y migren a las aguas candidatas, provocando una disolución natural de la roca.

Sintetizando las interacciones del campo A, cuando los minerales en la superficie de carbonato a temperatura de yacimiento (115°C), simulado en PHREEQC, se equilibraron con el agua de formación diluida diez veces, agua de mar y agua de mar diluida diez veces, en el sistema roca-agua-aceite son mostrados en la Tabla 16. Resumen evaluación interacciones Campo A.:

- La Calcita en la roca se disolverá en las aguas candidatas de inyección “Smart Water” (AF10, AM y AM10). La cantidad de calcita disuelta aumenta a medida que baja la salinidad del agua de inyección. Se presenta precipitación cuando hay contacto agua-roca. Sin embargo, al equilibrio en el sistema agua de inyección-aceite-roca, ocurrirá la disolución de mineral.

- Las sales derivadas del ion sulfato, precipitarán cuando el agua de mar a cualquier concentración (desde 25% a 100%) en la superficie de la roca. El agua de formación diluida diez veces (AF10) y el agua de mar diluida diez veces (AM10) disolverán el mineral, por lo que no se presentarán problemas de incrustaciones.
- El valor de pH de las aguas candidatas sufre una caída, producto de la interacción del aceite con la fase acuosa.
- No se observa variaciones de concentración por parte del ion Mg^{2+} , sin embargo, la diferencia de concentración del agua de formación y el agua de mar en sus dos versiones, existe un aumento en la concentración de Mg^{2+} , que llega a un equilibrio en solución.

Tabla 16. Resumen evaluación interacciones Campo A.

Campo A					
Compatibilidad de interacciones					
Mezcla	Agua-agua		Agua-aceite	Agua-roca	Agua-aceite-roca
ID	$CaSO_4$	$CaSO_4$			
AF	NO	SI	EQUILIBRIO	EQUILIBRIO	EQUILIBRIO
AF10	NO	SI	SI	NO	SI
AM	NO	SI	SI	NO	SI
AM10	NO	SI	SI	SI	SI

7.4.2. Caso Campo B

Este yacimiento presenta su mineralogía mencionada anteriormente con el tipo de roca dolomita, presenta un aceite ligero y una viscosidad baja. Se tiene reportado que al contacto con las mezclas agua de mar y agua de mar diluida diez veces (AM y AM10) se percibe una formación de agua ácida al existir una caída de pH considerable de aproximadamente de 3 unidades.

Aplicando la ecuación anteriormente empleada 7.3, obtenemos la siguiente tabla como el campo anterior.

Tabla 17. Evaluación Sistema Agua-Aceite-Roca del Campo B.

Campo B					
DISOLUCIÓN DE LA ROCA @ TYAC [DOLOMITA]					
Salmuera	Δ Moles in assemblage	pH inicial	pH calculado	Δ % peso	RESULTADO
AFCR	0.005119	7.62	6.84	0.043160	PRECIPITACIÓN
AFCOCR	0.005119	7.55	6.26	0.043160	PRECIPITACIÓN
AF10CR	0.000059	7.66	7.60	0.000494	PRECIPITACIÓN
AF10COCR	-0.000516	6.15	7.19	-0.004350	DISOLUCIÓN
AMCR	0.0002892	8.09	6.85	0.002438	PRECIPITACIÓN
AMCOCR	-0.001083	4.27	6.85	-0.009131	DISOLUCIÓN
AM10CR	-0.000131	7.97	8.01	-0.001100	DISOLUCIÓN
AM10COCR	-0.000517	5.07	7.33	-0.004362	DISOLUCIÓN

*Los valores de pH son obtenidos de las tablas 10 y 13, como valores iniciales en PHREEQC.

En la Tabla 177, se observa que a condiciones de equilibrio (AFCOCR), el sistema agua-roca-aceite presenta material precipitado o con incrustaciones de minerales. Estas condiciones de equilibrio se ven afectadas al modificar el agua candidata de inyección, las mezclas AF10COCR, AMCOCR y AM10COCR, alteran las concentraciones de los iones pertenecientes en el sistema, provocando una ligera disolución la roca.

También podemos analizar de manera cuantitativa la disolución observando los cambios de concentración que le ocurre a las mezclas. Las concentraciones de calcio, magnesio y bicarbonato son analizadas antes y después de tener contacto con el mineral y con el aceite.

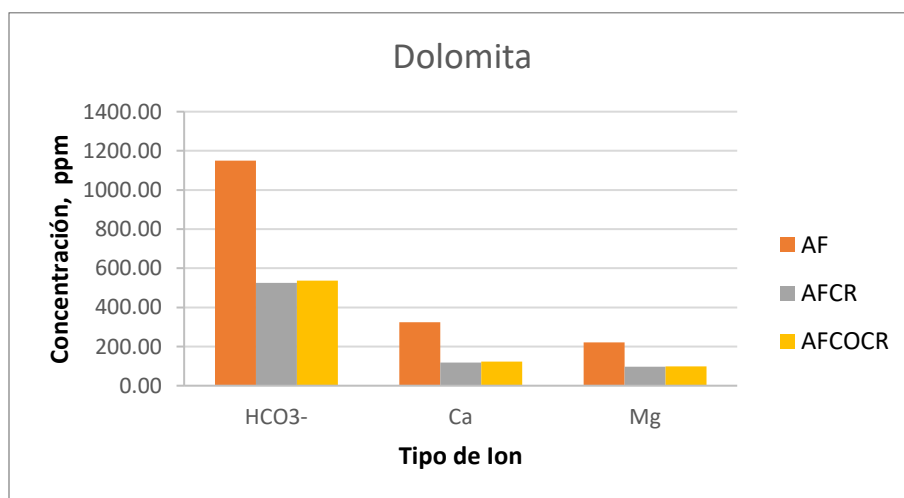


Figura 19. Concentraciones de Bicarbonato, Calcio y Magnesio después de la interacción con dolomita utilizando la mezcla AF.

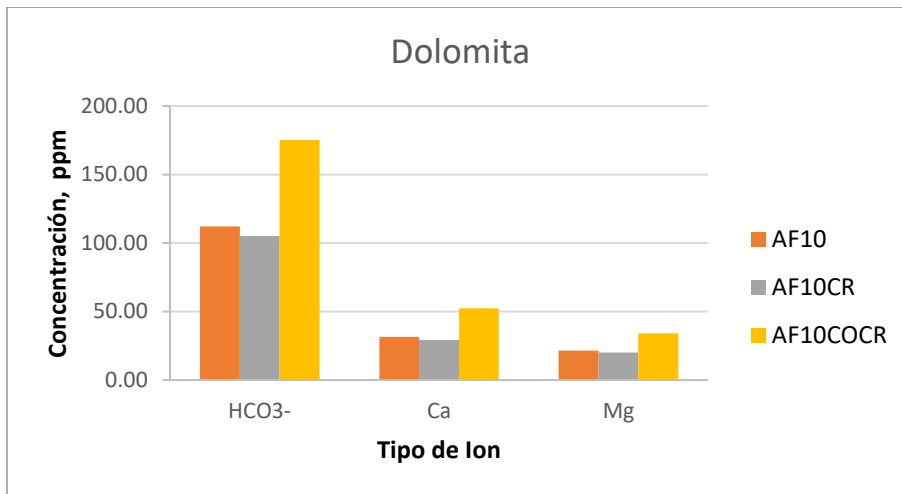


Figura 20. Concentraciones de Bicarbonato, Calcio y Magnesio después de la interacción con dolomita utilizando la mezcla AF_10.

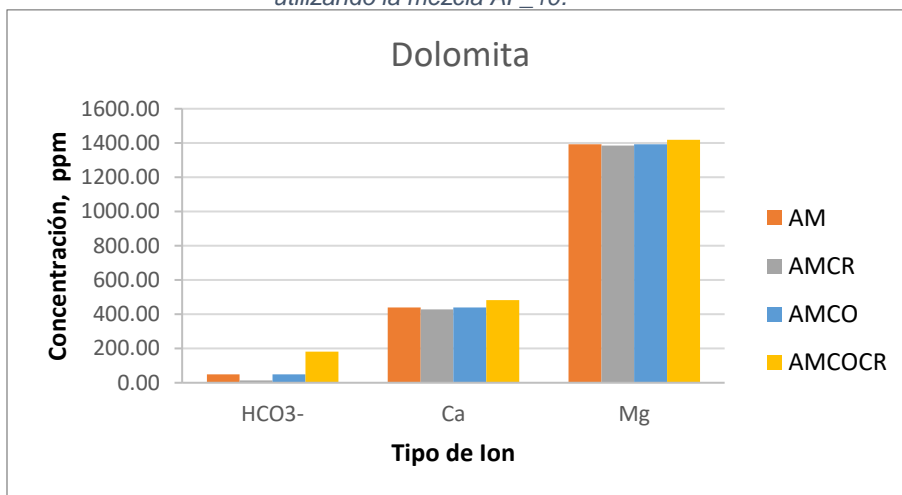


Figura 21. Concentraciones de Bicarbonato, Calcio y Magnesio después de la interacción con dolomita utilizando la mezcla AM.

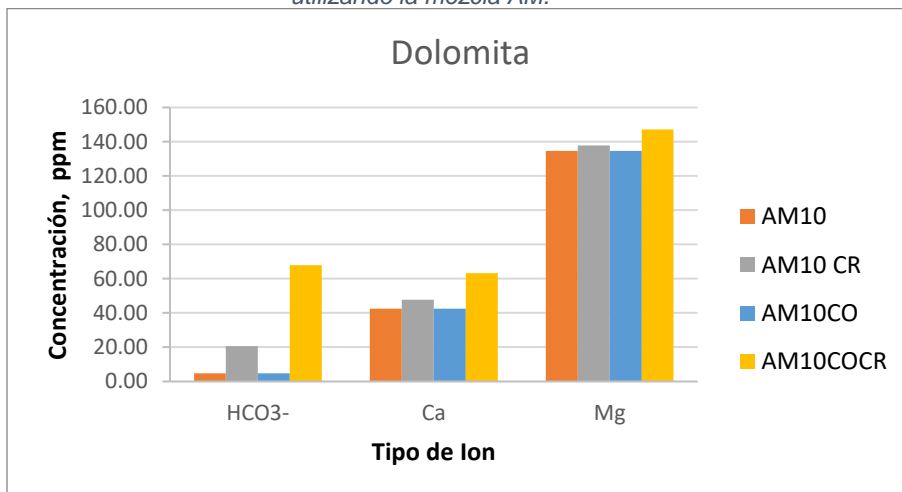


Figura 22. Concentraciones de Bicarbonato, Calcio y Magnesio después de la interacción con dolomita utilizando la mezcla AM_10.

Se puede analizar de las gráficas en las Figura 19, 20, 21 y 22, donde se observa a condiciones de equilibrio del sistema agua-roca-aceite (AFCOCR), permanece una precipitación de minerales en el sistema, al observar que las concentraciones de iones disminuyen de la solución, además de obtener una "*Δ Moles in assemblage*" positiva que indica la presencia de precipitación. Al alterar el sistema con las aguas candidatas ocurre una disminución en las concentraciones de los iones HCO_3^- , Mg^{2+} y Ca^{2+} , principalmente en los dos primeros por ser un yacimiento de $CaMg(CO_3)_2$. En las mezclas AF10COCR, AM10COCR y AMCOCR, obtenemos disolución del material al tener un incremento en la concentración de los iones.

Los resultados encontrados al punto de equilibrio con los minerales de dolomita a temperatura de yacimiento (177°C), con las mezclas de agua AF,AM y AM10, en el sistema roca-agua-aceite, son mostrados en la Tabla 18. Resumen evaluación interacciones Campo B.:

- La dolomita en la roca tenderá a disolverse, la cantidad de dolomita disuelta disminuye a medida que disminuye la salinidad del agua de inyección.
- Las sales derivados del ion sulfato, precipitarán en el agua de mar a cualquier concentración (desde 25% a 100%) en la superficie de la roca. En la mezcla de agua de formación diluida diez veces (AF10) y el agua de mar diluida diez veces (AM10) la migración de los ácidos orgánicos a la fase acuosa, provocaran una disolución mineral.
- El valor pH de las mezclas AM y AM10, sufren considerables producto de la interacción del aceite con la fase acuosa.
- Se observa variaciones de concentración por parte del ion Ca^{2+} , sin embargo, la diferencia de concentración del agua de formación y el agua de mar en sus dos versiones, existe un aumento en la concentración de Ca^{2+} , que llega a un equilibrio en solución.

La cantidad de dolomita diluida observada es más alta cuando hay interacción en el agua de formación diluida diez veces (AF10). En el caso del agua de mar, la disolución no incrementa al forzar el equilibrio en el agua de mar diluida diez veces (AM10).

Tabla 18. Resumen evaluación interacciones Campo B.

Campo B					
Compatibilidad de interacciones					
Mezcla	Agua-agua		Agua-aceite	Agua-roca	Agua-aceite-roca
ID	$CaSO_4$	$CaSO_4$			
AF	NO	SI	EQUILIBRIO	EQUILIBRIO	EQUILIBRIO
AF10	NO	SI	NO	SI	SI
AM	NO	SI	SI	NO	SI
AM10	NO	SI	SI	SI	SI

7.4.3. Caso Campo C

Como se ha mencionado anteriormente, este yacimiento arenarcilloso, cuenta con un aceite de gravedad °API intermedio, viscoso y es estable según su IIC. También se tiene reportado que al contacto con las mezclas AF10, AM y AM10 no hubo formación de agua acida, el valor de pH reportado, al contacto con el aceite, no disminuyo de manera importante.

Del mismo modo que los casos anteriores, para obtener el efecto de disolución o precipitación que se da a lugar en un cubo representativo de roca, suponiendo que este es de 1 kg y la cantidad de agua a inyectar es también de 1 kg. Podemos expresar la diferencia en porcentaje peso por la ecuación anteriormente empleada (7.3):

Tabla 19. Evaluación Sistema Agua-Aceite-Roca del Campo C.

Campo C						
Contacto Minerales de la Roca						
DISOLUCIÓN DE LA ROCA @ TYAC						
Salmuera	Mineral	Δ Milimoles	pHi	PHf	$\Delta\%$ Wt	RESULTADO
AFCR	Calcita	-0.019190	7.28	5.52	-0.1920631	EQUILIBRIO
	Mica	-0.000001			-0.0000231	EQUILIBRIO
	Cuarzo	-0.025740			-0.2473871	EQUILIBRIO
	Talco	0.006299			0.2389034	EQUILIBRIO
AFCOCR	Calcita	-0.019330	7.28	5.52	-0.1934643	DISOLUCIÓN
	Mica	-0.000001			-0.0000231	DISOLUCIÓN
	Cuarzo	-0.025550			-0.2455611	DISOLUCIÓN
	Talco	0.006252			0.2371209	PRECIPITACIÓN
AF10CR	Calcita	-0.003551	7.26	6.48	-0.0355402	DISOLUCIÓN
	Mica	-0.000001			-0.0000561	DISOLUCIÓN
	Cuarzo	-0.004428			-0.0425575	DISOLUCIÓN
	Talco	0.000855			0.0324391	PRECIPITACIÓN

Continuación tabla 19

AF10COCR	Calcita	-0.003737			-0.0374018	DISOLUCIÓN
	Mica	-0.000001	5.91		-0.0000544	DISOLUCIÓN
	Cuarzo	-0.004405	6.46		-0.0423365	DISOLUCIÓN
	Talco	0.000850			0.0322267	PRECIPITACIÓN
AMCR	Calcita	-0.030940			-0.3096630	DISOLUCIÓN
	Mica	-0.000001	7.67	4.46	-0.0000215	DISOLUCIÓN
	Cuarzo	-0.039680			-0.3813645	DISOLUCIÓN
	Talco	0.009703			0.3680076	PRECIPITACIÓN
AMCOCR	Calcita	-0.031190			-0.3121651	DISOLUCIÓN
	Mica	-0.000001	6.90	5.45	-0.0000214	DISOLUCIÓN
	Cuarzo	-0.039190			-0.3766551	DISOLUCIÓN
	Talco	0.009579			0.3633046	PRECIPITACIÓN
AM10CR	Calcita	-0.005987			-0.0599209	DISOLUCIÓN
	Mica	-0.000001	7.21	6.14	-0.0000345	DISOLUCIÓN
	Cuarzo	-0.007583			-0.0728802	DISOLUCIÓN
	Talco	0.001634			0.0619730	PRECIPITACIÓN
AM10COCR	Calcita	-0.006031			-0.0603613	DISOLUCIÓN
	Mica	-0.000001	6.29	6.14	-0.0000344	DISOLUCIÓN
	Cuarzo	-0.007569			-0.0727457	DISOLUCIÓN
	Talco	0.001631			0.0618593	PRECIPITACIÓN

*Los valores de pH son obtenidos de las tablas 11 y 14, como valores iniciales en PHREEQC.

En la Tabla 199, los minerales mica y cuarzo presentan una ligera disolución con todas las mezclas después de tener contacto con el aceite, al presentar valores negativos. Mientras que el talco precipita en todos los casos después de tener contacto con el aceite.

De una manera cuantitativa la disolución se observa en los cambios de concentración que les ocurre a las mezclas. Las concentraciones de Mg^{2+} , Al^{3+} y Si^{4+} son analizadas antes y después de tener contacto con el mineral al igual que antes y después de tener contacto con el aceite.

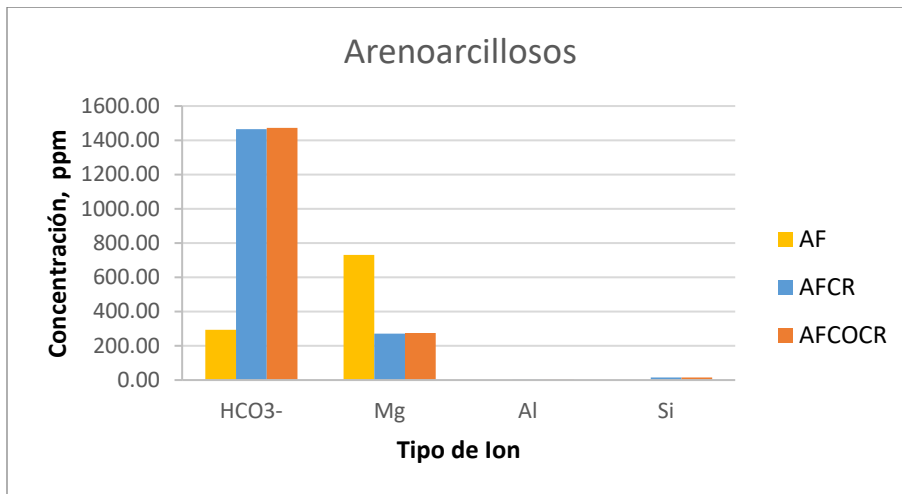


Figura 23. Concentraciones de Magnésio, Aluminio y Silicio después de la interacción con los minerales utilizando la mezcla AF.

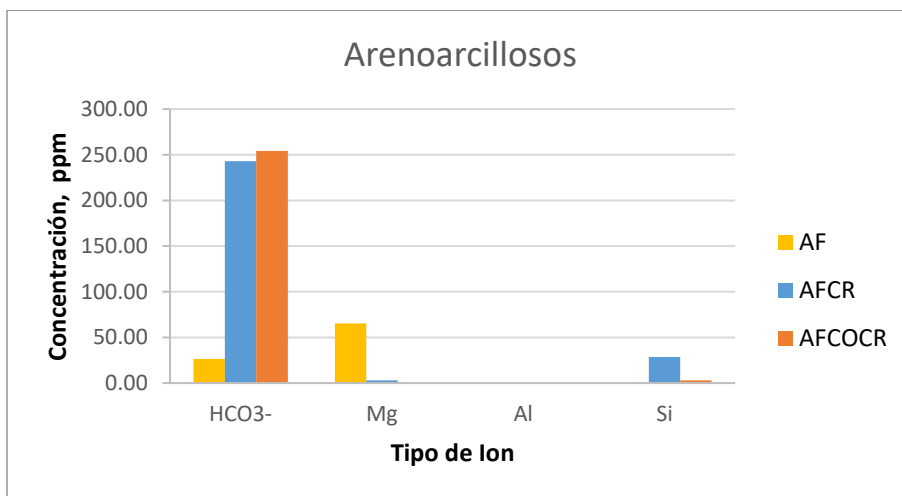


Figura 24. Concentraciones de Magnésio, Aluminio y Silicio después de la interacción con los minerales utilizando la mezcla AF_10.

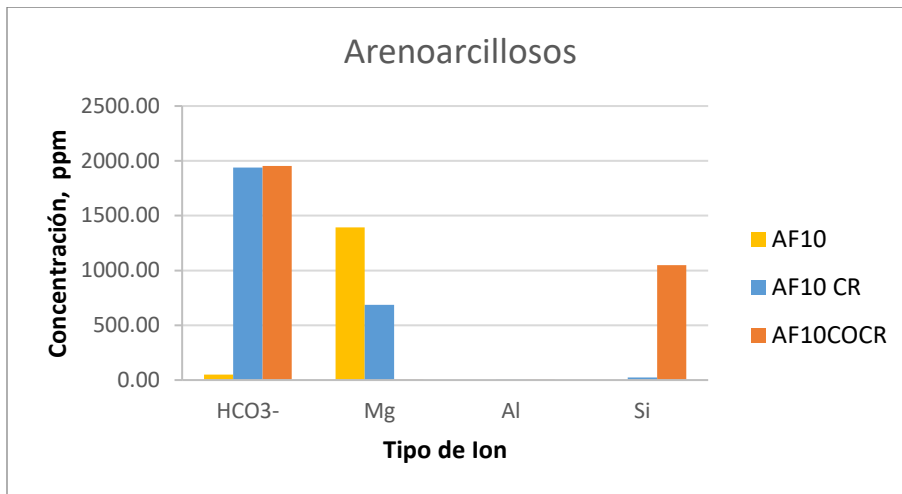


Figura 25. Concentraciones de Magnésio, Aluminio y Silicio después de la interacción con los minerales utilizando la mezcla AM.

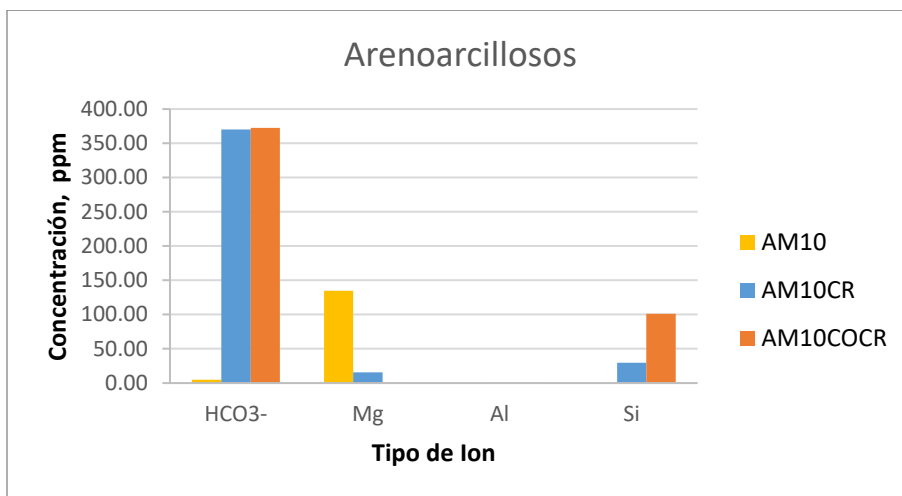


Figura 26. Concentraciones de Magnésio, Aluminio y Silicio después de la interacción con los minerales utilizando la mezcla AM_10.

Podemos deducir de las figuras 23, 24, 25 y 26, donde tenemos una concentración inicial en nuestras mezclas AF10, AM y AM10, al tener contacto con los minerales representativos, la concentración del ion HCO_3^- , aumenta en la solución, que indica que el material se está disolviendo de la superficie de la roca.

Los resultados encontrados cuando los minerales en la superficie de la roca arenoarcillosa a temperatura de yacimiento ($114^\circ C$), simulado en PHREEQC, se equilibraron con el agua de formación diluida diez veces, agua de mar y agua de mar diluida diez veces, en el sistema roca-agua-aceite son mostrados en la Tabla 20. Resumen evaluación interacciones Campo C.:

- La disolución del carbonato, provocado de la interacción del sistema, libera a los minerales como mica, cuarzo, que están en la superficie cementada, provocando una migración mineral.
- Los valores de pH de las aguas candidatas al contacto con el aceite, no sufren cambios considerables, por lo que no se considera que exista una migración de compuestos ácidos a la fase acuosa.
- Las sales basadas en el ion sulfato, permanecerán bajosaturados y no presentará problemas de formación de precipitados ni sales en las aguas candidatas.

Tabla 20. Resumen evaluación interacciones Campo C.

Campo C					
Compatibilidad de interacciones					
Mezcla	Agua-agua		Agua-aceite	Agua-roca	Agua-aceite-roca
ID	$CaSO_4$	$CaSO_4$			
AF	NO	SI	EQUILIBRIO	EQUILIBRIO	EQUILIBRIO
AF10	SI	SI	NO	SI	SI
AM	NO	SI	NO	SI	SI
AM10	SI	SI	NO	SI	SI

CONCLUSIONES

Los resultados presentados en esta tesis han sido analizados por PHREEQC de manera individual y posterior de forma conjunta del sistema que compone al estudio de un yacimiento: agua de formación, tipo de mineral representativo de la roca, aguas candidatas como fluido Smart Water y aceite crudo de cada campo de estudio, los valores iniciales han sido obtenidos de datos experimentales reportados.

Los parámetros de estudio como pH, salinidad, índices de saturación, composición iónica entre los fluidos y la roca han sido evaluados a condiciones estáticas.

El producto de la primera interacción (agua-agua), nos ofrece resultados no favorables para el caso de estudio del campo A y B (Tabla 4 y 6,) los valores positivos de SI, nos indica qué hay incompatibilidad entre el agua de formación y las aguas candidatas, indicando la posibilidad de formar incrustaciones, precipitados, cristales en la solución que, de formarse a nivel de yacimiento, provocaría daño a la formación por taponamiento poros, reduciendo la permeabilidad del medio poroso. Sin embargo, para el campo C (Tabla 8) los resultados son positivos. Observamos en este ejercicio, que a mayor temperatura los valores de índices de saturación, SI, aumentan la cantidad de precipitados en la fase acuosa.

Las variaciones de pH, como resultado del contacto del agua con el aceite, nos denota la formación natural de agua ácida en los campos A y B (Tabla 9 y 10) especialmente las propiedades de las especies hidrófilas y ácidas de los aceites crudos muestran una respuesta al contacto entre los fluidos, especialmente a concentraciones de baja salinidad. Aludiendo al mecanismo “*Salt-in*”, las especies solubles del aceite podrían de cierto modo migrar al agua, provocado por la baja concentración de sales en solución.

La disolución mineral en carbonatos y dolomitas, campo A y B, pudieran generar una alteración de la mojabilidad. Durante la interacción de las aguas candidatas con el sistema roca-aceite, la ganancia de iones HCO_3^- , Mg^{2+} y Ca^{2+} , indicarían que en la superficie mineral de la roca a condiciones estáticas la roca sufre disolución, perdiendo junto con ella, el material que se encuentra adsorbido a su superficie (aceite).

En los yacimientos arenarcillosos, debido a su complejidad mineralógica, es muy difícil caracterizar y representarlos en forma mineral. Está documentado que este

tipo de yacimientos por su carga eléctrica tiene una mojabilidad preferentemente al agua, pero su material arcilloso, induce que el aceite se adsorba en la superficie de las arcillas. Los resultados de la evaluación integral del sistema agua-roca-aceite, sugieren que la disolución de la roca y la interacción entre los componentes polares del aceite con las mezclas de agua, como mecanismo modificador de la mojabilidad de la roca, no son los que actúan, al menos para este caso de estudio.

Los resultados obtenidos por PHREEQC, empleados por las interacciones realizadas por Gachuz (2017), indican que existen diferentes mecanismos que en conjunto conducen a una alteración de la mojabilidad y por consiguiente a una posible recuperación adicional de aceite. Por esta razón, no podemos considerar a un mecanismo predominante como efecto de la técnica *“Smart Water”*.

REFERENCIAS

- Abdou, M., & Carnegie, A. (2011). Valor del agua de formacion. *Oilfiel Review Schulumberger*, 27-39.
- Aladasani, A., Baojun, B., & Yu-Shu, W. (2012). Investigating Low Salinity Waterflooding Recovery Mechanism in Sanstone Reservoirs . *SPE 152997*, 30.
- Al-Shalabi, E. W., & Sepehrnoori, K. (2016). A Comprehensive Review Of Low Salinity/Engineered Water Injections And Their Applications In Sandstone And Carbonate Rocks. *Elsevier, Journal of Petroleum Science and Engineering*, 137-161.
- Al-Shalabi, E., & Sepehrnoori, K. (2014). Geochemical Interpretation of Low Salinity Water Injection in Carbonate Oil Reservoirs. *SPE 169101*, 23.
- Al-Shalabi, E., & Sepehrnoori, K. (2014). *Numerical Simulation of the LSWI Effect on Hydrocarbon Recovery From Carbonate Rocks*.
- Al-Shalabi, E., & Sepehrnoori, K. (2017). *Low Salinity and Engineered Water Injection for Sandstone and Carbonate Reservoirs*. Gulf Professional Publishing.
- Austad, T. (2012). Water Based EOR in Carbonates and Sandstones: New Chemical Understanding of EOR-Potential Using "Smart Water". *Elsevier*, 49.
- Austad, T., & RezaeiDoust, A. (2010). Chemical Mechanism of Low Salinity Water Flooding inSanstone Reservoirs. *SPE 129767*, 17.
- BP Group. (Edición 2019). *BP Energy Outlook*.
- Chakravarty, K., Fosbøl, P., & Thomsen, K. (2015). *Brine crude Oil Interactions at the Oil-Water Interface*. Asia Pacific Enhanced Oil Recoery Conference. Society Petroleum Engineers 2015: SPE.
- CMG STARS. (s.f.). User´s Guide 2016.
- Craig, F. J. (1993). The Reservoir Engineering Aspects of Waterflooding. SPE AIME. ECLIPSE Reservoir Simulation Software. (version 2013). Technical Description. 2013. Schlumberger.
- Gachuz, H. (2017). Dissolution of Rock During Smart Water Injection in Heavy Oil. *SPE*, 14.
- Gachuz, H., & Sohrabi, M. (2014). Smart Water Injection for Heavy Oil Recovery fran Naturally Fractured Reservoirs. *SPE 17110*, 30.
- Gachuz, H., & Sohrabi, M. (2014). Smart Water Injection for Heavy Oil Recovery from Naturally Fractured Reservoirs. *SPE 171120*, 19.
- Gachuz, H., Sohrabi, M., & Benavente, D. (2016). Natural Generation of Acidic Water as a Cause of Dissolution of the Rock During Smart Water Injection in Heavy Oil Carbonate Reservoirs. *SPE 181167*, 30.
- Jafar, S., Austad, T., & Strand, S. (2010). "Smart Water" as a Wettability Modifier in Chalk: The Effect of Salinity and Ionic Composition. *Energy&Fuels*, 2514-2519.

Jerauld, G. (2006). Modelling Low-Salinity Waterflooding. *SPE 102239*, 13.

Korrani, A. K., & Sepehroori, K. (2013). A Novel Mechanistic Approach for Modeling Low Salinity Water Injection. *SPE 166523, SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Louisiana, USA*.

Korrani, A., & Pope, G. (2015). *Low Salinity Surfactant Flooding - A Multimechanistic Enhance Oil Recovery Method*. SPE International Symposium on Oilfield Chemistry.

Korrani, A., Jerauld, G., & Sepehroori, K. (2014). Coupled Geochemical Based Modeling of Low Salinity Waterflooding. *SPE 166523, SPE Annual Technical Conference and Exhibition*. Louisiana, USA.

Lager, A., Webb, K., & Black, C. (2007). . Impact of Brine Chemistry on Oil Recovery. *14th European Symposium on IOR, Cairo, Egypt*.

Lager, A., Webb, K., Collins, I., & Richmond, D. (2008). LoSal Enhanced Oil Recovery: Evidence of Enhanced Oil Recovery at the Reservoir Scale. *SPE 113976*, 12.

Madsen, L., & Lind, I. (February, 1998). *Adsorption of Carboxylic Acids on Reservoir Minerals From Organic and Aqueous Phase*. SPE, Reservoir Evaluation & engineering.

Mamanov, A., & Puntervold, T. (2017). *EOR by Smart Water Flooding in Sandstone Reservoirs - Effect of Sandstone Mineralogy on Initial Wetting and Oil Recovery*. SPE Russian Petroleum Technology Conference, 16-18 October, Moscow, Russia: SPE-187839-MS.

McGuire, P., Chatham, J., Paskvan, F., & Sommer, D. (2005). Low Salinity Oil Recovery: An Exciting New EOR Opportunity for Alaska's North Slope. *SPE 93903*, 15.

Morales Gil, C. A. (1999). *Los Esquemas De Explotación De Los Yacimientos De Hidrocarburos; Sus Alcances, Limitaciones y Complementariedad En La Generación De Valor Economico*. Academia de Ingeniería.

Nasralla, R., & Nasr-EI-Din. (2011a). Efficiency of Oil Recovery by Low Salinity Water Flooding in Sandstone Reservoir. *SPE 144602*, 16.

Nasralla, R., Bataweei, M., & Nasr-EI-Din, H. (2013). Investigation of Wettability Alteration and Oil Recovery Improvement by Low Salinity Water in sanstone Rock. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 30.

Parkhurst, D., & Appelo, C. (2013). Description of Input and Examples for PHREEQC Version 3. *A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations. Chapter 43 of Section A Groundwater, Book 6 Modeling Techniques*.

Pemex. (2019). *Plan de Negocios de Petroleos Mexicanos y sus empresas productivas subsidiarias 2019-2023*.

Pemex. (2019). *Reservas de Hidrocarburos al 1 de Enero de 2019*.

RezeiDoust, A., Puntervold, T., & Austad, T. (2010). A Discussion of the Low Salinity EOR Potential for a North Sea Sanstones Field. *SPE 134459*, 12.

- RezaeiDoust, A., Puntervoid, T., & Austad, T. (2009). Smart Water as Wettability in Carbonate and Sandstone: A Discussion of Similarities/Differences in the Chemical Mechanism. *Energy & Fuels*, 4479-4485.
- Romanuka, J., Hofman, J., & Austad, T. (2012). Low Salinity EOR in Carbonates. *SPE 153869*, 30.
- Sanchez-Rodriguez, J., Gachuz, H., & Sohrabi, M. (2015). Application of Low Salinity Water Injection in Heavy Oil Carbonate Reservoirs. *SPE 174391*, 16.
- Sheng, J. (2014). Critical Review of Low-Salinity Waterflooding. *Elsevier, Journal of Petroleum Science and Engineering*, 216-224.
- Speight, J. (1999). *The chemistry and technology of petroleum*. New York: Third Edition, Marcel Dekker.
- Speight, J. (2002). *Handbook of Petroleum Products Analysis*. John Wiley & Sons.
- Tang, G., & Morrow, N. (1997). Salinity Temperature, Oil Composition and Oil Recovery by Waterflooding. *SPE 36680*, 8.
- Tang, G.-Q., & Morrow, N. (1999). Influence of brine composition and fines migration on crude oil/brine/rock interactions and oil recovery. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 99-111.
- UTCHEM. (2000). 9.0 Technical Documentation. University of Texas at Austin, Vol 2.
- UTCHEM Technical Documentation 9. (2000). The University Texas at Austin.
- Yousef, A. A., Al-Saleh, S. H., Al-Kaabi, A., & Al-Jawfi, M. S. (2011). Laboratory Investigation of the Impact of Injection-Water Salinity and Ionic Content on Oil Recovery From Carbonate Reservoirs. *SPE-137634*, 16.
- Yousef, A. A., Al-Saleh, S. H., Al-Kaabi, A., & Al-Jawfi, M. S. (2012b). The Impact of the Injection Water Chemistry on Oil Recovery from Carbonate Reservoirs. *SPE-154077*, 14.
- Zhang, Y., & Morrow, N. (2006). Comparison of Secondary and Tertiary Recovery With Change in Injection Brine Composition for Crude Oil/Sandstone Combinations. *SPE 99757*, 14.