

### UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE POSGRADO EN INGENIERÍA MAESTRÍA EN IGENIERÍA EN EXPLORACIÓN Y EXPLOTACIÓN DE RECURSOS NATURALES - YACIMIENTOS

#### MODELO TRIDIMENSIONAL DE FLUJO PARA LA INYECCIÓN DE AGUA DE SALINIDAD BAJA ACOPLADO AL TRANSPORTE REACTIVO

 $\mathsf{T} \to \mathsf{S} \to \mathsf{S}$ 

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERÍA

P R E S E N T A : LUIS ANTONIO GONZÁLEZ MÉNDEZ

TUTOR: MI. HÉCTOR HERNÁNDEZ GARCÍA CONSULTOR TÉCNICO INDEPENDIENTE COTUTOR: DR. FERNANDO SAMANIEGO VERDUZCO FACULTAD DE INGENIERÍA, UNAM

CIUDAD UNIVERSITARIA, CIUDAD DE MÉXICO, MARZO 2021



Universidad Nacional Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

#### DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis 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:	Dr. Bashbush Bauza José Luis
Secretario:	Dr. Rodríguez De La Garza Fernando
1er. Vocal:	Dr. Samaniego Verduzco Fernando
2do. Vocal:	M. I. León García Alfredo
3er. Vocal:	Dr. Díaz Viera Martín A.

Lugar donde se realizó la tesis: Ciudad Universitaria, CDMX.

TUTOR DE TESIS:

MI. Héctor Hernández García

FIRMA

COTUTOR DE TESIS:

Dr. Samaniego Verduzco Fernando

FIRMA

## Agradecimientos

Agradezco de todo corazón a mi familia, que siempre han sido mi mejor apoyo en las adversidades. A mi madre por su amor y comprensión, a mis hermanos, Ana e Issac, a mi compañera de aventuras, Elizabeth, gracias por los apoyos brindados y los por los ánimos de seguir adelante y de esforzarme, siempre estarán en mi alma y corazón.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, mi alma mater desde mis inicios como profesionista, por la oportunidad que me brindo su programa de posgrado, y a todos los maestros que contribuyeron con mi formación, una educación de alta calidad.

A mi tutor el MI. Héctor Hernández García, maestro y amigo, siempre me motivo y creyó en mí, gracias por tantas lecciones y enseñanzas.

A mi tutor el Dr. Fernando Samaniego Verduzco, por ser mi maestro y tutor, dedicarme tiempo y compartirme sus ideas y conocimientos.

Estoy agradecido con el consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por el recurso económico proporcionado durante el periodo de estudios.

A mis amigos, Ariana, Yalil, Diego y Pedro, por el gran apoyo recibido y tantas anécdotas que siempre quedaran en mi mente, gracias por todo.

Agradezco a mi grupo de sinodales el tiempo requerido para la revisión de esta tesis, mejorándola con sus observaciones y comentarios.

Ι

### Resumen

En la literatura se ha reportado un potencial incremento en el factor de recuperación del petróleo (*FR*) en experimentos de núcleos al inyectar agua de salinidad baja (IASB). Algunas compañías resaltan la premisa de que esto es a un costo relativamente bajo, y fácil de implementar. En este documento se evalúan y examinan los factores que intervienen en la IASB en yacimientos de arenas para poder ser implementados en un simulador de flujo multifásico tridimensional. El modelo matemático propuesto describe el cambio en las funciones de flujo en función de los mecanismos químicos que ocurren durante el trasporte reactivo, como la disolución y precipitación de minerales y el intercambio iónico en la superficie porosa. El trabajo está dividido en los siguientes capítulos:

CAPÍTULO I: En este capítulo se establecen los conceptos fundamentales que afectan en el proceso de desplazamiento del petróleo por agua en el medio poroso. De modo que se tenga las bases teóricas para entender los efectos y fenómenos que se abordan en esta investigación.

CAPÍTULO II: Se revisan documentos de investigación publicados sobre el tema, tanto en laboratorio como en campo. Se plantea una visión general de la técnica y la tendencia en los trabajos de investigación de algunas compañías. Es aquí donde, después de una revisión literaria se propone y se describe una lista de mecanismos sugeridos, el cual será implementado más adelante en el modelo geoquímico.

CAPÍTULO III: Se revisa el enfoque numérico y la estrategia de acoplamiento para posteriormente implementarlos en el modelo de flujo y el geoquímico. En el modelo geoquímico se describen eventos como la disolución y precipitación de minerales en la superficie porosa, así como el intercambio iónico entre fases y la expansión de la capa eléctrica doble sobre la superficie porosa cuando se inyecta una salmuera con composición diferente como lo que ocurre durante la IASB.

CAPÍTULO IV: En este capítulo se describen los simuladores implementados, métodos de solución y los pasos computaciones que llevaron al acoplamiento del modelo de flujo con el geoquímico.

CAPÍTULO V: Posteriormente de que se desarrolló el simulador se evalúa el modelo de flujo y el geoquímico por separado para validad su correcto funcionamiento, para esto son comparados los resultados del modelo de flujo con un simulador de uso comercial, en un problema de un yacimiento de petróleo negro tridimensional multifásico en una malla cartesiana. El modelo geoquímico se evalúa con los resultados del trabajo publicado por Dang (2013), en donde reporta la evolución en el afluente entre el  $Ca^{+2}$  y  $Na^+$  simulados en GEM y PHREEQC. Para finalizar en este capítulo se realiza la simulación completa de los dos modelos acoplados en un caso sintético, usando datos de salmueras inyectadas y de formación en los trabajos experimentos de Ligthelm (2009). En los resultados de esta simulación se muestra el comportamiento de los fluidos en el yacimiento durante la IASB, con y sin modelo de salinidad baja. Finalmente se muestra la gráfica comparativa *FR* obtenido.

### Abstract

In the literature, a potential increase in the oil recovery factor (FR) has been reported in core experiments when injecting low salinity water (IASB). Some companies emphasize the premise that this is relatively low cost, and easy to implement. This document evaluates and examines the factors involved in the IASB in sandstones reservoirs to be able to be implemented in a three-dimensional multiphase flow simulator. The proposed mathematical model describes the change in functions of flow as function of the chemical mechanisms that occur during reactive transport, such as the dissolution and precipitation of minerals and ion exchange on the porous surface. The work is divided into the following chapters:

CHAPTER I: This chapter establishes the fundamental concepts that affect the process of displacement of oil by water in the porous medium. So that to have the theoretical bases to understand the effects and phenomena.

CHAPTER II: Research documents published on the subject are reviewed, both in the laboratory and in the field. An overview of the technique and the trend in the research work of some companies is presented. It is here that, after a literary review, a list of suggested mechanisms is proposed and described, which will be implemented later in the geochemical model.

CHAPTER III: The numerical approach and the coupling strategy are reviewed to later implement them in the flow and geochemical models. In the geochemical model, events such as the dissolution and precipitation of minerals on the porous surface are described, as well as the ion exchange between phases and the expansion of the double electrical layer on the porous surface when a brine with a different composition is injected as what happens during the IASB.

CHAPTER IV: This chapter describes the implemented simulators, solution methods and the computational steps that led to the coupling of the flow model with the geochemical model.

CHAPTER V: After the simulator was developed, the flow model and the geochemical model is evaluated separately to validate its correct operation, for this the results of the flow model are compared with a simulator for commercial use, in a reservoir problem threedimensional multiphase black oil in a cartesian mesh. The geochemical model is evaluated with the results of the work published by Dang (2013), where it reports the evolution in the affluent between the  $Ca^{+2}$  and  $Na^{+}$  simulated in GEM and PHREEQC. To end this chapter, the complete simulation of the two coupled models is running in a synthetic case, using data from injected brines in the experimental works of Ligthelm (2009). The results of this simulation show the behavior of the fluids in the reservoir during the IASB, with and without a low salinity model. Finally, the comparative FR graph obtained is shown.

# Índice

Resumen	
Lista de Figu	ırasIX
Lista de Tab	lasXI
Justificación	XII
Objetivos	XIII
Introducción	XIV
1. Capítu	lo I Conceptos Generales del Desplazamiento del Petróleo por Agua1
1.1 Rec	uperación Mejorada1
1.2 Desp	plazamiento de Petróleo por Agua1
1.3 Fact	ores que Influyen en el Desplazamiento de Petróleo por Agua2
1.3.1	Tensión Superficial y Tensión Interfacial2
1.3.2	Presión Capilar
1.3.3	Imbibición y Drene
1.3.4	Permeabilidad y Permeabilidades Relativas
1.3.5	Mojabilidad
1.3.6	Clasificación de la Mojabilidad9
1.3.7	Técnicas de Medición para la Mojabilidad12
1.3.8	Efecto de la Mojabilidad en la Presión Capilar14
1.3.9	Efecto de la Mojabilidad en la Permeabilidad Relativa16
1.3.10	Mojabilidad en Carbonatos18
1.3.11	Mojabilidad en Arenas19

2.	Ca	apítu	ılo II Revisión Bibliográfica	21
2.	1	Visi	ión General de la IASB	21
2.	2	Aná	ilisis de los Trabajos realizados en Laboratorio	27
2.	3	IAS	B en Arenas	32
2.	4	Con	ndiciones para Efectos de la IASB en Arenas	33
2.	5	Mec	canismos Sugeridos en la IASB en Arenas	34
	2.5.	1	Expansión de la Capa Eléctrica Doble	34
	2.5.	2	Intercambio Iónico.	37
	2.5.	3	Migración de Finos	40
	2.5.	4	Efecto en el pH	41
3.	Ca	apítu	ulo III Modelado de la IASB en Yacimientos de Arenas	14
3.	1	Enf	oques Numéricos	14
3.	2	Estr	rategias de Acoplamiento	46
	3.2.	1	Completamente Acoplado	46
	3.2.	2	Parcialmente Acoplado Iterativo	46
	3.2.	3	Parcialmente Acoplado Explícito	47
3.	3	Aco	plamiento Utilizado	47
3.	4	Moo	delado del Efecto de la IASB en las Propiedades de Flujo	48
3.	5	Moo	delo Geoquímico Propuesto	54
	3.5.	1	Reacciones Acuosas	54
	3.5.	2	Reacciones de Intercambio Iónico	57

-	3.5.3	Reacciones de Disolución y Precipitación de Minerales59
4.	Cap	pítulo IV Pasos Computacionales MRST-MATLAB-PHREEQC62
4.1	Ē	Descripción de MATLAB62
4.2	2 E	Descripción de PHREEQC63
4.3	6 E	Descripción MRST64
4.4	l A	Acoplando MRST y PHREEQC con MATLAB66
4.5	5 Iı	mplementación del Modelo Geoquímico68
4.6	6 F	Sunción Salinidad Baja70
5.	Cap	pítulo V Simulación Numérica de la IASB72
5.1	V	/erificación del Modelo de Flujo72
	5.1.1	Descripción del Caso Base del Modelo de Flujo, CBMF73
	5.1.2	Comparación del CBMF77
5.2	2 \	/erificación del Modelo Geoquímico82
5.3	s s	imulación de la IASB85
	5.3.1	Resultados91
6.	Cap	pítulo VI Conclusiones y Recomendaciones
7.	No	menclatura102
8.	Apo	éndices
9.	Bib	liografía115

## Lista de Figuras

<b>Figura 1.1.</b> Curvas tipicas de presión capilar4
<b>Figura 1.2.</b> Descripción de imbibición (a) y drene (b)6
Figura 1.3. Comportamiento típico de las curvas de permeabilidades relativas para un sistema agua-petróleo
(a) y para el sistema gas-petróleo (b)8
<b>Figura 1.4.</b> Tipos de mojabilidad, (a) mojado por agua, (b) mojado por petróleo, (c) mojabilidad mixta.
(Abdallah, 2007)
Figura 1.5. Presión capilar y permeabilidad relativa para dos diferentes condiciones de mojabilidad. (a)
mojabilidad por agua. (b) Mojabilidad mixta. Modificación de (Abdallah, 2007)
Figura 2.1. Número de artículos publicados referente a la IASB. Búsqueda realizada en OnePetro (a febrero del
2021)
Figura 2.2 Liberación del petróleo a medida que se inyecta la salmuera de salinidad baja (Frontiers, 2009) 30
Figura 2.3. Esquema de la capa eléctrica doble que ocurre en un grano de arena con su superficie cargada
negativamente (Nasralla et al., 2014)
Figura 2.4. Diferentes mecanismos de adsorción de petróleo en la superficie de la arcilla, modificación de Lager
(2006) 20
(2000)
Figura 2.5. La migración de finos y su impacto en la movilización de petróleo residual durante la IASB. (a)
<b>Figura 2.5.</b> La migración de finos y su impacto en la movilización de petróleo residual durante la IASB. (a) Retención del petróleo antes de la IASB. (b) Movilización parcial del petróleo después de la IASB (Tang y
Figura 2.5. La migración de finos y su impacto en la movilización de petróleo residual durante la IASB. (a) Retención del petróleo antes de la IASB. (b) Movilización parcial del petróleo después de la IASB (Tang y Morrow, 1999)
Figura 2.5. La migración de finos y su impacto en la movilización de petróleo residual durante la IASB. (a) Retención del petróleo antes de la IASB. (b) Movilización parcial del petróleo después de la IASB (Tang y Morrow, 1999)41 Figura 3.1. Curvas de permeabilidades relativas en los estados de mojabilidad de punto final utilizados en el
Figura 2.5. La migración de finos y su impacto en la movilización de petróleo residual durante la IASB. (a) Retención del petróleo antes de la IASB. (b) Movilización parcial del petróleo después de la IASB (Tang y Morrow, 1999)
<ul> <li>Figura 2.5. La migración de finos y su impacto en la movilización de petróleo residual durante la IASB. (a)</li> <li>Retención del petróleo antes de la IASB. (b) Movilización parcial del petróleo después de la IASB (Tang y</li> <li>Morrow, 1999).</li> <li>41</li> <li>Figura 3.1. Curvas de permeabilidades relativas en los estados de mojabilidad de punto final utilizados en el</li> <li>simulador.</li> <li>50</li> <li>Figura 3.2. Permeabilidades relativas en los estados de mojabilidad de punto final utilizados en los</li> </ul>
Figura 2.5. La migración de finos y su impacto en la movilización de petróleo residual durante la IASB. (a) Retención del petróleo antes de la IASB. (b) Movilización parcial del petróleo después de la IASB (Tang y Morrow, 1999)
<ul> <li>Figura 2.5. La migración de finos y su impacto en la movilización de petróleo residual durante la IASB. (a)</li> <li>Retención del petróleo antes de la IASB. (b) Movilización parcial del petróleo después de la IASB (Tang y</li> <li>Morrow, 1999).</li> <li>41</li> <li>Figura 3.1. Curvas de permeabilidades relativas en los estados de mojabilidad de punto final utilizados en el</li> <li>simulador.</li> <li>50</li> <li>Figura 3.2. Permeabilidades relativas en los estados de mojabilidad de punto final utilizados en los</li> <li>experimentos de desplazamiento en núcleos por Fathi et al. (2010) (A), y Yousef et al. (2011) (B).</li> <li>Figura 3.3.3. Esquema de la imbibición. Pcwo para salmueras en un estado mojado por agua (ww) y mojado</li> </ul>
<ul> <li>Figura 2.5. La migración de finos y su impacto en la movilización de petróleo residual durante la IASB. (a)</li> <li>Retención del petróleo antes de la IASB. (b) Movilización parcial del petróleo después de la IASB (Tang y</li> <li>Morrow, 1999)</li></ul>
Figura 2.5. La migración de finos y su impacto en la movilización de petróleo residual durante la IASB. (a)         Retención del petróleo antes de la IASB. (b) Movilización parcial del petróleo después de la IASB (Tang y         Morrow, 1999).       41         Figura 3.1. Curvas de permeabilidades relativas en los estados de mojabilidad de punto final utilizados en el         simulador.       50         Figura 3.2. Permeabilidades relativas en los estados de mojabilidad de punto final utilizados en los         experimentos de desplazamiento en núcleos por Fathi et al. (2010) (A), y Yousef et al. (2011) (B).       51         Figura 3.3. Esquema de la imbibición. Pcwo para salmueras en un estado mojado por agua (ww) y mojado       52         Figura 4.1. Descripción general de la conformación del simulador utilizando herramientas de MRST.       69

Figura 5.1. Mallado, distribución de pozos y permeabilidades del caso base (CBMF)
Figura 5.2. Gráfica de las propiedades de los fluidos del caso base76
Figura 5.3. Gráficas de las propiedades de los fluidos y de la formación del caso base
Figura 5.4 Comparación de los resultados obtenidos en la simulación base de MRST-PHEERQC y Eclipse 77
Figura 5.5 Resultados de los dos simuladores para el FR
Figura 5.6 Comparación de la saturación de agua para los dos simuladores, MRST-PHREEQC y ECLIPSE en el
CBMF
<b>Figura 5.7</b> Comparación de los resultados en el comportamiento del $Ca + 2$ y $Na + con el modelo Dang (2013)$
y los obtenidos en este ajuste
Figura 5.8 Curvas de las permeabilidades relativas usadas en el modelo
Figura 5.9 Curvas de presión capilar usadas en el modelo87
Figura 5.10 Gráficas de resultados con IASB (caso 1) y sin IASB (caso 4)92
Figura 5.11 Gráfica del comportamiento de los iones durante la simulación en la celda inyectora para el caso 1
(Con IASB)
Figura 5.12 Gráfica del comportamiento de la fuerza iónica total para el caso 1, 2 y 3
Figura 5.13 Gráfica del FR del petróleo, caso 1 (con IASB), caso 2 (120,000 de NaCl, caso 3 (240,000 TSD de
NaCl) y caso 4 (sin IASB)
Figura 5.14 Resultados de la simulación para la saturación de agua en los casos Con y Sin IASB97

## Lista de Tablas

Tabla 2.1	Aportes principales por autor sobre la IASB25
Tabla 3.1	Ejemplo de reacciones acuosas usados en el modelo de Kazemi (2016)
Tabla 3.2	Ejemplo del archivo de entrada en PHREEQC para la convención Gaines-Thomas
Tabla 3.3	Conjunto de reacciones de intercambio y sus constantes de equilibrio utilizadas en el modelo de
Kazemi (2	016)
Tabla 3.4	Conjunto de reacciones de la fase sólida utilizadas en el simulador y sus constantes de equilibrio del
modelo de	e Kazemi (2016)
Tabla 4.1	Métodos de solución disponibles en MRST65
Tabla 4.2.	Métodos de entrada para el módulo Iphreeqc67
Tabla 5.1.	Características y Propiedades Básicas de la Malla en el Caso Base
Tabla 5.2.	Propiedades básicas del yacimiento del caso base usado por Dang (2013)
Tabla 5.3.	Composición usada por Dang (2013) en su caso base
Tabla 5.4.	Características del yacimiento para la simulación85
Tabla 5.5.	Composiciones de las salmueras usadas en la simulación
Tabla 5.6.	Conjunto de reacciones acuosas utilizadas en la simulación
Tabla 5.7.	Conjunto de reacciones de la fase sólida utilizadas en la simulación90
Tabla 5.8.	Conjunto de reacciones de intercambio utilizadas en la simulación

## Justificación

El propósito de este trabajo es presentar una extensión de los simuladores numéricos de yacimientos de petróleo para poder predecir el comportamiento dinámico del yacimiento y comprender los mecanismos involucrados en la Inyección de Agua de Salinidad Baja (IASB).

El trabajo se origina a partir de la necesidad de desarrollar una herramienta de fácil uso y aplicación, que permita predecir el comportamiento del yacimiento al cambiar la composición del agua inyectada, y evaluar el potencial incremental en la recuperación de petróleo usando la técnica de IASB.

El trabajo se desarrolló en el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP), a recomendación de la GERENCIA DE SOLUCIONES EN EXPLOTACIÓN, a cargo del M. en I. Héctor Hernández García.

## Objetivos

- Revisar en la literatura los trabajos realizados en laboratorio sobre la IASB para comprender los mecanismos y la interacción petróleo-salmuera-roca.
- Evaluar los mecanismos que intervienen en la IASB.
- Proponer y programar un modelo tridimensional de flujo multifásico y trasporte reactivo para simular la IASB.
- Validar el simulador, y comparar los resultados del modelo propuesto con un paquete computacional comercial.
- Evaluar el potencial incremental en la recuperación de petróleo con IASB.

## Introducción

Una de las grandes necesidades mundiales en materia energética son los recursos petroleros, su demanda continúa creciendo año con año a pesar de los esfuerzos ambientalistas por implementar recursos alternos. En el 2020 debido a la epidemia tuvo una contracción la demanda del petróleo, sin embargo, la Organización de Países Exportadores de Petróleo (OPEP) prevé que la demanda del petróleo aumente en un 6.56 % en el 2021 quedando en un promedio de 95.91 mbpd. Para satisfacer esta creciente demanda las grandes compañías petroleras afrontan una gran serie de obstáculos técnicos, económicos y políticos.

Recordemos que se le llama reserva en un yacimiento únicamente a la parte potencialmente recuperable del volumen original en el sitio, no todo es recuperable, porque existen limitaciones tecnológicas por las características del yacimiento o económicas porque no todo es comercialmente rentable. Solo una fracción de este petróleo pude ser llevado a la superficie, y solo esta fracción producible o móvil es considerada como reserva. La relación entre el volumen de petróleo recuperable por agotamiento natural o algún otro proceso y el volumen original en sitio del petróleo en el yacimiento se conoce como factor de recuperación del petróleo (FR). Es posible incrementar el FR a lo largo de la vida operativa de un yacimiento basándose en unos cambios tecnológicos y económicos responsables. Las técnicas de recuperación mejorada se implementan para incrementar el FR en una relación costo beneficio, en esta estrecha relación las compañías petroleras se ven orilladas a implementar nuevos e innovadores métodos que incrementen el beneficio. Estas nuevas tecnologías incrementarán la eficiencia de las técnicas de recuperación mejorada, pero también incrementan la incertidumbre en los procesos. Por lo que es necesario recurrir a herramientas que disminuyan esa incertidumbre y así poder tomar medidas con valor agregado.

## Capítulo I Conceptos Generales del Desplazamiento del Petróleo por Agua.

#### 1.1 Recuperación Mejorada.

Los procesos de Recuperación Mejorada (RM) implican la inyección de uno o más fluidos de algún tipo en un yacimiento, ya sean químicos, miscibles, no miscibles o térmicos, etc. Los fluidos inyectados y los procesos de inyección complementan la energía natural presente en el yacimiento para desplazar el petróleo a un pozo productor. Además, los fluidos inyectados interactúan con el sistema roca/petróleo para crear condiciones favorables para la recuperación del petróleo. Estas interacciones son atribuibles a mecanismos físicos y químicos que podrían, por ejemplo, resultar en una baja tensión interfacial, reducción de la viscosidad del petróleo, modificación de la mojabilidad o en comportamiento de fase favorable, debido a la inyección de estos fluidos.

#### 1.2 Desplazamiento de Petróleo por Agua.

Durante millones de años se estableció un equilibrio químico entre el petróleo, agua de formación y la roca. La distribución del petróleo y del agua en los poros de la roca se fija a saturaciones de petróleo y agua determinadas. La distribución del petróleo y el agua en los poros está vinculada a las propiedades de mojabilidad del sistema roca fluidos, esto es el contacto entre la superficie de la roca y los fluidos. Para caracterizar el sistema se utilizan términos como preferencialmente mojado por agua, preferencialmente mojado por petróleo, y mojabilidad mixta. Estas propiedades de mojabilidad del sistema influyen fuertemente en el flujo y recuperación del fluido en el medio poroso, debido a que dictan la presión capilar (P<sub>c</sub>) y las permeabilidades relativas del petróleo ( $k_{ro}$ ), y agua ( $k_{rw}$ ).

#### 1.3 Factores que Influyen en el Desplazamiento de Petróleo por Agua

Uno de los aspectos importantes en la RM es la eficiencia de los procesos de inyección para remover el petróleo de los poros de la roca a escala microscópica. Su efecto se refleja en la saturación residual del petróleo *S*<sub>or</sub> el cual es al término de cualquier proceso. La capilaridad y las fuerzas viscosas gobiernan la movilidad de los fluidos en el medio poroso y la eficiencia del desplazamiento.

#### 1.3.1 Tensión Superficial y Tensión Interfacial

Cuando coexisten dos o más fluidos inmiscibles en los medios porosos, se produce Tensión Interfacial (TI). Si la superficie está entre dos líquidos, o entre un líquido y un sólido, se usa el término TI, mientras que el término Tensión Superficial (TS) generalmente se reserva para el caso específico en el que la superficie está entre un líquido y gas (Willhite, 1998). La TS resulta de las fuerzas de atracción entre las moléculas del mismo fluido (cohesión) que serán iguales para las moléculas en el volumen del fluido, sin embargo, en la interface entre dos fluidos diferentes, las fuerzas de equilibrio están perturbadas por fuerzas desiguales entre fluidos diferentes. Este desequilibrio atrae las moléculas en la interface hacia el interior del fluido, lo que resulta en un área superficial (Willhite 1998, Zhang 2005).

Uno de los mayores problemas en la recuperación de petróleo es sobrepasar las fuerzas de TI entre el petróleo y la roca. Las fuerzas de TI pueden generar dos escenarios, cuando se tiene una superficie porosa mojada por agua las fuerzas de TI tienden a crear burbujas de petróleo en el poro. En una superficie mojada por petróleo, si existiera el extremo, las fuerzas de TI tienden a causar que el petróleo se adhiera a la roca. Esa es la razón por que recuperar el petróleo de un yacimiento se convierte cada vez más difícil cuando la saturación de agua se incrementa y la saturación de petróleo disminuye.

#### 1.3.2 Presión Capilar

La presión capilar es una característica roca-fluido fundamental en el flujo multifásico como lo es la porosidad y la permeabilidad en flujo de una sola fase. Grahame (1947) menciona que hay dos mecanismos involucrados en el desplazamiento de petróleo por agua, cuando se tiene empuje por agua (desplazamiento de petróleo por el acuífero):

- gradiente de presión,
- gradiente de presión capilar.

El primero actúa a mayor medida que el segundo cuando los gastos son altos. Propiamente la presión capilar es una medida de tendencia, de un medio poroso para absorber un fluido mojante o repeler el no mojante.

Cuando dos fluidos inmiscibles están en contacto en un medio poroso, existe una discontinuidad en la presión sobre la interface que los separa. Esta diferencia de presiones es conocida como presión capilar.

$$P_2 - P_1 = P_c$$
 , .....(1.1)

La capilaridad puede ser positiva o negativa; el signo expresa en cual fase hay menor presión. La fase con menor presión siempre será la fase que preferencialmente moja la superficie (Willhite, 1998).

Las curvas de presión capilar muestran el fenómeno de histéresis, es decir, dependen de la historia del proceso de saturación. El término drene e imbibición va en la dirección del cambio de saturación ver la **Figura 1.1**: el primero se refiere al proceso que origina disminución de saturación de la fase mojante (curva 1) y para el proceso de imbibición espontanea o de imbibición forzada se refiere a un incremento de la saturación de la fase mojante (curva 2 y 3).



Figura 1.1. Curvas típicas de presión capilar.

En la **Figura 1.1** el punto A es la presión de desplazamiento; presión mínima requerida para que el fluido no mojante penetre en los poros más grandes. La Imbibición parte de la saturación

critica de la fase no mojante (punto B), durante este proceso la saturación de la fase mojante aumenta y la fase no mojante disminuye, en la práctica, la fase mojante es el agua y la fase no mojante es el petróleo. El punto D representa la máxima saturación de la fase no mojante. La curva que comprende entre los puntos B - C representa la curva de imbibición espontánea y la curva comprendida entre los puntos C - D representa la curva de imbibición forzada.

#### 1.3.3 Imbibición y Drene

La recuperación de petróleo por inyección de agua por lo general se produce por el proceso de imbibición espontánea solo si el sistema es mojado por agua, la imbibición puede ser definida como la toma espontanea de un fluido por un medio poroso (Donaldson T.F., 1989). Un ejemplo común es el de un ladrillo seco superpuesto sobre agua, este absorbe el agua desde la base y expulsa aire. En el caso de la roca de un yacimiento (preferencialmente mojado por agua) absorbe agua y expulsa petróleo.

En el proceso de imbibición, donde el petróleo migrará como la fase no mojante, si fuese el caso, existe un aumento en la saturación de agua (fase mojante). El contrario al fenómeno de imbibición es el drene. El drene se define como el proceso de forzar una fase no mojante dentro de una roca porosa, lo que resulta en una disminución de la saturación de la fase mojante. En otras palabras, ocurre drene cuando la saturación de la fase mojante decrece, e imbibición; cuando la saturación de la fase mojante incrementa. Donaldson (1989) describe el proceso de drene; cuando hay desplazamiento de agua por petróleo, e imbibición cuando hay desplazamiento de petróleo por agua, claramente en referencia a un sistema preferentemente mojado por agua. La **Figura 1.2** describe (a) la imbibición, cuando la fase mojante incrementa y (b) cuando la fase mojante decrementa ocurre el drene.



Figura 1.2. Descripción de imbibición (a) y drene (b).

La imbibición es el resultado de los efectos de la presión capilar, que en última instancia crea una energía superficial con una tendencia a absorber los líquidos que entran en contacto con las superficies de los poros.

La imbibición es importante en un yacimiento que produce por mecanismos de empuje por agua, porque puede favorecer u obstruir el movimiento del agua, afectando el barrido microscópico. La imbibición espontánea se refiere al proceso de absorción sin existencia de presión que haga penetrar la fase en la roca por empuje.

Al final del fenómeno de drene una cantidad de fluido mojante permanece en el espacio poroso, incluso a altos valores de presión capilar, al valor de saturación de la fase mojante en este punto se conoce como saturación irreductible de fluido mojante. Por otro lado, en la imbibición cuando se alcanza el valor de la presión capilar igual a cero, una cierta cantidad del fluido no mojante permanece en el espacio poroso. En este punto la saturación del fluido no mojante recibe el nombre de saturación residual.

6

#### **1.3.4** Permeabilidad y Permeabilidades Relativas.

El concepto de permeabilidad establece el flujo de una sola fase en un medio poroso, mientras que para el flujo simultáneo de dos fases o más se desarrolló el concepto de permeabilidades efectivas.

Las mediciones de rutina de permeabilidad se realizan con un solo fluido, que llena el espacio de los poros de los núcleos. Esto es raro en el yacimiento, excepto en las zonas saturadas de agua. En general, dos o tres fases están presentes. Aquí la permeabilidad a cualesquiera de los fluidos es menor que la que se presenta para el flujo de un fluido, ya que ocupa sólo una parte del espacio de los poros y también puede verse afectada por la interacción con otras fases. Las suposiciones usuales para estimar las permeabilidades relativas de tres fases son:

$$k_{ro} = k_{ro}(s_w, s_g)$$
 , .....(1.4)

La permeabilidad relativa al agua se obtiene de un experimento de flujo agua-petróleo y la permeabilidad relativa al gas se obtiene de un experimento de flujo gas-petróleo, a condiciones de saturación de agua congénita. Existe una saturación de agua critica, a partir de esa saturación el agua comienza a moverse, cuando las saturaciones de agua son altas la roca permite el movimiento del petróleo hasta el punto de saturación de petróleo residual al agua, ver la **Figura 1.3**. Algo similar ocurre en las curvas de permeabilidades relativas para el sistema gas-petróleo,

pero en este caso hay que contemplar la saturación de agua irreductible y la saturación residual del petróleo al gas.



Figura 1.3. Comportamiento típico de las curvas de permeabilidades relativas para un sistema aguapetróleo (a) y para el sistema gas-petróleo (b).

#### 1.3.5 Mojabilidad.

La mojabilidad es un efecto dominante en la distribución microscópica de fases, el cual causa cambios drásticos en los mecanismos de desplazamiento (Donaldson, 1989). El concepto de mojabilidad se usa comúnmente en la ingeniería de yacimientos para describir la preferencia de la roca del yacimiento a estar en contacto con el petróleo o el agua, o ambos, en otras palabras, es la tendencia de un fluido a extenderse o adherirse a una superficie sólida en presencia de otros fluidos inmiscibles. En esta sección se hará mención notable de esta propiedad y su influencia con las permeabilidades relativas y a lo largo del trabajo se profundizará en el tema, ya que numerosos trabajos en la literatura (Austad, 2010; Nasralla, 2011; Fjelde, 2010), por mencionar algunos, coinciden que durante la IASB lo que ocurre es una alteración en la mojabilidad de la roca.

La distribución de los fluidos en un medio poroso no solo está controlada por las fuerzas interfaciales entre los fluidos, sino también por las fuerzas interfaciales entre los fluidos y la superficie de la roca, la cual se define como la tendencia de un fluido a adherirse a la superficie de un sólido en presencia de otros fluidos inmiscibles. Cuando dos fases inmiscibles se ponen en contacto con la superficie de la roca, generalmente una fase tiende a adherirse más a hacia la superficie de la roca que la otra. A la fase que es fuertemente atraída a la superficie se le denomina fase mojante y la otra fase no mojante.

La mojabilidad de un sistema de roca-fluidos se puede alterar de varias maneras: por ejemplo; el cambio de composición del petróleo, el cambio de la composición del agua, el cambio de la temperatura, o cambiando la temperatura de desplazamiento. La saturación de agua inicial tiene un efecto dominante en los estados de mojabilidad inducidos por adsorción, porque la distribución de agua determina qué partes de la superficie de la roca contacta el petróleo. La composición del petróleo es crucial para la alteración de la mojabilidad, porque los componentes polares presentes en el petróleo, especialmente en las fracciones de asfáltenos y resinas en petróleos pesados, son aquellos que representan actividad superficial y la influencia mojante.

#### 1.3.6 Clasificación de la Mojabilidad

La mojabilidad del sistema roca fluidos puede variar desde fuertemente mojada por agua a mojada por petróleo, aunque la mayoría de los yacimientos se consideran con mojabilidad mixta (Abdallah, 2007). Cuando la roca no tiene una preferencia fuerte por el petróleo o el agua, se dice que el sistema tiene mojabilidad neutral (o intermedia). Además de la mojabilidad fuerte y neutra, existen dos tipos diferentes de mojabilidad, como la mojabilidad fraccional y la mojabilidad mixta (Anderson, 1987). En el caso de la mojabilidad por agua **Figura 1.4** (a) el petróleo permanece en el centro de los poros. En el caso (c) sucede, al contrario. Para el caso de mojabilidad mixta el petróleo ha desplazado al agua de algunas superficies, pero aún permanece en los centros de los poros, caso (b).



Figura 1.4. Tipos de mojabilidad, (a) mojado por agua, (b) mojado por petróleo, (c) mojabilidad mixta. (Abdallah, 2007).

Continuando con la idea de que en una mojabilidad mixta las superficies de los poros están mojadas por agua y otros mojados por petróleo. Pero además de la historia de esta saturación puede existir una mojabilidad basada en la mineralogía. El pH por ejemplo y las condiciones de concentración para que exista una película de agua estable son diferentes para las superficies de cuarzo, dolomía y calcita, que las arcillas y otros compuestos dentro del espacio poroso. De este modo el poro con diferentes granos puede tener preferencias específicas de mojabilidad.

Con base en el cambio de mojabilidad la **Figura 1.5** muestra las curvas de permeabilidades y de presiones capilares, en guiones cuando se incrementa la saturación de agua, en líneas

continuas cuando se incrementa la saturación de petróleo. En la situación cuando es tendiente a ser mojado por agua las curvas de Pc se mantienen o tienden a ser mayormente positivas, mientras que para un estado de mojabilidad mixta la curva de Pc posee mayores proporciones entre los signos (+ y -), lo que implica que existe una proporción mayor entre la absorción de petróleo y agua en las superficies de los poros. En cuanto a las permeabilidades relativas lo valores de  $k_{ro}$  son más altos en el caso de mojabilidad por agua a saturaciones bajas de agua que en el caso de mojabilidad mixta. El valor de  $k_{rw}$  para el caso de mojabilidad por agua, es más bajo en comparación cuando se tiene mojabilidad mixta, porque el petróleo ocupa preferentemente los poros más grandes.



Figura 1.5. Presión capilar y permeabilidad relativa para dos diferentes condiciones de mojabilidad. (a) mojabilidad por agua. (b) Mojabilidad mixta. Modificación de (Abdallah, 2007).

#### 1.3.7 Técnicas de Medición para la Mojabilidad

Se han propuesto muchos métodos diferentes para medir la mojabilidad de un sistema de roca/fluido; quizás el más aceptado universalmente es la medición del ángulo de contacto, pero su aplicación en el sistema del yacimiento es limitada, porque la medición no se realiza directamente en la superficie rocosa del yacimiento, la complejidad mineralógica de las rocas en el yacimiento puede causar variación en la mojabilidad de una posición a otra a escala macroscópica (Donaldson, 1989). Las técnicas de medición incluyen métodos cuantitativos, como ángulos de contacto, imbibición y desplazamiento forzado (Amott), y el método de mojabilidad USBM. El ángulo de contacto mide la mojabilidad de una superficie específica, mientras que los métodos Amott y USBM (Oficina de Minas de EE. UU.), estiman la mojabilidad promedio de un núcleo. Se ha demostrado que los cambios en la mojabilidad de los núcleos afectan las propiedades eléctricas, presión capilar, comportamiento de inyección de agua, permeabilidad relativa, dispersión, saturación de agua irreducible y saturación de petróleo residual (Anderson, 1987).

Existen varios métodos para determinar la mojabilidad de una roca a diversos fluidos. Los principales y una descripción breve son:

- a) Observación microscópica. Esto implica la observación directa y la medición de ángulos de mojabilidad en muestras pequeñas de roca. Se usa un microscopio petrográfico o SEM, equipado con una etapa ambiental. Las mediciones son extremadamente difíciles, y los buenos datos se basan más en la suerte que en el juicio.
- b) Medidas de mojabilidad de Amott. Esta es una media macroscópica de la mojabilidad de una roca con respecto a ciertos fluidos específicos. Implica la

medición de la cantidad de fluidos absorbida de forma espontánea y forzada por una muestra de roca. Los valores de mojabilidad de Amott van desde +1 para la mojabilidad total por agua hasta -1 para la mojabilidad total por petróleo. No tiene validez como medida absoluta, pero es un estándar de la industria para comparar la mojabilidad de tapones de núcleo.

- c) Método USBM (Oficina de Minas de EE. UU.). Esta es una media macroscópica de la mojabilidad de la roca para fluidos dados. El índice de mojabilidad (W) es el logaritmo de la relación de las áreas bajo curvas de presión capilar, medidas en la centrífuga en ambas direcciones de aumento y disminución de la saturación de la fase mojante. W puede variar de -∞ (mojado por petróleo) a +∞ (mojado por agua) pero se encuentran característicamente entre -1.5 y +1.0.
- d) Resonancia magnética nuclear RMN. Mide los cambios en el tiempo de relajación longitudinal.
- e) Método de Flotación. Toman en cuenta la distribución de los granos en las interfaces agua / petróleo o aire / agua.
- f) Método de deslizamiento. Desplazamiento del fluido no mojante en un portaobjetos de vidrio.
- g) Método de permeabilidades relativas. Forma y magnitudes de las curvas  $k_{ro}$  y  $k_{rw}$ .
- h) Registros de yacimientos. Registros de resistividad antes y después de la inyección de un agente mojante inverso.

#### **1.3.8** Efecto de la Mojabilidad en la Presión Capilar

La relación presión/saturación capilar depende de la interacción de mojabilidad, estructura porosa, saturación inicial e historia de saturación. No existe una relación simple que relacione la presión capilar determinada en dos diferentes mojabilidades. Por lo tanto, las mediciones más precisas se realizan con núcleos que tienen la mojabilidad de yacimiento originario, también llamados núcleos frescos (Anderson, 1987). En un medio poroso mojado uniformemente, los efectos de geometría de poro y la superficie extremadamente áspera del medio poroso hacen que la curva de presión capilar sea insensible a la mojabilidad para ángulos de contacto pequeños (menos de 50° aproximadamente para curvas de presión capilar de drene y menos de 20° aproximadamente, para curvas de presión capilar por imbibición espontánea). Cuando el medio poroso tiene mojabilidad fraccional o mixta, tanto la cantidad como la distribución de las superficies mojadas con petróleo y mojadas con agua son importantes para determinar la curva de presión capilar, la saturación residual y el comportamiento de la imbibición. La imbibición también depende de la interacción de la mojabilidad, estructura de poro, saturación inicial y la historia de la saturación. Debido a estas interacciones, existe una amplia gama de ángulos de contacto en los que ni el petróleo ni el agua se imbiben libremente en un núcleo mojado uniforme. Por el contrario, a veces es posible que ambos fluidos sean imbibidos libremente en un núcleo con mojabilidad fraccional o mixta (Anderson, 1987).

Cuando el petróleo y el agua se colocan juntos sobre una superficie, se forma una interface curva, con un ángulo de contacto en la superficie que puede ir de  $0-180^{\circ}$ . Por convención, el ángulo de contacto ( $\theta$ ), se mide a través del agua. En general, cuando está entre  $0 - 75^{\circ}$ , el sistema se define como mojado por agua. Cuando está entre  $105 - 180^{\circ}$ , el sistema se define como mojado por agua. Cuando está entre  $105 - 180^{\circ}$ , el sistema se define como mojado por agua. Cuando del ángulo de contacto, un sistema es neutral o con mojabilidad intermedia (Anderson, 1987).

Se puede observar que cada vez que una interface de petróleo/agua es curveada, la presión aumentará abruptamente a través de la interface para equilibrar las fuerzas de tensión interfacial *(FTI)*.

Este salto de presión, que es la presión capilar, viene dado por la ecuación de Laplace:

$$P_c = p_o - p_w = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right)$$
, ....(1.5)

donde:

 $p_c$ =Presión capilar

 $\sigma$ =Fuerzas de tensión interfacial

po=Presión del petróleo

pw=Presión del agua

 $r_1$ y  $r_2$ =radios de la curvatura de la interface, medidos perpendiculares entre sí.

Por convención, la presión capilar se define como  $p_o - p_w$  Debido a esta definición, un radio de curvatura dirigido hacia el petróleo es positivo, mientras que uno dirigido hacia el agua es negativo. Dependiendo de la curvatura de la superficie, la presión capilar puede ser positiva o negativa. Cuando la interface es plana, la presión capilar es cero.

Los radios de curvatura de la interface, y por lo tanto la presión capilar, están determinados por la geometría de poro local, la mojabilidad, la saturación y el historial de saturación. Para la mayoría de los medios porosos, las ecuaciones para la curvatura interfacial son demasiado complicadas para resolver analíticamente, y la presión capilar debe determinarse experimentalmente. En estos casos, no se puede derivar una relación simple entre el ángulo de contacto y la presión capilar.

#### 1.3.9 Efecto de la Mojabilidad en la Permeabilidad Relativa

La mojabilidad de un núcleo afectará fuertemente su comportamiento de inyección de agua y su permeabilidad relativa. La mojabilidad afecta la permeabilidad relativa porque es un factor principal en el control de la ubicación, el flujo y la distribución del fluido en un medio poroso. En medios porosos mojados de manera uniforme o fraccional, la permeabilidad relativa del agua aumenta y la permeabilidad relativa del petróleo disminuye a medida que el sistema es más mojado por petróleo. En un sistema de mojabilidad mixta, las trayectorias continúas mojadas con petróleo en los poros más grandes alteran las curvas de permeabilidad relativa y permiten que la formación permita mayor inyección de agua, alcanzándose una saturación de petróleo más baja después de la inyección de varios volúmenes porosos (VP) de agua. Las mediciones de permeabilidad relativa son precisas si se realizan en el núcleo en estado original, en el que se preserva la mojabilidad del yacimiento (Anderson, 1987).

Durante una inyección de agua en un sistema mojado por agua, el agua se mueve a través del medio poroso en un frente bastante uniforme. El agua inyectada tenderá a imbibirse dentro de cualquier poro de tamaño pequeño o mediano, moviendo el petróleo a los poros grandes en los que es fácil desplazarlo. En la zona frontal, cada fluido se desplaza a través de su propia red de poros, pero con un poco de líquido mojante ubicado en cada poro adherido a la superficie de la roca. En esta zona, donde fluyen tanto el petróleo como el agua, una porción del petróleo

existe en canales continuos con algunos canales discontinuos, mientras que el resto del petróleo queda atrapado en poros discontinuos.

Los granos de una roca fuertemente mojada por petróleo están preferentemente en contacto con el petróleo, y la ubicación de los dos fluidos se invierte. El petróleo generalmente se encontrará en los poros pequeños y como una película delgada en las superficies de las rocas, mientras que el agua se ubicará en los centros de los poros más grandes. La saturación de agua intersticial parece ubicarse como gotas discretas en los centros de los espacios de poro en algunos yacimientos fuertemente mojados por petróleo. Una inyección de agua en una formación fuertemente mojada por petróleo es mucho menos eficiente que una en una roca mojada con agua (Anderson, 1986).

Comprender la mojabilidad de los sistemas en medios porosos siempre ha sido un desafío, ya que se debe a una combinación de procesos físicos y químicos que se influyen mutuamente de muchas maneras (Drummond, 2004). En las últimas décadas, muchos estudios han tenido como objetivo mejorar la comprensión de la mojabilidad y su influencia en la recuperación de petróleo. Los yacimientos más mojados por agua en general tienden a tener un desplazamiento más favorable de petróleo y, por lo tanto, una mejor recuperación en comparación con los sistemas mayormente mojados por petróleo (Buckley, J. S., Takamura, K., & Morrow, N. R., 1989; Tang, G. Q. & Morrow, N. R., 1999). Si esto ocurre o no en un yacimiento específico dependerá del sistema roca/petróleo/salmuera, lo cual se explicará más adelante.

#### 1.3.10 Mojabilidad en Carbonatos

Más del 50% de las reservas conocidas de petróleo se encuentran contenidas en los yacimientos de carbonatos (Sheng J., 2013), que se pueden dividir en rocas caliza, evaporitas, dolomita, margas (chalk) y silíceas. El agua de formación puede ser de alta salinidad, y es también rica en ion calcio  $Ca^{+2}$ . En promedio, la recuperación de petróleo de carbonatos está muy por debajo del 30% debido a la baja mojabilidad del agua, las fracturas naturales, la reducida permeabilidad y propiedades de las rocas no homogéneas. La excepción son los yacimientos en margas que tienden a ser ligeramente mojados por agua.

En condiciones de yacimiento pertinentes, la superficie del carbonato está cargada positivamente. El material carboxílico en el petróleo, según lo determinado por el número ácido (NA=mgKOH/g) es una cuantificación de los componentes ácidos carboxílicos, traducido también en un pH alto. Componentes del petróleo que contienen el grupo carboxilo, -COOH, se encuentran principalmente en la fracción pesada del petróleo, y en la fracción de resinas y asfáltenos. El enlace entre el grupo carboxílico cargado negativamente, -COO-, y los sitios cargados positivamente que se tienen en la superficie de una formación carbonatada es muy fuerte, y las moléculas grandes cubrirán la superficie carbonatada. Los ritmos de imbibición y la recuperación del petróleo disminuyen dramáticamente a medida que el número ácido del petróleo aumenta. Las propiedades químicas del material carboxílico en el petróleo también afectan a las propiedades de mojabilidad.

Los componentes básicos en el petróleo, cuantificados por el Número Base (NB=mgKOH/g), desempeñan un papel menor como parámetro mojante. Sin embargo, el aumento de un material básico mejora la mojabilidad del agua de una caliza que contiene petróleo con un NA dado. Los yacimientos carbonatados de alta temperatura tienden a ser más

mojados por agua en comparación con los yacimientos de baja temperatura. Además, que el NA y la temperatura de yacimiento no son variables independientes. El NA del petróleo tiende a disminuir a medida que la temperatura aumenta, debido al aumento de descarboxilación del material ácido. La presión puede tener un efecto sobre las propiedades humectantes sobre todo debido al impacto de la solubilidad de asfaltenos en el petróleo. A medida que la presión disminuye hacia el punto burbuja, la solubilidad de los asfaltenos en el petróleo disminuye y se puede precipitar y adsorberse sobre la roca.

La composición del agua de formación puede afectar las propiedades mojantes. El sulfato es el ion más activo en cuanto a propiedades mojantes en carbonatos. Debido a la alta concentración de  $Ca^{+2}$  en el fluido de formación, y especialmente en combinación con las altas temperaturas, la cantidad de  $SO_4^2$  presente en el agua de formación es por lo general muy baja debido a la precipitación de anhidrita,  $CaSO_4$ . La presencia de sulfato en el agua de formación aumentará la mojabilidad de agua del sistema.

#### 1.3.11 Mojabilidad en Arenas

La adsorción de componentes polares de petróleo crudo en las superficies minerales tiende a alterar la mojabilidad. Tang y Morrow (Tang, G. Q. & Morrow, N. R., 1999), plantearon que la alteración de la mojabilidad ocurre con la suposición de que los componentes polares pesados del petróleo crudo se adsorben sobre las partículas en las paredes de los poros, para proporcionar finos con mojabilidad mixta. La retención de componentes polares de petróleo crudo puede depender de la capacidad de intercambio de cationes de los minerales, la composición de la salmuera, la concentración de componentes polares de petróleo crudo en el
yacimiento y la solvencia del petróleo crudo y las condiciones del yacimiento (Jadhunandan, P.P. & Morrow, 1991; Buckley, 1998; Lager et al., 2006).

Los minerales del tipo de sílice presentes en las areniscas, están cargadas negativamente en el rango de pH correspondiente del agua de formación. Los minerales de la arcilla son los más fuertemente adsorbidos por los componentes polares del petróleo. Las arcillas son químicamente sensibles, debido a la presencia de cargas negativas permanentes, y por lo tanto las arcillas actúan como intercambiadores de cationes.

El protón  $H^+$ , es el catión más reactivo hacia la arcilla. A pesar de que la concentración de  $H^+$  es muy baja en el intervalo de pH entre 6 a 8, tiene un papel importante en las reacciones de intercambio catiónico a bajas salinidades. La adsorción de material básico y ácido sobre la arcilla es muy sensible al pH, y puede cambiar dramáticamente dentro de la gama de pH: 5 FM <8. La adsorción de ambos materiales de base y ácida del petróleo aumenta a medida que el pH se reduce a 5. La distribución de las arcillas es normalmente heterogénea, por lo que la mojabilidad puede variar a través del espacio poroso y por lo tanto la eficiencia de barrido microscópico y macroscópico se reducen.

## Capítulo II Revisión Bibliográfica

### 2.1 Visión General de la IASB.

La técnica de Inyección de Agua de Salinidad Baja (IASB) al yacimiento como método de recuperación mejorada es una de las más recientes tecnologías que han cobrado importancia desde hace un poco más de 20 años; es especialmente atractiva debido a su relativo costo bajo de implementación, con un diseño de operación simple y bajos riesgos ambientales (Cotterill, 2014), no son caros los químicos agregados, y no presenta problemas de inyección (James J. 2013). Es también conocida en la literatura como "SmartWater", "LSWI", "LowSal" por BP, "WaterFlood" por Saudi Aramco, "Designer Waterflood" por Shell, y "Advanced Ion Management (AIM)" por ExxonMobil. Consiste en ajustar y optimizar la salinidad y la composición iónica de la salmuera inyectada al sistema roca/fluidos, la cual modificará sus condiciones iniciales de mojabilidad. Incluso esta técnica es actualmente considerada una buena alternativa en la recuperación secundaria para recuperar petróleo adicional, al ser considerada desde un principio en la planeación.

A pesar de haber tomado una gran relevancia actualmente por las grandes empresas petroleras por su gran beneficio (mayor producción de petróleo) y su bajo costo de implementación (comparado con otras técnicas de recuperación mejorada), no son claros los mecanismos que intervienen en esta técnica, quizás sea esto lo que genera la guerra comercial al tratar de innovar e incluso patentar esta tecnología. A pesar de que diversos autores difieren en cuales son los principales mecanismos que intervienen, en algo sí coinciden, que los efectos que generan al cambiar la composición del fluido inyectado varían ampliamente entre yacimientos carbonatados y yacimientos arcillosos y que en el sistema roca/fluidos se modifica sus condiciones iniciales de mojabilidad. La **Figura 2.1** muestra la cantidad de artículos publicados en la biblioteca en línea OnePetro a febrero del 2021 (nótese que restan 10 meses al finalizar el 2021), la distribución de datos estas agrupados en rangos de cada 5 años; en ella se puede ver el creciente interés de las compañías y autores independientes sobre la tecnología de IASB y las principales razones del por qué tomó gran interés, .



Figura 2.1. Número de artículos publicados referente a la IASB. Búsqueda realizada en OnePetro (a febrero del 2021)

En artículos publicados por BP para el campo Endicott localizado en el norte de Alaska donde un grupo llevó a cabo una prueba de "log-inject-log" (registros de pozos que obtienen los cambios en la roca que se producen a 15 centímetros de la pared del pozo). Mediante el uso de una serie de registros de pozos, el equipo fue capaz de comparar las variaciones de saturación de petróleo residual -la cantidad de petróleo que queda en los poros de la roca del yacimiento- después de inyectar salmueras de diferentes salinidades. Esta prueba también reveló que se produce más petróleo cuando se utilizaron las salmueras de salinidad baja. Para comprender los efectos a mayor escala, en el 2003 el equipo comenzó la realización de ensayos de trazadores químicos (Webb, 2003). Con estas pruebas se puede medir la cantidad de petróleo que queda en la roca, por lo que es posible analizar el efecto de diferentes salmueras de la salinidad sobre la recuperación de petróleo hasta seis metros en el yacimiento. Revelaron que el control de la salinidad del agua inyectada podría mejorar la recuperación de petróleo en hasta un 54% (Robertson, 2007).

Se da principal mención al campo Endicott por ser un campo en arenas (objetivo del trabajo), pero, por otro lado, en carbonatos se tiene como referencia Tor, Lower, y Upper Ekofisk en el Mar del Norte. En ambos se han inyectado agua de mar durante más de 25 años, teniendo gran éxito. Los pronósticos de recuperación de petróleo para estos yacimientos han aumentado conforme se ha mejorado el conocimiento de la interacción roca/fluido. Estudios de laboratorio indican que se puede recuperar un 10% de petróleo adicional en Upper Ekofisk si se modifica el agua de mar inyectada, reduciendo la sal no activa, NaCl (Fathi et al., 2010). Valhall es otro yacimiento en el Mar del Norte, a diferencia de Upper Ekofisk tiene una significativa menor temperatura (90°C), estudios muestran que el proceso de alteración de mojabilidad con la inyección de agua de mar puede ser no tan buena como lo es en Ekofisk. BP realizó estudios y muestran que inyectar agua de mar mejora significativamente la recuperación de petróleo comparado con el agua de formación (Webb et al., 2005).

Por otro lado, en Arabia Saudita en yacimientos de caliza no fracturada reportan que han tenido gran éxito inyectando agua de mar, está es transportada en tuberías desde el Golfo hasta el desierto. Youself (2010) reporta que, dependiendo de la naturaleza del yacimiento, se puede obtener mejoramiento en la recuperación de petróleo modificando/diluyendo agua de mar.

Varios ensayos en campo demostraron la eficacia de la IASB para mejorar la recuperación de petróleo (Webb J. K. & Al-Ajeel H., 2003; Seccombe J., Lager A., & Jerauld G., 2010) Además, varios trabajos experimentales mostraron con éxito la IASB tanto como recuperación secundaria como en recuperación mejorada (Zhang & Morrow, 2006). Sin embargo, en algunos otros estudios, no se observó mejoría en la recuperación del petróleo (Rivet et al., 2010; Nasralla et al., 2011a). Skrettingland et al. (2011) mostraron que la IASB podría no ser eficiente en ciertos casos cuando las condiciones de mojabilidad de la roca no son óptimas, de tal manera que la inyección de agua de mar ya es eficiente. A pesar de que la IASB se mostró con éxito en algunos de los trabajos de laboratorio mencionados y en algunas pruebas de campo (como en el campo Endicott), la aplicación de la IASB a escala de campo sigue siendo limitada debido a la falta de comprensión en los mecanismos involucrados. Lo que, si podemos dar de avance, es que en la mayoría de los trabajos revisados están de acuerdo en que la IASB crea un estado de mojabilidad más favorable para la recuperación de petróleo donde la saturación de petróleo residual disminuye por la IASB y por la alteración de la mojabilidad que afecta la distribución microscópica y el flujo de fluidos en los medios porosos.

Para visualizar un mejor panorama hacia dónde se dirige la técnica de IASB, en la **Tabla 2.1** se muestra en orden cronológico los estudios que se han realizado. Esta tabla muestra los aportes más relevantes y sus autores, tanto para arenas como para carbonatos.

### Tabla 2.1

Aportes principales por autor sobre la IASB.

Autor	Aporte
Bernard (1967).	Se observó que la recuperación de petróleo era mayor cuando se inyectaba agua de salinidad baja (menores a 5000 ppm).
Lake (1989); Bedrikovetsky, (1993).	Efectos de la IASB es similar a la de los métodos de Recuperación Mejorada química.
Sarkar and Sharma (1990).	Desplazamiento de finos, disminución de la permeabilidad relativa de agua y aumento en el flujo fraccional de petróleo.
Jadhunandan (1990)	Influencia de la composición de la salmuera inyectada en la recuperación del petróleo.
Yildiz and Morrow, (1996).	Efectos de las composiciones, la presión capilar, permeabilidad relativa y la saturación de petróleo residual, tendencia a mojado por agua.
Tang y Morrow (1999); Fogden et al. (2011).	Sugieren un mecanismo de desprendimiento de petróleo. Mecanismos como mojabilidades mixtas, presión capilar, disminución de la permeabilidad relativa del agua y aumento de la recuperación de petróleo.
Zhang and Morrow (2006)	Observaron en laboratorio y estudios de campo un incremento de recuperación de petróleo por arriba del 30%.
Webb et al (2006)	Alteración de la mojabilidad.
Lager et al. (2008); Jerauld et al. (2008)	Evidencias de migración de finos.
Buckley & Morrow (2011) and Sheng (2014)	Se analiza los mecanismos físicos microscópicos en la inyección por salinidad baja.
Bedrikovetsky et al. (2011); Zeinijahromi et al. (2011)	Proponen que el efecto de control de la movilidad de la IASB que implica la movilización y la migración de finos.
Kruijsdijk et al. (2011)	La asistencia-finos en la inyección de agua.
Reddick (2012)	Análisis de los beneficios de usar IASB como reducción de las incrustaciones, acidificación y daño por corrosión.
Hussain et al. (2013)	Estudio experimental: reducción de la permeabilidad del agua durante la fase de IASB.
Zeinijahromi A. (2014)	Asistencia-Migración de finos en la IASB.
H. Gachuz (2014)	Estudio experimental: influencia de la concentración $SO4^{+2}$ , $Mg^{+2}$ y $Ca^{+2}$ En carbonatos de alta temperatura.
C. Krishna (2015)	Importancia de los finos en la IASB.

Datos de aportes en orden cronológico

Los mecanismos químicos involucrados en la IASB pueden ser no entendidos a detalle, lo que si se entiende es que no es el mismo proceso para todos los yacimientos de petróleo, para generalizar hay que tener en cuenta, que los mecanismos involucrados cambian tanto para yacimientos de arenas como para carbonatos (James J. 2013).

Se han propuesto varios mecanismos que intervienen en la IASB. Los mecanismos principales y la forma en cómo actúan en este proceso siguen aún en debate. Incluso se mencionó que en algunos casos resultan en efectos más que en mecanismos. Pero de acuerdo a la revisión bibliográfica consultada, los más relevantes y sus causantes, se podrían resumir en los siguientes:

- a) Expansión de la capa eléctrica doble (Ligthelm, 2009)
- b) Intercambio iónico multicomponente (Lager, 2008)
- c) Migración de finos (Tang & Morrow, 1999).
- d) Disolución mineral (Morrow & Buckley, 2011)
- e) Alteración de la mojabilidad (más mojado por agua) (Morrow & Buckley, 2011)

### 2.2 Análisis de los Trabajos realizados en Laboratorio

Se han reportado numerosos ejemplos de aumento en la recuperación de petróleo mediante IASB, tanto para pruebas de desplazamiento de núcleos en laboratorio, como para pruebas de campo (Webb et al., 2004; Lager et al., 2006; McGuire et al., 2005; Zhang y Morrow, 2006). Webb et al. (2006) en su trabajo observó incrementos en la recuperación para concentraciones en el agua de inyección de hasta 5,000 ppm. Lager et al. (2006) informaron en su trabajo que la respuesta a la IASB como técnica de recuperación mejorada, resultó en un aumento en la recuperación que oscila entre 2 y 18% para 18 yacimiento de areniscas. A partir de observaciones de laboratorio sobre la composición de la salmuera, Lager et al. (2007) concluyeron que el aumento de la recuperación resultó del intercambio iónico multicomponente que causó la reducción de la unión de iones entre el petróleo y la superficie de la roca. Por otro lado, también se han publicado trabajos de poca o ninguna respuesta en la recuperación adicional de petróleo en la IASB (Tang y Morrow, 1999; Sharma y Filoco, 2000; Zhang y Morrow, 2006; Tong et al., 2006).

En un estudio experimental con el fin de entender la interacción roca-salmuera Nasralla et al. (2011) encontraron que la inyección de NaCl tiene un potencial mayor para mejorar la recuperación de petróleo que  $CaCl_2$  y  $MgCl_2$  a la misma concentración, debido a que la repulsión o las fuerzas atractivas entre el petróleo y las superficies rocosas son funciones del signo y la magnitud de las cargas en las interfaces petróleo-salmuera y roca-salmuera. Encontraron que el cloruro de sodio podría causar mayores fuerzas de repulsión entre las interfaces de petróleo-salmuera y sólido-salmuera. Las fuerzas de repulsión mayores alteran la mojabilidad de las rocas hacia mojado por agua como resultado de una película de agua estable y gruesa que rodea las superficies rocosas. Las soluciones de cloruro de calcio podrían resultar en repulsión o fuerzas atractivas dependiendo de la concentración de la solución y del pH, ya que un cambio pequeño en el pH puede cambiar el signo de la carga. Por lo que una alta concentración de NaCl podría resultar en una recuperación de petróleo mayor que con una baja concentración de  $CaCl_2$  o  $MgCl_2$ .

Sin embargo, la mejora de la recuperación de petróleo mediante la inyección de soluciones de *NaCl* en el yacimiento puede no tener un gran cambio de potencial zeta (medición de la carga de la capa doble eléctrica), a altamente negativo debido a la existencia de agua de formación con alta salinidad cuando se trata de recuperación secundaria. Esto se debe a que la salmuera de formación contiene iones monovalente además de cationes divalentes, por lo tanto, cuando se inyecta *NaCl*, se mezcla con salmuera de formación, y por lo tanto las cargas se vuelven cerca de cero debido al efecto de cationes divalentes. Como resultado, la inyección de *NaCl* al principio puede no ser muy eficaz con salmueras de formación que contienen altas concentraciones de cationes divalentes, sin embargo, después de varios volúmenes porosos de inyección de *NaCl*, la salmuera de formación se diluye y el efecto del *NaCl* podría ser superior.

BP en el 2009 presentó una hipótesis para el efecto de salinidad baja en presencia de arcilla, sugirieron que las partículas de arcilla cargadas negativamente producen una capa doble difusa, donde la fase acuosa en las cercanías de la arcilla está cargada positivamente. Mencionan que la retención de petróleo se debe al petróleo que se une a las arcillas mediante puentes, directamente o a través de una película de agua, de cationes divalentes. El objetivo es reemplazar estos cationes de puenteo con cationes monovalentes o multivalentes. En un entorno de alta salinidad, las moléculas polares relacionadas con el petróleo se comprimen eléctricamente sobre la superficie. Sin embargo, en el ambiente de salinidad baja, la capa eléctrica doble se relaja, permitiendo un mejor acceso a los cationes monovalentes, que a su vez ayudan a que el petróleo se desprenda, ver **Figura 2.2**. El proceso general es de dos pasos:

- a) La salinidad debe ser lo suficientemente baja como para relajar la compresión eléctrica de doble capa, y
- b) La densidad de los cationes divalentes debe ser menor que en el fluido del yacimiento original.

SLB también menciona que se identifican otros dos mecanismos.

- a) Las partículas de arenas de mojabilidad mixta (arcillas desestabilizadas) pueden separarse de las paredes de los poros; la roca está entonces más mojada por el agua.
- b) Las reacciones con minerales generan iones OH- (como en desplazamientos alcalinos) aumentando el pH a 9+. En todos estos casos, la mojabilidad se altera.

El concepto de expansión de capa doble se ha utilizado por algunos investigadores para describir el mecanismo responsable del efecto de salinidad baja (Ligthelm et al., 2009; Nasralla et al., 2011). Ligthelm et al. (2009) realizaron experimentos de flujo mediante la inyección de soluciones de salmuera de la misma fuerza iónica, pero con y sin cationes divalentes. Observaron un aumento en la recuperación de petróleo con una salmuera que contenía tanto iones monovalentes de sodio como cationes divalentes de calcio y magnesio, situación contraria con una salmuera con solamente iones monovalentes cloruro de sodio. Relacionaron esta observación con el mecanismo de intercambio de cationes. Postularon que, bajo condiciones de agua de salinidad baja, el número de cationes divalentes como  $Ca^{+2}$  y  $Mg^{+2}$  no son suficientes para actuar como puentes entre los minerales de arcilla con carga negativa y la interface de petróleo-salmuera con carga negativa. En tal condición, las fuerzas de repulsión aumentarán y superarán las fuerzas de unión a través de los puentes catiónicos multivalentes. Por lo tanto, los componentes polares de petróleo pueden desprenderse de las superfícies porosas de la arcilla. Ligthelm et al. (2009) en su trabajo concluyeron que la expansión de la

capa eléctrica doble tiene un papel dominante en la recuperación de petróleo, incrementada por la inyección de salinidad baja en comparación con el mecanismo de intercambio de cationes.



Figura 2.2 Liberación del petróleo a medida que se inyecta la salmuera de salinidad baja (Frontiers, 2009).

La expansión de la doble capa aumenta a medida que se inyecta la salmuera de salinidad baja; este efecto atribuido a la expansión de la doble capa se ilustra en la **Figura 2.2**. La explicación es que las moléculas de agua dentro de la capa doble son fuertemente atraídas a la superficie de la arena y dando como resultado un aumento de la permeabilidad relativa en la fase petróleo a medida que el medio tiende a ser más mojado por agua. Por otro lado, si la dureza ( $Ca^{+2}$  y / o  $Mg^{+2}$ ) está presente en el sistema, la superficie del petróleo con carga negativa se puede unir con las arcillas a través de un intermediario, como el ion de calcio divalente. Berg et al (2010) mostraron evidencia experimental indicando que la alteración de la mojabilidad en las superficies de arcilla durante la IASB, es un mecanismo microscópico. En su trabajo descartaron la emulsificación, y los efectos en la reducción de la tensión interfacial, la migración de finos y el taponamiento selectivo de los poros resultado del hinchamiento de la arcilla. Confirmaron la modificación de la mojabilidad como el mecanismo relevante, indicando que están tratando de distinguir entre la expansión de capa doble y el intercambio de cationes, o si una capa de arcilla se desprende conjuntamente con cada gota de petróleo. Afirmaron también que se liberó petróleo en un sistema de salinidad baja donde también se produjo liberación de arcilla y daños en la formación, concluyeron que al menos para las arcillas montmorillonita había un rango de salinidad donde el petróleo puede liberarse sin daños a la formación.

### 2.3 IASB en Arenas

Las primeras explicaciones para la IASB en arenas se basaron en la observación de que puede ocurrir un daño en la formación. Se pensó que se producía un daño parcial a la formación, movilizando partículas finas. Los finos tapan los conductos preferentes de alta permeabilidad en la roca, mejorando la eficiencia del barrido, lo cual implica en un beneficio adicional al liberar el petróleo residual unido a las partículas (Tang & Morrow 1999). Esta teoría fue cuestionada posteriormente, ya que en pruebas de IASB se observó una producción sin partículas de finos y sin reducción de la permeabilidad (Zhang et al. 2007; Lager et al. 2008a).

La segunda explicación para la IASB en arenas se basó en la observación de que a menudo se observa un aumento de pH en el efluente. Se pensó que el aumento local del pH fue causado por el aumento de la disolución de minerales básicos, como el carbonato de calcio en un ambiente de salinidad baja. Estos reaccionan con los componentes ácidos en el hidrocarburo, generando surfactante in situ y mejorando la recuperación del petróleo a través de una reducción de la tensión interfacial y un cambio a un estado mojante más favorable. La mayor recuperación de petróleo incremental reportada fue usando un petróleo con un índice de acidez muy bajo (<0.05 mg de KOH / g), y con un pH de efluente de 5-6, es decir, en condiciones ácidas. Lager no encontró ninguna correlación entre la recuperación de petróleo incremental y el índice de acidez (Lager et al., 2008a).

Estas evidencias muestran que el aumento del pH y el desplazamiento de partículas son efectos, en lugar de causas primarias de la IASB. La mayoría de los autores ahora están de acuerdo en que el efecto principal en la IASB es el cambio de mojabilidad en las condiciones ligeramente mojadas por agua en la superficie de la roca (Alotaibi, 2010; Berg et al., 2010; Rivet et al., 2010; Nasralla et al., 2014; Masalmeh et al., 2014).

### 2.4 Condiciones para Efectos de la IASB en Arenas

De las observaciones realizadas por Tang y Morrow (1999), Zhang y Morrow (2006), y Lager (2006, 2008), se puede enlistar las condiciones siguientes para que surjan efectos en la IASB en arenas:

- a) Medio poroso: Las arenas deben contener finos mineralizados, especialmente con el contenido de caolinita
- b) Petróleo: Deben contener componentes polares (ácidos y/o bases).
- c) Agua de formación: el agua congénita debe contener cationes divalentes, como  $Ca^{+2}$ y  $Mg^{+2}$ .
- d) Fluido inyectado: La salinidad del agua inyectada debe ser significativamente baja, usualmente debe estar entre los 1000 y los 2000 ppm, aunque se han observado efectos por arriba de 5000ppm. Esto es aparentemente sensible a la composición iónica original del agua de formación.
- e) Agua producida: Cuando se cambia de salinidad alta a salinidad baja usualmente incrementa el pH de uno a tres unidades. El incremento en el pH no se ha verificado que produzca efectos. En algunos casos se han observado producción de finos cuando incrementa el pH, pero en otros casos se han observado efectos sin que sea visible la producción de finos.
- f) Permeabilidad: En pruebas de núcleos se han observado incrementos y decrementos en la presión diferencial cuando se cambia la salinidad del fluido, lo cual indica un cambio en permeabilidad.
- g) Temperatura: Aparentemente la temperatura no es una limitante para observar efectos en la IASB; sin embargo, en muchos estudios se observan efectos a temperaturas inferiores a 100°C.

### 2.5 Mecanismos Sugeridos en la IASB en Arenas

Ninguno de los mecanismos que conduce a la liberación de petróleo de la superficie porosa tiene aceptación generalizada en la literatura, incluso en algunos documentos se ligan contradicciones; es claro que aun no son bien comprendidos los mecanismos, pero la hipótesis a nuestro entendimiento químico los que tienen una mayor relevancia y que en este trabajo se consideran durante la IASB en arenas, son:

- a) Expansión de la capa eléctrica doble
- b) Intercambio iónico multicomponente

Se tiene que insistir que estos mecanismos no son determinantes, pero en las publicaciones revisadas, sí han mostrado evidencias significativas en la IASB. Más adelante se describirá el por qué si son determinantes en este trabajo.

### 2.5.1 Expansión de la Capa Eléctrica Doble

La expansión de la capa doble se basa en la observación de que se requiere una disminución en la salinidad total para observar el efecto en la IASB, en lugar de solo una disminución en la concentración de iones divalentes (Ligthelm, 2009). El concepto de expansión de la capa doble ha sido estudiado por algunos investigadores para describir el mecanismo responsable del efecto de salinidad baja (Ligthelm, 2009, Nasralla, 2011, y Naser-El-Din, 2012).

Nasralla et al (2012) encontró que el potencial electro cinético (potencial zeta) en las superficies de la arcilla y las interfaces de agua/petróleo se vuelve más negativo cuando decrece la salinidad total. La explicación fue la siguiente: a una carga negativa elevada de las interfaces

las fuerzas de repulsión entre el petróleo y la roca serán mayores, generando que el espesor de la capa eléctrica doble aumente, acto seguido, se generará una mojabilidad preferencial al agua.

Una superficie cargada negativamente en un electrolito tal como la salmuera, formará una interface conocida como la capa eléctrica doble ver **Figura 2.3**. El efecto de esta capa doble es neutralizar la carga superficial, por la cual las partículas cargadas de forma similar se repelarán desde la superficie y como partículas cargadas opuestamente serán atraídas hacia la superficie. La estructura se puede dividir generalmente en dos capas:

- a) En primer lugar, hay una región conocida como capa de Stern que consiste en iones de carga opuesta firmemente sujetos a la superficie. Estos iones se consideran inmóviles. La mayor parte de la caída del potencial ocurrirá sobre esta capa (Grahame, 1947).
- b) Capa difusa: una capa con un espesor variable, dependiendo de la extensión de la expansión de la capa doble. Los iones de signo opuesto con respecto a la superficie cargada se ven atraídos como resultado de las fuerzas electrostáticas. Al mismo tiempo, una diferencia de presión osmótica relacionada con la difusividad contrarresta es el efecto anterior e intenta equilibrar la concentración de iones con respecto a la solución. Una competencia de fuerza similar ocurre para iones con el mismo signo que la superficie. Debido a las fuerzas electrostáticas, estos iones se repelen desde la superficie. La capa difusa se divide en dos regiones separadas por el potencial zeta. El plano equipotencial formado por el potencial zeta también se denomina plano de deslizamiento, ya que define la región de iones que pueden moverse (deslizarse) a lo largo de la región con iones más firmemente fijados.

En un sistema de petróleo, tanto la interface cargada negativamente petróleo/agua como las superficies de arcilla tendrán capas dobles asociadas. En una salmuera de alta fuerza iónica, el espesor de la capa doble será pequeño. Esto permite que el petróleo y la arcilla se acerquen fisicamente lo suficiente para interactuar con los componentes activos del petróleo, permite la adsorción que genera un cambio a un estado más mojado por petróleo. Durante una IASB, las capas dobles se expanden y se superponen. A una salinidad suficientemente baja, la repulsión entre la interface de petróleo-agua y la superficie de arcilla con carga similar superará la fuerza de unión. Esto provoca la desorción del petróleo y un cambio a una superficie más mojada por agua. Cabe señalar que el grosor de la capa doble también es una función del pH, que aumenta al incrementarse el pH (Nasralla et al., 2014). Por lo tanto, el aumento de pH a menudo observado puede jugar un papel en la expansión de la capa doble. La relación del pH en la IASB se discutirá más adelante.



Capa Eléctrica Doble

Figura 2.3. Esquema de la capa eléctrica doble que ocurre en un grano de arena con su superficie cargada negativamente (Nasralla et al., 2014).

### 2.5.2 Intercambio Iónico.

Hablando de IASB el intercambio iónico es una de las teorías más recientes como mecanismo posible para el desplazamiento de petróleo en yacimientos. Su teoría se basa en explicar la evidencia en trabajos experimentales donde se observa una caída en la concentración de calcio por debajo del nivel de inyección, lo que indica la adsorción preferencial de este ion (Coterrill 2014). El intercambio de cationes afecta profundamente el entorno iónico de la fase de flujo, y es uno de los más importantes factores que afectan la actividad interfacial, el comportamiento de fase, y el control de la movilidad de una inyección química y representa un rol central en el diseño e implementación de esta tecnología (Lake L., 1978).

Las salmueras de yacimientos típicamente contienen iones divalentes y multivalentes como el  $Ca^{+2}$  y  $Mg^{+2}$  (Willhite G., 1998). Los iones  $Ca^{+2}$  y  $Mg^{+2}$  se absorben fuertemente en la superficie porosa hasta que queda totalmente saturada, esto es resultado de un intercambio iónico debido a las afinidades diferentes con la superficie rocosa. Los cationes multivalentes en la superficie de la arcilla se unen a un componente polar presente en la fase petróleo (resinas y asfáltenos) formando complejos órgano-metálicos y promoviendo una superficie más mojada por petróleo. Algunos componentes polares son absorbidos directamente en la superficie mineral desplazando los cationes más débiles y propiciando un estado más mojado por petróleo.

Durante la IASB el intercambio iónico toma lugar en la superficie de la arena, eliminando compuestos orgánicos directamente adsorbidos y complejos órgano-metálicos, formados con iones multivalentes. Esto conduce a la desorción de materia orgánica de la superficie y promueve un estado más mojado por agua (Cotterill J., 2014).

Lager (Lager A. & Webb J., 2006) propusieron como mecanismo el intercambio iónico como una teoría para explicar el aumento de la recuperación de petróleo mediante inyección de salinidad baja en la recuperación mejorada. Mencionan que es condición necesaria la presencia de los cationes divalentes (por ejemplo,  $Mg^{+2}$  y  $Ca^{+2}$ ). Discuten además que, sin cationes divalentes en el agua congénita, no se obtendrá una mayor recuperación de petróleo. Observaron una correlación directa entre el  $Mg^{+2}$  retenido y el aumento en la recuperación de petróleo. Sugirieron que la composición de la solución diluida de salmuera inyectada era el parámetro principal para el efecto de salinidad baja y que los mecanismos importantes son aquellos que involucran los cationes divalentes. Estos mecanismos son el intercambio catiónico, el puente ligadura y el catión o el puente del agua, ver la **Figura 2.4**.



Figura 2.4. Diferentes mecanismos de adsorción de petróleo en la superficie de la arcilla, modificación de Lager (2006).

El intercambio iónico como mecanismo parte del principio de que las partículas de petróleo se pueden unir a las arcillas de ocho maneras diferentes (Lager et al., 2007). No todos los mecanismos de fijación de arcilla son igualmente importantes. Por simplicidad, solo el intercambio catiónico directo y los complejos organometálicos se tomarán en consideración. El intercambio de iones está estrechamente relacionado con el mecanismo de la capa eléctrica doble. El intercambio iónico, como se describe por Lager et al. (2008), tiene lugar principalmente en la región de la capa eléctrica doble.

Durante un entorno de alta salinidad, las partículas cargadas de petróleo permanecerán mayormente unidas a los sitios del intercambiador de cationes. Durante la IASB en un yacimiento que contiene calcita, aumentará la cantidad de  $Ca^{+2}$  unido a los sitios del intercambiador de cationes. Como resultado de este proceso, las partículas de petróleo con

carga positiva y los complejos organometálicos del intercambiador se desprenderán. Tanto en experimentos de laboratorio (Lager et al. 2007) como en pruebas de campo (Apello y Postma, 2005), se han medido concentraciones más bajas de  $Ca^{+2}$  en el agua producida en comparación con las concentraciones en la formación e inyección de agua para rocas sedimentarias siliciclásticas. Esto indica que otros iones conectados se intercambian por  $Ca^{+2}$ .

Este proceso disminuirá la cantidad de petróleo que entra en contacto con la matriz de la roca. Esto significa que el yacimiento cambió de mojabilidad mixta o mojado por petróleo a un estado más mojado por agua. Como las partículas de petróleo que se han desprendido eran previamente inmóviles, se reduce la saturación de petróleo residual del yacimiento.

#### 2.5.3 Migración de Finos

Ésta es una de las primeras teorías enfocadas en explicar los mecanismos involucrados en la IASB en arenas. Tang y Morrow (1999) llevaron a cabo varios experimentos de inyecciones en núcleos para diferentes composiciones de petróleo, temperaturas y salinidades. Concluyeron que la recuperación de petróleo puede beneficiarse de la IASB. En una investigación experimental adicional (Tang y Morrow, 1999b) relacionaron el aumento en la recuperación de petróleo con la producción de finos, también llamada movilización de arcilla o migración de finos. Reportaron una disminución en la permeabilidad durante los experimentos de inyección en núcleos, pero no observaron una movilización severa de arcilla. Mostraron que la recuperación de petróleo puede aumentar tanto para salmuera de salinidad baja monovalente como multivalente. La **Figura 2.5** (a) y (b) muestra una descripción esquemática del concepto de movilización de arcilla descrito por Tang y Morrow (1999b).



**Figura 2.5.** La migración de finos y su impacto en la movilización de petróleo residual durante la IASB. (a) Retención del petróleo antes de la IASB. (b) Movilización parcial del petróleo después de la IASB (Tang y Morrow, 1999).

## 2.5.4 Efecto en el pH

El aumento o el cambio en el pH del agua de producción asociado a la IASB no se considera como mecanismo, sino como un efecto. Esto resulta relevante mencionarlo para esta investigación por su relación encontrada en trabajos de laboratorio con la expansión de la capa eléctrica doble y la liberación de finos.

Tang y Morrow (1999) observaron por primera vez un aumento en el pH del agua de producción asociado a la IASB, encontraron que una reducción de la salinidad induce un aumento en el pH, lo que amplifica la liberación de finos y conduce a una reducción drástica en la permeabilidad. El aumento del pH se atribuye a la inestabilidad y liberación de las partículas de arcilla debido al gradiente de salinidad durante la inyección de salinidad baja. El aumento en el pH podría explicarse por dos reacciones químicas que tienen lugar cuando la fase de salmuera está en contacto con la superficie del mineral: disolución del carbonato e intercambio catiónico.

Estas reacciones se aceleran cuando la salmuera es agua de salinidad baja. La disolución del carbonato es relativamente lenta y fuertemente dependiente de la fracción de arcilla. La reacción de intercambio catiónico es mucho más rápida que la disolución de carbonato; ocurre entre la superficie del mineral y la fase de la salmuera. En esta reacción, el H<sup>+</sup> de la fase líquida se sustituye con cationes adsorbidos en la superficie del mineral, y conduce a la formación de iones hidroxilo en exceso, OH, en la fase líquida y, por lo tanto, un pH alto en el efluente.

Un aumento local de pH en la interface de agua y arcilla fue propuesto por Austad et al. (2010), quienes afirmaron que en un sistema de pH-buffer (Condiciones bajo las cuales el CO2 actúa como potenciador de pH), aunque el pH del efluente podría no mostrar ningún aumento, se observará el efecto porque las reacciones de base ácida son muy rápidas, esto se debe a que un aumento del pH local cerca de la superficie de la arcilla desorberá el material orgánico de la superficie de la arcilla y, debido a la naturaleza dinámica de las condiciones de flujo, el material desorbido se transportara lejos de los sitios de adsorción y la superficie de la arcilla se volverá más mojada por el agua.

Por otro lado, Nasralla et al. (2012) estudiaron el efecto en el cambio del pH de la salmuera inyectada, tratando de explicar por qué en otros casos no se encontraron incrementos en la recuperación de petróleo. Encontró que una reducción del pH de la salmuera de salinidad baja cambia las cargas eléctricas en las interfaces petróleo/salmuera y roca/salmuera, de altamente negativa a más cercana a cero, lo que disminuye las fuerzas de repulsión y reduce la expansión de la capa eléctrica doble causada por agua de salinidad baja, y como resultado, la roca tiende a ser más mojada por petróleo y se suprime la recuperación de petróleo en comparación con la IASB a un pH original del agua congénita.

# Capítulo III Modelado de la IASB en Yacimientos de Arenas

### 3.1 Enfoques Numéricos

Hay dos enfoques que pueden considerase para resolver el problema. En el primer enfoque se ignora; el mecanismo de interacción roca / petróleo / salmuera, considerando en forma simplificada las alteraciones que experimenta la permeabilidad relativa y la presión capilar.

La forma de resolver el problema bajo este enfoque es; discretizar las ecuaciones analíticas para llegar a la formulación numérica y posteriormente resolverlas, o pueden resolverse por medio de un paquete de modelado matemático como COMSOL, considerando curvas de presión capilar y permeabilidades relativas previamente construidas.

Otra forma de resolver el problema es utilizar un paquete comercial como el software PVTi (Modulo de soporte térmico de ECLIPSE, Schlumberger) donde se ajusta la ecuación de estado a partir de un modelo de fase. Esos datos de salida son introducidos al programa Eclipse 300 (Simulador composicional, Schlumberger) para predecir el corte de agua, saturaciones residuales y producción total de petróleo, todo en función de la concentración salina (Majid, 2015).

En un trabajo publicado por Wu & Bai (2009) plantean que la sal puede considerarse como un componente contenido sólo en la fase acuosa. Sin embargo, la sal puede absorberse en granos de la roca y el transporte tiene lugar por advección y difusión. Tanto la presión capilar como la permeabilidad relativa en dicho trabajo se modelan como función de la salinidad, que resulta en la mejora de la recuperación de petróleo. En otro trabajo publicado en el 2013 por Al-Shalabi et al. se comenta que el mecanismo principal que contribuye al aumento de la recuperación de petróleo mediante la IASB es el cambio en la mojabilidad. Los datos experimentales publicados se agruparon utilizando el simulador UTCHEM (desplazando el punto final en las curvas de permeabilidad relativas petróleo-agua), con el fin de obtener una indicación de los mecanismos de IASB.

En el segundo enfoque; se modela la interacción roca / petróleo / salmuera (geoquímica) con los resultados en alteración de la mojabilidad, que se puede considerar como modelo mecanístico.

Voke et al. (2004) mostraron un modelo numérico que acopla un modelo de dos fases Buckley-Leverett e intercambios de iones múltiples como el mecanismo principal de mojabilidad. El modelo se creó para una IASB. Los iones de calcio, magnesio y sodio pueden adsorberse en la roca, lo que a su vez determinan el cambio de mojabilidad y las nuevas curvas de permeabilidad relativa. La liberación de cationes depende de varios factores tales como el contenido de arcilla y agua congénita y la composición de salmuera inyectada.

Este trabajo se enfoca en resolver el problema aplicando el segundo procedimiento mencionado, el cual contempla la interacción roca/petróleo/salmuera haciendo uso de dos simuladores. Para lograrlo se programó el modelo de flujo multifásico utilizando las herramientas de MATLAB Reservoir Simulation Toolbox (MRST) en MATLAB y se le acopló un modelo químico utilizando el simulador de reacciones geoquímicas pH-REdox-EQuilibrium (PHREEQC versión 3).

### 3.2 Estrategias de Acoplamiento

En general existen diferentes metodologías para realizar un acoplamiento entre dos modelos, conocidas como niveles de acoplamiento, como el descrito por Mojarad y Settari (2007) el cual describe como niveles de acoplamiento en modelos de geomecánica. Idealmente se emplea una formulación completamente acoplada, la cual resuelve el problema de flujo de fluidos en conjunto con el problema geoquímico. Pero existen otras formulaciones o enfoques que pueden emplearse satisfactoriamente, como los parcialmente acoplados, del cual pueden separase en explícitos e iterativos.

### **3.2.1** Completamente Acoplado

Un enfoque completamente acoplado tendría que resolver las ecuaciones de flujo y las ecuaciones de geoquímica de forma simultánea. Implica escribir el conjunto de ecuaciones de ambos modelos, aplicar los métodos de discretización y construir la matriz del sistema y aplicar algún método de solución.

### 3.2.2 Parcialmente Acoplado Iterativo

Este esquema de acoplamiento se utiliza también en problemas de geomecánica; en él las variables de cada modelo se calculan de forma separada y secuencial empleado diferentes simuladores para resolver cada modelo. Después se itera entre los dos simuladores en cada delta de tiempo, intercambiando el o sus términos de acoplamiento como las presiones y saturaciones. Con esto se busca evaluar la convergencia; si este criterio se cumple se avanza al siguiente paso de tiempo.

### 3.2.3 Parcialmente Acoplado Explícito

Al igual que en el acoplamiento iterativo las ecuaciones se resuelven de forma independiente. En este esquema el simulador de flujo enviará las variables para que el otro modelo realice el cálculo y obtenga la solución, pero este no enviara de regreso los datos para ser evaluados. Por lo tanto, el segundo modelo, geoquímico, no afectará los resultados del modelo de flujo en esa etapa de tiempo, sino en la siguiente, de forma que se obtendrán dos respuestas, pero de forma independiente.

### 3.3 Acoplamiento Utilizado

En este trabajo el modelo de flujo y el de geoquímica se acoplaron mediante el esquema iterativo. Como se mencionó anteriormente para este tipo de acoplamiento las variables de cada modelo se calculan de forma separada y secuencial empleado diferentes simuladores para resolver cada modelo. En una primera instancia, el modelo geoquímico leerá los datos de entrada, como las composiciones, las reacciones modeladas y las variables de salida a esperar; con esto se efectuará una simulación al tiempo cero para cargar las variables a utilizar. Este módulo también proporcionará las funciones necesarias para poder actualizar los datos al simulador de flujo. Posteriormente dentro de la simulación realizará los cálculos de transporte e intercambio iónico para actualizar las variables al modelo de flujo.

### 3.4 Modelado del Efecto de la IASB en las Propiedades de Flujo

En este trabajo se implementará un modelo de salinidad baja en MRST-IPhreeqc acoplados para investigar el efecto en la IASB. Este modelo parte de la técnica de interpolación con un parámetro en función de la fuerza iónica total. Se considera que la fuerza iónica total es el parámetro controlador, siempre y que la expansión de la capa eléctrica doble sea el mecanismo dominante para la IASB (Ligthelm et al., 2009; Nasralla et al., 2011; Nasralla et al., 2011a; Nasralla et al., 2011b; Xie et al. 2014).

Éste es el paso crucial en el modelo propuesto para la IASB; se parte de una formulación del modelo de Corey (Corey et al.,1956) para describir la permeabilidad relativa en función de la saturación de fluido normalizada, donde se usaron datos experimentales de desplazamiento en núcleos para modelar las curvas de permeabilidades relativas. Se supuso que la permeabilidad relativa depende de la permeabilidad relativa del punto final y de la saturación normalizada, como se muestra en las ecuaciones siguientes:

$$k_{rw} = k_{rw}^* (S^*)^{n_w}$$
 , .....(3.1)

$$k_{ro} = k_{ro}^* (1 - S^*)^{n_o}$$
 , .....(3.2)

Donde  $n_w y n_o$  son los exponentes del modelo de Corey, cuyos rangos están en función de las diferentes mojabilidades,  $S^*$  es la saturación de agua normalizada dada por:

 $S_{wi}$  es la saturación inicial del agua y  $S_{or}$  es la saturación residual del petróleo al agua. Las interpolaciones lineales entre los puntos iniciales y finales de mojabilidad utilizados son los siguientes:

$$k_{rw}^{*} = Wk_{rw,ww}^{*} + (1 - W)k_{rw,ow}^{*}$$
, .....(3.4)

$$k_{ro}^{*} = Wk_{ro,ww}^{*} + (1 - W)k_{ro,ow}^{*}$$
 , .....(3.5)

donde  $k_{ro,ww}^*$ ,  $k_{rw,ww}^*$ ,  $k_{ro,ow}^*$  y  $k_{rw,ow}^*$  son las permeabilidades relativas en los puntos iniciales y finales del petróleo y del agua, para los casos de mojado por agua y mojado por petróleo respectivamente, W es el factor en función de la fuerza iónica total, el cual se describe más adelante. Al cambiar la mojabilidad a una preferencia de mojabilidad por agua, las curvas se desplazan a la derecha, lo cual es más favorable para el flujo de la fase petróleo. La gráfica de la

**Figura 3.1** muestra un ejemplo de los valores utilizados en el simulador para los puntos finales en ambos estados de mojabilidad, en líneas punteadas el punto final para el estado mojado por agua, en líneas continuas para el estado mojado por petróleo. En la misma

Figura 3.1 se representa el comportamiento descrito, suponiendo una alteración de la mojabilidad por la IASB hacia un estado de menor mojabilidad al petróleo. En el simulador las permeabilidades relativas en otras condiciones de mojabilidad se determinan usando las **ecuaciones** de (3.1) a (3.5).



Figura 3.1. Curvas de permeabilidades relativas en los estados de mojabilidad de punto final utilizados en el simulador.

La saturación de petróleo residual ( $S_{or}$ ) también están en función de los dos estados de mojabilidad y se interpola de la siguiente forma:

$$S_{or} = (1 - W)S_{or,ww} + WS_{or,wo}$$
 , .....(3.6)

donde W es el mismo factor utilizado en las ecuaciones 3.4 y 3.5 y los subíndices *ww* y *wo* representan los estados mojados por agua y mojado por petróleo respectivamente.

Dos ejemplos de curvas de permeabilidad relativa medidas o calculadas en las condiciones de mojabilidad de punto final en los trabajos de (A) Fathi et al. (2010) y (B) Yousef (2011) se muestra en **Figura 3.2**, en ellas se puede observar que la S<sub>or</sub> disminuye más en (B) que (A); es decir qué las curvas para (A) muestran cambios más pequeños en la mojabilidad en comparación con (B) debido a los diferentes estados de mojabilidad.



**Figura 3.2.** Permeabilidades relativas en los estados de mojabilidad de punto final utilizados en los experimentos de desplazamiento en núcleos por Fathi et al. (2010) (A), y Yousef et al. (2011) (B).

La producción de petróleo también se ve afectada por el equilibrio de fuerzas viscosas y capilares. Es por eso que el modelo presentado también considera los cambios en la presión capilar. Un cambio en la permeabilidad relativa y la presión capilar causado por la IASB, conducirá a la mejora de la relación de movilidad y la movilización del petróleo atrapado por la presión capilar.

Para la presión capilar se considera:

$$P_c = W P_{c,ww}^* + (1 - W) P_{c,ow}^* , \dots (3.7)$$

donde:

 $P_{c,ww}^*$  es el punto final de la presión capilar en el estado mojado por agua el cual está en función de la saturación normalizada.

La **Figura 3.3.3** muestra un ejemplo en simulaciones realizadas por Qiao C. (2014) del perfil de saturaciones del agua y el esquema de imbibición de presión capilar para salmueras de salinidad alta y salinidad baja, suponiendo una alteración de la mojabilidad por la IASB hacia un estado menor de mojabilidad por petróleo. Las demás curvas entre estos dos estados utilizadas en este trabajo se obtienen de la **ecuación (3.6)**.



Figura 3.3.3. Esquema de la imbibición. Pcwo para salmueras en un estado mojado por agua (ww) y mojado

por petróleo (wo).

Para la interpolación en donde interviene el modelo geoquímico, se emplea en función de la fuerza iónica total y se utilizó la siguiente:

$$W = \frac{I_{tot max} - I_{tot (x,y,z,t)}}{I_{tot max} - I_{tot min}} , \dots (3.8)$$

donde:

 $I_{tot}$ ,  $I_{tot max}$ ,  $I_{tot min}$ son las fuerzas iónicas totales en la fase acuosa, máxima y mínima respectivamente, la mínima es donde se produce la alteración de mojabilidad máxima y la máxima en la que no se produce alteración.

En la discusión anterior se considera que la fuerza iónica total es el parámetro controlador, lo cual ocurre si la expansión de la capa doble es el mecanismo dominante para la IASB (Ligthelm et al., 2009; Nasralla y Nasr-El-Din 2011; Nasralla et al., 2011a; Nasralla et al., 2011b; Xie et al. 2014).

### 3.5 Modelo Geoquímico Propuesto

La geoquímica es un parámetro esencial en la IASB, recordemos que involucra la inyección de agua a diferentes concentraciones de sales. Al inyectar este tipo de agua en bajas concentraciones de sales se altera el equilibrio geoquímico inicial del agua de formación. Por lo que al modelar la IASB se tienen esencialmente tres tipos de reacciones:

- Reacciones acuosas
- Reacciones de intercambio iónico
- Reacciones de disolución y precipitación de minerales

### 3.5.1 Reacciones Acuosas

Cuando se inyecta en el yacimiento una salmuera con una concentración más baja de salinidad que la concentración del agua de formación inicial, se irrumpe el equilibrio asociado a la interacción roca-agua y ocurre una desorción de cationes, especialmente  $Ca^{2+}$  y es sustituido por el protón H<sup>+</sup>, dicha reacción se describe, por ejemplo:

$$Ca^{+2} + H_2 O = CaOH^+ + H^+$$
, .....(3.9)

Esta reacción está gobernada por la constante de equilibrio definida como:

$$k = \frac{(CaOH^+)(H^+)}{(Ca^{+2})} \qquad , \ \dots \dots \dots (3.10)$$

donde:

() es la actividad de la especie *i* en cuestión y es calculada de la siguiente forma:

donde:

 $m_i$ : Molalidad de la sustancia *i*.

 $\gamma_i$ : Coeficiente de actividad de la sustancia *i*.

Para la ley de acción de masas las cantidades de las sustancias se representa como actividades, por lo que se utiliza el coeficiente actividad ( $\gamma$ ). Este coeficiente describe cómo interactúan los iones cargados unos con otros. El simulador de reacciones geoquímicas PHREEQC utiliza varias formulaciones para el cálculo del coeficiente de actividad, en los datos de entrada -gamma pude especificarse para utilizar la formulación de Debye-Hückel; por defecto la formulación usada es la de Davies (Parkhurst & Appelo, 2013):

$$log\gamma = -Uz^{2} \left( \frac{\sqrt{I_{tot}}}{1 + \sqrt{I_{tot}}} - 0.3\mu \right) \qquad , \ \dots \dots \dots (3.12)$$

donde U es el parámetro dependiente a la temperatura,  $I_{tot}$  es la fuerza iónica total y z es la valencia.

Mientras que para una especie sin carga se usa:

Una lista más completa se puede observar en la **Tabla 3.1**, esta lista muestra las reacciones geoquímicas en la fase acuosa del modelo de Kazemi (2016) realizado en núcleos de arenas Berea.
Reacción	Log k
$H_2 O = H^+ + O H^-$	-14
$Al^{+3} + 4H_20 = Al(OH)_4^- + 4H^+$	-22.7
$Al^{+3} + 3H_20 = Al(OH)_3 + 3H^+$	-16.9
$Al^{+3} + 2H_20 = Al(OH)_2^+ + 2H^+$	-10.1
$Al^{+3} + H_20 = Al(OH)^{+2} + H^+$	-5.0
$CO_3^{-2} + H^+ = HCO_3^-$	10.329
$CO_3^{-2} + 2H^+ = CO_2 + H_2O$	16.681
$Ca^{+2} + CO_3^{-2} + H^+ = \text{CaHCO}_3^+$	11.435
$Na^+ + HCO_3^- = NaHCO_3$	-0.25
$Mg^{+2} + CO_3^{-2} + H^+ = MgHCO_3^+$	11.399
$Na^+ + CO_3^{-2} = NaCO_3^-$	1.27
$Ca^+ + CO_3^{-2} = CaCO_3$	3.224
$Mg^{+2} + CO_3^{-2} = MgCO_3$	2.98
$Ca^{+2} + H_2 O = CaOH^+ + H^+$	-12.78
$Mg^{+2} + H_2O = MgOH^+ + H^+$	-11.44
$Na^+ + OH^- = NaOH$	-10.0
$H_4SiO_4 = H_3SIO_4^- + H^+$	-9.83
$H_4SiO_4 = H_2SIO_4^{-2} + 2H^+$	-23.0

Tabla 3.1Ejemplo de reacciones acuosas usados en el modelo de Kazemi (2016).

#### 3.5.2 Reacciones de Intercambio Iónico

Un ion es un átomo o agrupación de átomos (molécula) con una carga eléctrica debido a la ganancia o a la pérdida de electrones. Cuando una salmuera de composición diferente se inyecta al yacimiento ocurre una reacción de intercambio iónico, gobernada por la ley de acción de masas. Por ejemplo, si se involucra el calcio y el sodio la reacción que se usa es:

$$Na^+ + \frac{1}{2}CaX_2 \leftrightarrow NaX + \frac{1}{2}Ca^{+2}$$
 , .....(3.14)

donde las especies NaX y  $CaX_2$  son los cationes absorbidos de sodio y calcio respectivamente, presentes en el complejo de intercambiadores de la arcilla. X es la superficie porosa donde ocurre el intercambio, definida previamente en el conjunto de datos de entrada como el mineral presente en la arcilla, por ejemplo, se puede definir la composición y la cantidad de un complejo de intercambiadores en PHREEQC de la siguiente forma:

donde la primera columna es la fórmula de intercambio (*Y* si se define un segundo sitio de intercambio), el nombre la fase pura o reacción cinética (si fuese el caso), la reacción (equilibrio de fase o reacción cinética), y el intercambio por mol respectivamente.

La reacción antes descrita (**3.13**) es una formulación usada por Gaines-Thomas, Gapon, y Vanselow para las reacciones de intercambio iónico (Merkel J. B., 2002), y su ley de acción de masas:

Esto de acuerdo a la convención de Gaines-Thomas, la cual usa fracciones equivalentes para la actividad de los cationes intercambiables; por otro lado, la convención de Vanselow, emplea fracciones molares, pero emplea las mismas ecuaciones de reacción.

Como ejemplo de una forma de entrada en PHREEQC de la expresión de Gaines-Thomas sería de la forma como se muestra en la **Tabla 3.2**. Donde primero se define el sitio de intercambio y luego la reacción combinada en dos mitades. La base de datos termodinámica que utiliza el programa PHREEQC incluye equilibrios de intercambio catiónico de acuerdo con la convención de Gaines-Thomas.

Tabla 3.2Ejemplo del archivo de entrada en PHREEQC para la convención Gaines-Thomas.

Palabra clave	Reacción	Descripción
EXCHANGE_MASTER_SPECIES		
	XX-	Define el sitio X de
		intercambio
EXCHANGE_SPECIES		
	X- = X-; log_k 0	
	X- + Na+ = NaX; log_k 0.7	Define una mitad del
		intercambio iónico
	2X- + Ca+2 = CaX2;	Log k relativas a <i>NaX</i>

Las reacciones de intercambio generalmente se combinan en dos mitades de reacción bajo la palabra clave EXCHANGE\_SPECIES. Aunque también es posible definirlas en un caso múltiple de iones multivalentes. Una lista más completa de las reacciones de intercambio utilizadas en el modelo de Kazemi (2016) se incluye en la **Tabla 3.3**.

Reacción	Log k
$Na^+ - X^- \leftrightarrow NaX$	0
$Ca^{+2} + 2X^- \leftrightarrow CaX_2$	0.8
$AlOH^2 + 2X^- \leftrightarrow AlOHX_2$	0.89
$\mathrm{K}^+ + X^- \leftrightarrow \mathrm{KX}$	0.7
$Mg^{+2} + 2X^- \leftrightarrow \mathrm{MgX}_2$	0.6
$Al^{+3} + 3X^- \leftrightarrow AlX_3$	0.89

 Tabla 3.3

 Conjunto de reacciones de intercambio y sus constantes de equilibrio utilizadas en el modelo de Kazemi (2016).

## 3.5.3 Reacciones de Disolución y Precipitación de Minerales

La disolución o precipitación de un mineral puede describirse con la ayuda de la ley de acción de masas como una reacción reversible y heterogénea, en general puede formularse a partir de la expresión:

como:

$$k = \frac{(C)^{c}(D)^{d}}{(A)^{b}(B)^{b}}$$
 , .....(3.17)

donde:

k es la constante de equilibrio termodinámico, también denominado como contante de estabilidad, así como constante de producto de solubilidad (reacciones de disolución. () es la

actividad química.  $A ext{ y } B$  son los compuestos reaccionantes. C  $ext{ y } D$  son los productos de la reacción.  $a, b, c ext{ y } d$  son los números de moles.

Una reacción mineral importante en el grupo de las arcillas involucra la Caolinita, la cual puede reaccionar reversiblemente con la fase acuosa en la IASB:

$$Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 6H^+ = H_2O + 2H_4SiO_4 + 2Al^{+3}$$
, ..... (3.18)

Y su constante de equilibrio k, también denominada producto de solubilidad:

$$k = \frac{(H_2 0)(H_4 SiO_4)^2 (AI^{+3})^2}{(AI_2 Si_2 0_5 (OH)_4)},$$
 (3.19)

El logaritmo del cociente del producto de actividad iónica (*PAI*) y la constante de equilibrio (*k*) se denomina índice de saturación (*IS*).

$$IS = log10\left(\frac{PAI}{k}\right) \qquad , \qquad (3.20)$$

El Índice de Saturación (*IS*) indica si una solución está en equilibrio con una fase sólida; si el índice de saturación está entre -0.2 y 0.2 indica que está en equilibrio, para valores mayores a 1 significa que está diez veces supersaturada, y para valores por debajo de -2 indica que está 100 veces bajo saturada (Merkel, 2002).

Una lista de las reacciones de la fase sólida utilizadas en el modelo de Kazemi (2016), se pueden ver en la Tabla 3.4.

#### Tabla 3.4

Conjunto de reacciones de la fase sólida utilizadas en el simulador y sus constantes de equilibrio del modelo de Kazemi (2016).

Nombre	Reacción	Log k	IS
Caolinita	$Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 6H^+ = H_2O + 2H_4SiO_4 + 2Al^{+3}$	7.435	0.9
	K0.6Mg0.25Al2.3Si3.5O10(OH) <sub>2</sub> + 11.2H <sub>2</sub> O		
	$= 0.6K^{+} + 0.25Mg^{+2}$	12.20	0.1
Ilita	$+ 2.3 \text{Al}(\text{OH})_{4}^{-} + 3.5 \text{H}_{4} \text{SiO}_{4}$	-43.28	0.1
	+ 1.2H <sup>+</sup>		
Calcita	$Ca^{+2} + CO_3^{-2} = CaCO_3$	-8.48	-0.65
Dolomita	$CaMg(CO_3)_2 = Ca^{+2} + Mg^{+2} + 2CO_3^{-2}$	-17.09	-1.4
	$Mg_5Al_2Si_3O_{10}(OH)_8 + 16H^+$		
Clorita	$= 5Mg^{+2} + 2Al^{+3} + 3H_4SiO_4$	68.38	0.0
	$+ 6H_2O$		
IS índice de saturación			

## Capítulo IV Pasos Computacionales MRST-MATLAB-PHREEQC.

En esta sección se presentará una revisión de los programas empleados para simular la IASB y la forma de acoplarlos MRST-MATLAB-PHREEQC.

Los modelos de salinidad baja y el acoplamiento entre los dos programas se desarrollaron en MATLAB; la parte geoquímica la llamará el simulador por medio de los módulos COM (Component Object Model) del simulador PHREEQC y para el modelo de flujo se utilizaron algunas herramientas de MRST.

## 4.1 Descripción de MATLAB

MATLAB es un programa matemático que ofrece un entorno de desarrollo integrado, con un lenguaje de programación propio (\*.m), el cual puede ejecutarse tanto en el entorno interactivo, como a través de un archivo de script. Entre sus posibilidades técnicas está la creación de interfaces de usuario (GUI), la programación orientada a objetos y sus apps permiten optimizar los códigos; también se puede escalar las ejecuciones en clusters, GPUs y nubes.

#### 4.2 Descripción de PHREEQC

PHREEQC (Parkhurst & Appelo, 2013) es un paquete geoquímico robusto de fuente libre, escrito en los lenguajes de programación C, C ++ y FORTRAN, su nombre se debe a que originalmente incluía funcionalidades basadas en el cálculo de equilibrios químicos en soluciones acuosas (pH-REdox-EQuilibrium). Puede implementarse en módulos; Microsoft COM (Component Object Model), que permite que PHREEQC se utilice por cualquier programa que pueda interactuar con un servidor COM, por ejemplo, Excel, Visual Basic, Python o MATLAB.

La última versión (Versión 3) de PHREEQC es capaz de simular una amplia gama de reacciones de equilibrio entre agua y minerales, intercambiadores de iones, complejos de superficie, soluciones sólidas y gases. También tiene una formulación cinética general que permite modelar la disolución y la precipitación de los minerales no equilibrados. Tiene capacidades para el transporte reactivo 1D, incluyendo procesos tales como difusión multicomponente y transporte de especies. PHREEQC tiene capacidad de modelado inverso para la evaluación de las reacciones geoquímicas, que explican los cambios en la química del agua.

Los métodos de entrada utilizan cadenas o archivos para definir cálculos de reacción. Los resultados proporcionan una tabla de modelos seleccionados por el usuario, tales como concentraciones, actividades, índices de saturación y densidades. El módulo PHREEQC puede agregar capacidades de reacción geoquímica a los modelos de transporte de aguas superficiales, subterráneas y de cuencas hidrográficas. Es posible almacenar y manipular composiciones de solución e información de reacción para muchas celdas dentro del módulo. Además, simplifica la implementación del procesamiento paralelo para modelos de transporte reactivo. El módulo

PHREEQC COM se puede utilizar en lenguajes de scripting para ajustar parámetros; trazar resultados de PHREEQC para investigaciones de campo, de laboratorio o teóricas; o desarrollar nuevos modelos que incluyan cálculos geoquímicos simples o complejos.

## 4.3 Descripción MRST

MATLAB Reservoir Simulation Toolbox (MRST) es un software de fuente libre para modelar y simular yacimientos. MRST no es propiamente un simulador, sino que una herramienta para la creación rápida de prototipos y la demostración de nuevos métodos de simulación y conceptos de modelado. Para este fin, las herramientas que ofrece contienen una gama amplia de estructuras de datos y métodos computacionales que se puede combinar fácilmente para desarrollar sus herramientas propias de simulación y modelado hechos a medida.

Se desarrolló principalmente por el grupo Computacional de Geociencias del Departamento de Matemáticas y Cibernética de SINTEF con sede en Noruega (Lie, 2016). Sin embargo, hay varios módulos de terceros desarrollados por Heriot-Watt University, NTNU, TNO y TU Delft (Lie, 2020).

MRST tiene diferentes métodos de solución para problemas de presión y transporte. La **Tabla 4.1** enumera los principales métodos utilizados para problemas de flujo generales y sus características.

Nombre	No. fases	Tipo de Modelo	Compresibilidad	Tipo de soluciones	Pozos	Múltiples límites de pozo	Condiciones de frontera	Termino fuente	Seq. splitting	Complejidad	Disolución de Gas	Discretización	Módulo
incompTPFA	1-3	Flujo fraccional	No	Presión	Si	No	Si	Si	Si	Baja	No	TPFA	incomp
incompMimetic	1-3	flujo fraccional	No	Presión	Si	No	Si	Si	Si	Baja	No	Miméti ca	mimetic
incompMPFA*	1-3	flujo fraccional	No	Presión	Si	No	Si	Si	Si	Baja	No	MPFA	mpfa
implicitTransport	2	flujo fraccional	No	Transpor te	Si	No	Si	Si	Si	Baja	No	Cualqu iera	incomp
explicitTransport	2	flujo fraccional	No	Transpor te	Si	No	Si	Si	Si	Baja	No	Cualqu iera	incomp
simulateSchedule AD	2-3	black oil ++	Si	Presión / Transpor te	Si	Si	Si	Si	N o	Modera da	Si	TPFA	ad-core, ad- blackoil, co2lab, composit ional

Tabla 4.1Métodos de solución disponibles en MRST.

Algo sobresaliente en MRST es el uso de la diferenciación automática también llamada diferenciación computacional o diferenciación algorítmica. Esta es una forma muy particular de programar funciones sin la necesidad de escribir en forma explícita en el código la derivada con respecto a cada variable. Utiliza fórmulas exactas junto con valores de punto flotante, en lugar de cadenas de expresión como en la diferenciación simbólica. La diferenciación automática proporciona valores numéricos precisos de derivadas, gradientes, Jacobianos y polinomios de Taylor, que se pueden usar en otros métodos numéricos, como el método de Newton. Para mayor explicación Neidinger (2010) muestra ejemplos claros de cómo trabaja la diferenciación automática y su aprovechamiento en MATLAB.

#### 4.4 Acoplando MRST y PHREEQC con MATLAB.

El acoplamiento entre estos dos simuladores puede ser de dos formas; suave (leer y escribir archivos) y duro (asignar valores a las variables). El acoplamiento suave es probable que sea lento debido a la escritura y lectura de archivos y porque PHREEQC debe leer una base de datos y realizar cálculos adicionales para redefinir las composiciones de la solución, ya que se inicializa en cada paso geoquímico. Esta forma carece de la facilidad para definir directamente los datos de la solución esencial, en particular, el equilibrio de la carga de la solución, moles totales de hidrógeno y moles totales de oxígeno. El acoplamiento duro usando métodos especializados para establecer y recuperar valores de datos puede ser difícil debido a las estructuras de datos complicadas en PHREEQC y a las dependencias de datos entre estas estructuras, pero en tiempo de cálculos resulta ser la más rápida.

Como se mencionó anteriormente PHREEQC puede acoplarse por medio de módulos diseñados para utilizarse en lenguajes de scripting e integrados en los programas C ++, C y Fortran, o por el módulo COM que puede usarse por cualquier programa que soporte la interface COM. El módulo COM se implementa utilizando Active Template Library (ATL) de Microsoft. Mediante el uso de plantillas de C ++ ATL proporciona implementaciones estándar requeridas por todos los objetos COM. Los ambientes de programación diseñados para soportar objetos COM son, por ejemplo: Visual Basic, Phython o MATLAB.

Una vez creado el módulo Iphreeqc LoadDatabase o LoadDatabaseString se lee una base de datos termodinámica de un archivo o de una cadena, quedando listo para realizar los cálculos. Para los datos de entrada y para ejecutarlo puede llamarse de tres formas distintas; con el comando AccumulateLine, con esto se almacena secuencialmente la entrada en la memoria RAM, para ejecutar este tipo de datos de entrada se utiliza RunAccumulated. La segunda forma de ejecutar simulaciones es definir la entrada de PHREEQC en una cadena dentro del

programa. Esta cadena se envía y ejecuta con el método RunString. La tercera es almacenando un archivo y usando el comando RunFile, como se mencionó anteriormente este último método resulta un poco más lento, sobre todo cuando el número de procesos son muchos. La **Tabla 4.2** muestra los métodos de entrada y su descripción para ejecutar las simulaciones dentro del módulo PHREEQC.

#### Tabla 4.2.

Métodos de entrada para el m	nódulo Iphreeqc.
------------------------------	------------------

Método	Función
LoadDatabase()	Lee la base de datos de un archivo en especifico
LoadDatabaseString()	Lee la base de datos de la cadena de entrada
AccumulateLine()	Agrega la cadena de entrada al búfer de entrada para el módulo
RunAccumulated()	Ejecuta PHREEQC basado en el búfer de entrada definido por las
	llamadas AccumulateLine
RunFile()	Ejecuta PHREEQC basado en la entrada en el archivo especificado
RunString()	Ejecuta PHREEQC basado en la entrada en una cadena especifica.
GetSelectedOutputArray()	Devuelve una matriz con los resultados de salida seleccionados de
	la última ejecución (RunAccumulated, RunFile o RunString). (Este
	método solo está disponible en el módulo COM)
GetSelectedOutputValue()	Devuelve el valor de la fila y columna seleccionadas de la matriz de
	salida, que contiene los resultados de la última ejecución
	(RunAccumulated, RunFile o RunString)
GetDumpString()	Devuelve una cadena que contiene la salida según lo definido por
	el bloque de datos DUMP del último comando RunAccumulated,
	RunFile o RunString

## 4.5 Implementación del Modelo Geoquímico

La composición química y la temperatura de la solución inicial, los moles de la fase sólida que pueden reaccionar con la fase acuosa, la cantidad y la composición para los intercambiadores son definidos antes del primer delta de tiempo a través de la palabra clave SOLUTION, EQUILIBRIUM\_PHASES y EXCHANGE. Las fases sólidas, inicialmente presentes, se definen a través de EQUILIBRIUM\_PHASES, si hay algún sitio de intercambio de iones, se define a través de la palabra clave EXCHANGE.

. Para los pasos próximos de tiempo, se usa SOLUTION\_MODIFY, EQUILIBRIUM\_PHASES\_MODIFY, y EXCHANGE\_MODIFY en lugar de las palabras clave correspondientes de SOLUTION, EQUILIBRIUM PHASES, y EXCHANGE.

Para implementar este modelo geoquímico fue necesario modificar varios módulos utilizados en MRST. La **Figura 4.1** proporciona un marco general de cómo está constituido el simulador utilizando herramientas de MRST y los módulos modificados para la IASB. Por ejemplo, el módulo ad-blackoil el cual también se modificó, contiene modelos para las ecuaciones de petróleo negro que hereda todas las características básicas del módulo ad-core, el módulo ad-abs hereda los modelos de ad-blackoil, etc.



Figura 4.1. Descripción general de la conformación del simulador utilizando herramientas de MRST.

#### 4.6 Función Salinidad Baja

Una vez que se tienen los datos de entrada, parámetros del yacimiento, propiedades de los fluidos, etc., se implementa el módulo Salinidad Baja en un bloque principal, ver la **Figura 4.2**, el cual está dividido en dos partes:

- La primera parte define el estado inicial al tiempo cero: La entrada de datos de IPhreeqc se implementa a través de un módulo llamado Función Salinidad Baja en el cual se acumulan los datos de entrada en la memoria de la computadora, utilizando el método AccumulateLine disponible en IPhreeqc. Aquí también es donde se define el conjunto de funciones llamadas en MATLAB "Function Handle". Este conjunto de funciones será llamado en cada paso de tiempo y se describen en la sección 3.4 de la ecuación 3.1 a la 3.8. Parte de la teoría establecida (sección 3.4) se contemplan dos estados de mojabilidad; es aquí donde también se leen los valores de entrada para el estado de mojabilidad resultante de una IASB.
- 2. La segunda ocurre dentro del módulo ad-blackoil y ad-abs de MRST modificados; aquí se ejecuta IPhreeqc utilizando el método RunAcumulated para calcular el nuevo estado de equilibrio, a partir de las reacciones establecidas (sección 3.5), en cada paso de tiempo establecido en TSTEP del archivo data (ver apéndice A). También se usa el método GetSelectedOutputArray para transferir los resultados de IPhreeqc al código de MATLAB, en los que se incluyen concentraciones para los iones en la fase acuosa, moles para las fases sólidas y concentraciones de iones en los intercambiadores de iones, si es que los hay.



Figura 4.2. Diagrama de flujo de los simuladores acoplados.

# Capítulo V Simulación Numérica de la IASB

En este capítulo se presenta la comprobación y aplicación del simulador desarrollado en este trabajo para evaluar el potencial de la IASB en yacimientos de arenas. En una primera instancia se verifica la parte de flujo y posteriormente la parte de geoquímica. Al final de este capítulo ambos simuladores, se acoplaron empleando los criterios descritos en las **secciones 3.4** y **3.5**, se ejecutaron para un caso sintético obtenido de datos reportados en la literatura, con el objetivo de evaluar el potencial de esta técnica. Los casos base para el modelo de flujo (CBMF) y para el modelo geoquímico (CBMG), se pueden observar en los **Apéndices A** y **B**, respectivamente.

## 5.1 Verificación del Modelo de Flujo

Para la verificación del modelo de flujo se utilizó ECLIPSE 100 el cual es un simulador de uso comercial para el modelado de petróleos negros desarrollado por la empresa Schlumberger (Schlumberger, 2009). Ambos simuladores, el construido en esté trabajo para la IASB y ECLIPSE se ejecutaron con el mismo CBMF.

#### 5.1.1 Descripción del Caso Base del Modelo de Flujo, CBMF.

El CBMF es diseñado y utilizado para comprobar el correcto funcionamiento del modelo construido en este trabajo en MRST, esté CBMF no contempla cambio alguno en el modelo geoquímico (el cual se implementó a través del módulo de Salinidad Baja implementado en MATLAB-PHREEQC), esto quiere decir que en cada delta de tiempo el modelo geoquímico implementado en PHREEQC no aportará cambio alguno al modelo de flujo en MRST como se mostró en la figura 4.2.

Se establecieron 90 pasos de tiempos en la simulación, de forma de integración variable, los primeros 10 deltas con incrementos de 0.03 días, los siguientes 10 deltas con incrementos de 0.3 días y los siguientes 10 deltas con incrementos de 3 días, y posteriormente se mantenían los deltas constantes cada 30 días, esto con el fin de garantizar la estabilidad del programa.

El CBMF es un yacimiento de petróleo negro tridimensional trifásico en una malla cartesiana de 10x10x3 con dos pozos, un productor y un inyector de agua. Las características básicas de la malla se incluyen en la **Tabla 5.1**.

 Tabla 5.1.

 Características y Propiedades Básicas de la Malla en el Caso Base.

Parámetro	Valor
DIMENSIONES	10 10 3
DX (ft)	300*100
DY (ft)	300*50
DZ (ft)	300*50
TOPS	100*8300 100*8350 100*8400
PERMX (md)	100*100.0 100*200.0 100*100.0
PERMY (md)	100*100.0 100*200.0 100*100.0
PERMZ (md)	100*15.0 100*50.0 100*15.0
PORO	300*0.3
SWI	0.16
SOI	0.84
SGI	0.0
PRESIÓN EN EL FONDO (psia)	4880
PROFUNDIDAD (ft)	8300
CONTACTO AGUA PETRÓLEO (ft)	8500
LOCACIÓN PRODUCTOR (I J K1 K2)	10 5 2 2
PROFUNDIDAD DEL PRODUCTOR (ft)	8400
LOCACIÓN INYECTOR (I J K1 K2 )	1522
PROFUNDIDAD DEL INYECTOR (ft)	8335
DIAMETRO DEL POZO PRODUCTOR (ft)	0.5
DIAMETRO DEL POZO INYECTOR (ft)	0.5

La **Figura 5.1** es una representación gráfica de la malla en el caso base, en ella se puede observar la distribución de las permeabilidades, la cual se muestra con la barra de colores, así como la ubicación del pozo inyector y el productor.



Distribución de Pozos y Permeabilidad

Figura 5.1. Mallado, distribución de pozos y permeabilidades del caso base (CBMF).

Las propiedades de los fluidos y de la roca del CBMF se pueden observar en las **Figura 5.2** y **Figura 5.3**. Ambos conjuntos de gráficas y la **Figura 5.1** son representaciones gráficas creadas previamente a la simulación con el fin de evaluar que sean correctos los datos de entrada establecidos en el archivo .DAT (**apéndice A**).



Figura 5.2. Gráfica de las propiedades de los fluidos del caso base.



Figura 5.3. Gráficas de las propiedades de los fluidos y de la formación del caso base.

## 5.1.2 Comparación del CBMF.

Como se mencionó al principio de esta sección, para comparar los resultados del CBMF se ejecutó el mismo archivo en ECLIPSE y en MRST-PHREEQC, al final de las dos simulaciones los archivos SMSPEC y UNSMRY que devuelve ECLIPSE se leen en MATLAB y para ser comparados. Los resultados obtenidos de ambos simuladores, en cuanto a gastos de producción, se muestra en las gráficas de la **Figura 5.4** y el *FR* se puede observar en la **Figura 5.5**.



Figura 5.4 Comparativa de la simulación en el caso BMF.



Figura 5.5 Resultados de los dos simuladores para el FR.

La **Figura 5.6** muestra la comparación de los resultados de los dos simuladores en la malla para la saturación de agua en los pasos de tiempo de 40 (303 días), 60 (2 años y 173 días), y 90 (4años y 443 días), las gráficas del lado izquierdo, son los resultados para el simulador construido en MRST-PHREEQC-MATLAB y las gráficas del lado derecho corresponden a los resultados de ECLIPSE.

De estas tres últimas figuras (5.4, 5.5 y 5.6) se puede observar que ambos simuladores muestran un comportamiento muy similar. Lo cual muestra el correcto funcionamiento del modelo de flujo construido en MRST-PHREEQC.



Figura 5.6 Comparación de la saturación de agua para los dos simuladores, MRST-PHREEQC y ECLIPSE en el CBMF.

#### 5.2 Verificación del Modelo Geoquímico.

Para la comprobación del modelo geoquímico se ajustó un modelo geoquímico en PHREEQC con el trabajo realizado por Dang (2013). El trabajo publicado por Dang describe la evolución en el afluente del  $Ca^{+2}$  y  $Na^+$ , simulados en GEM y PHREEQC después de inyectar una salmuera de cloruro de sodio y cloruro de calcio a diferentes concentraciones. Este trabajo se basa en el problema de Appelo y Postma (Parkhurst y Appelo, 2013). En este modelo propuesto por Dang se utilizan resultados de experimentos de desplazamiento de salinidad baja en núcleos de arenas de un yacimiento del Mar del Norte y de salinidad alta y baja en núcleos de arenas de un yacimiento de Texas.

En el trabajo realizado por Dang simula la composición química del efluente en una malla en forma de barra (1D) que contiene intercambiadores de cationes, ver la **Tabla 5.2**. Inicialmente la barra tiene una solución de cloruro de calcio y sodio en equilibrio con el intercambiador de cationes. Luego es inyectada una salmuera que contiene cloruro de sodio y cloruro de calcio en menor concentración, ver en la **Tabla 5.3**.

Parámetro	Valor del caso base
Malla	20x1x1
Tamaño	$\Delta x=3.66m$ , $\Delta y=30.48m$ , $\Delta z=15.24m$
Permeabilidad horizontal	2000md
Permeabilidad vertical	2000md
Porosidad	0.99
Intercambio iónico	$\frac{1}{2}Ca^{+2} + Na - X = \frac{1}{2}Ca - X_2 + Na^+$
Coeficiente de selectividad	0.4 @ 25°C

Tabla 5.2. Propiedades básicas del yacimiento del caso base usado por Dang (2013).

lones	Salmuera Inyectada ( <i>mol/L</i> )	Salmuera de Formación ( <i>mol/L</i> )
Na <sup>+</sup>	0.01326	1.326
$Ca^{+2}$	0.000148	0.148
$Cl^{-}$	0.01622	1.622

Tabla 5.3. Composición usada por Dang (2013) en su caso base.

La evolución en el afluente entre el  $Ca^{+2}$  y  $Na^+$  publicados por Dang y los resultados obtenidos en el ajuste se muestran en la **Figura 5.7**. En líneas discontinuas muestra el ajuste realizado en PHREEQC y en líneas continuas lo reportado por Dang. Los datos de entrada utilizados en PHREEQC para ajustar el modelo se pueden consultar en el **Apéndice B**.



Figura 5.7 Comparación de los resultados en el comportamiento del  $Ca^{+2}$  y  $Na^+$  con el modelo Dang (2013) y los obtenidos en este ajuste.

De los resultados obtenidos entre lo simulado por Dang con GEM <sup>TM</sup> y el ajuste realizado en este trabajo con solo las consideraciones de la Tabla 5.2; se puede observar que hay un buen ajuste para el  $Ca^{+2}$ , y para  $Na^+$  después de los 0.7 VP. De la gráfica también se puede observar que el efluente está en equilibrio con la composición del intercambiador original, y que hasta los 0.7 volúmenes porosos inyectados se produce agua de formación, y luego los frentes tienden a caer a cero cuando se agota el intercambiador debido a una preferencia por los iones desplazados.

### 5.3 Simulación de la IASB

Para la simulación se realiza un caso sintético el cual parte de las características básicas de la malla usada en la verificación del caso base del modelo de flujo discutido en la **sección 5.1.1**, con la composición química utilizada en los experimentos de Ligthelm (2009). En esta sección se utiliza en conjunto la formulación propuesta tanto para la parte de flujo, **sección 3.4**, como para la parte geoquímica presentada en la **sección 3.5**.

Las características básicas del yacimiento utilizadas en está simulación se pueden analizar en la **Tabla 5.4**, para más detalle se puede revisar el archivo de entrada en el **Apéndice A**.

Tabla 5.4. Características	del yacimiento	para la simulación.
----------------------------	----------------	---------------------

Parámetro	Valor
DIMENSIONES	10 10 3
DX (ft)	300*100
DY (ft)	300*50
DZ (ft)	300*50
TOPS	100*8300 100*8350 100*8400
PERMX (md)	100*100.0 100*200.0 100*100.0
PERMY (md)	100*100.0 100*200.0 100*100.0
PERMZ (md)	100*15.0 100*50.0 100*15.0
PORO	300*0.3
SWI	0.16
SOI	0.84
SGI	0.0
PRESIÓN EN EL FONDO (psia)	4880
PROFUNDIDAD (ft)	8300
CONTACTO AGUA PETRÓLEO (ft)	8500
LOCACIÓN PRODUCTOR (I J K1 K2)	10 5 2 2
PROFUNDIDAD DEL PRODUCTOR (ft)	8400
LOCACIÓN INYECTOR (I J K1 K2 )	1522
PROFUNDIDAD DEL INYECTOR (ft)	8335
DIAMETRO DEL POZO PRODUCTOR (ft)	0.5
DIAMETRO DEL POZO INYECTOR (ft)	0.5

La **Figura 5.8** muestra las curvas de permeabilidades relativas usadas en este modelo, en líneas continuas para el estado inicial y con líneas discontinuas las del estado final, nótese que en las leyendas indica, las demás curvas comprendidas entre estos dos estados se calculan de acuerdo al modelo descrito en la **sección 3.4.** No se realizó análisis de sensibilidad para los exponentes de la formulación de Corey mencionada en esa sección, los cuales dependen del estado de mojabilidad y fueron considerados iguales un valor de dos.



Figura 5.8 Curvas de las permeabilidades relativas usadas en el modelo.

La **Figura 5.9** muestra las curvas de presión capilar empleadas en este simulador, en línea roja para el estado inicial y en azul para el estado final. Las demás curvas comprendidas entre estos dos estados se calculan de acuerdo al modelo descrito en la **sección 3.4**.



Figura 5.9 Curvas de presión capilar usadas en el modelo.

La composición química del agua inyectada y del agua de formación utilizadas en la simulación se pueden observar en la **Tabla 5.5**, los datos de la composición de la salmuera de formación y del agua de salinidad baja (**caso 1**) son los usados en los experimentos desarrollados por Ligthelm (2009) en núcleos de roca Berea, la cual es una roca de areniscas comúnmente empleadas en pruebas de laboratorio. El **caso 2** y **caso 3** son dos salmueras de *NaCl* las cuales se implementaron adicionalmente para analizar los resultados a diferentes concentraciones. Adicionalmente se incluye el **caso 4**; el cual, si considera inyección de agua, pero el módulo geoquímico no interviene en la simulación (Sin IASB).

El conjunto de reacciones tanto de las fases acuosas, solidas y de intercambio utilizadas en la simulación se muestran en las tablas siguientes: para las reacciones acuosas y sus constantes de equilibrio utilizadas en esta simulación se pueden observar en la **Tabla 5.6**. La lista de reacciones considerada de la fase sólida con su correspondiente contante de equilibrio (k) su y el índice de saturación (IS) se muestra **Tabla 5.7**. Por último, la **Tabla 5.8** muestra conjunto de reacciones de intercambio utilizadas y sus correspondientes constantes de equilibrio (k).

		Caso 1	Caso 2	Caso 3
	Salmuera de	Agua de Salinidad	NaCl	NaCl
lones	Formación ( <i>mg/l</i> )	Baja	120,000 mg/l	240,000 <i>mg/l</i>
		( <i>mg/l</i> )		
Ca	6,800	44		
Mg	1,215	9		
Na	84,288	151	47,204	94,409
Cl	145,556	337	72,796	145,591
TSD	237,859	541	120,000	240,000

Tabla 5.5. Composiciones de las salmueras usadas en la simulación.

Tabla 5.6. Conjunto de reacciones acuosas utilizadas en la simulación.

Log K	
-14	
).329	
5.681	
1.435	
0.25	
1.399	
1.27	
.224	
2.98	
2.78	
1.44	
10.0	

Nombre	Reacción	Log k	IS
Caolinita	$Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 6H^+ = H_2O + 2H_4SiO_4 + 2Al^{+3}$	7.435	0.9
Ilita	$K0.6Mg0.25Al2.3Si3.5010(OH)_2 + 11.2H_2O$		0.1
	$= 0.6K^+ + 0.25Mg^{+2} + 2.3Al(OH)_4^-$		
	$+ 3.5H_4SiO_4 + 1.2H^+$		
Calcita	$Ca^{+2} + CO_3^{-2} = CaCO_3$	-8.48	-0.65
Cuarzo	$SiO_2 + H_2O = H_4SiO_4$	-3.98	-1.4
Clorita	$Mg_5Al_2Si_3O_{10}(OH)_8 + 16H^+$	68.38	0.0
	$= 5Mg^{+2} + 2Al^{+3} + 3H_4SiO_4$		
	$+ 6H_2O$		

Tabla 5.7. Conjunto de reacciones de la fase sólida utilizadas en la simulación.

Tabla 5.8. Conjunto de reacciones de intercambio utilizadas en la simulación.

Reacción	Log k	
$Na^{+} + \frac{1}{2}CaX_{2} \leftrightarrow NaX + \frac{1}{2}Ca^{+2}$	0.8	
$Na^+ + \frac{1}{2}MgX_2 \leftrightarrow NaX + \frac{1}{2}Mg^{+2}$	0.89	
$\frac{1}{2}Ca^{+2} + KX \leftrightarrow \frac{1}{2}CaX_2 + K^+$	0.8	
$K^+ + X^- = KX$	0.7	
$Mg^{+2} + 2X^- = MgX_2$	0.6	

## 5.3.1 Resultados

El tiempo total de simulación en la malla fue de 4años y 343 días con 90 pasos de tiempo y los resultados se muestran en las gráficas de la **Figura 5.10**, de la gráfica (a) a la (c) se muestran los gastos de producción del pozo para el petróleo, agua y gas del caso 1 (Con IASB) con líneas continuas en azul, y del caso 4 (Sin IASB) con marcadores en rojo. Nótese que la caída de producción de petróleo es correspondiente al aumento en la producción de agua debido a que el frente de agua invade las celdas productoras. La gráfica (d) es la relación gas petróleo obtenida y la (e) y (f) la presión de fondo del pozo para el inyector y el productor.




La evolución del afluente entre los iones de  $Ca^{+2}$ ,  $Mg^{+2}$ ,  $Na^+$ ,  $y Cl^-$  en la celda inyectora para el caso 1 se pueden observar en **Figura 5.11**, en la cual se puede observar que hasta los 30 VP aún hay actividad iónica. La fuerza iónica total resultante de la simulación para los casos con IASB y las dos salmueras con contenido de *NaCl* se puede analizar en la **Figura 5.12**, se observa también en esta gráfica que es correspondiente a la actividad iónica esperada, donde la salmuera diseñada para salinidad baja es la que obtiene una mayor reducción de la fuerza iónica, lo cual es acorde a lo reportado en literatura.



Figura 5.11 Gráfica del comportamiento de los iones durante la simulación en la celda inyectora para el caso 1 (Con IASB).



Figura 5.12 Gráfica del comportamiento de la fuerza iónica total para el caso 1, 2 y 3.

La **Figura 5.13** muestra el *FR* para los cuatro escenarios programados: el primero en línea con marcadores en azul considerando IASB, el caso 2 en amarillo para la salmuera con 120,000 TSD de *NaCl*, el caso 3 en naranja para la salmuera con 240,000 TSD de *NaCl*, en rojo el caso 4 sin considerar IASB, la composición de esas salmueras se puede ver en la Tabla 5.5.



Figura 5.13 Gráfica del FR del petróleo, caso 1 (con IASB), caso 2 (120,000 de NaCl, caso 3 (240,000 TSD de NaCl) y caso 4 (sin IASB).

Al final del ultimo lapso de tiempo programado en la simulación (4años y 343 días) el caso 4; mostró un factor de recuperación del 37.02%, y para el caso 1, se observa un factor de recuperación del 45.49% lo que representa un incremento en el *FR* del 8.47%, esté resultado es consistente con los datos reportados en la literatura para yacimientos en arenas el cual se encuentra entre 2 y 18%, ver **Sección 2.2**. El comparativo entre el caso 2 y el caso 4 el aumento en el *FR* fue del 3.2%, entre el caso 3 y el caso 4 la diferencia fue del 0.45%.

La **Figura 5.14** muestra la comparación de los resultados para la saturación de agua de los dos casos de interés, con y sin IASB (caso 1 y 4), en la malla de simulación se pueden ver 6 pasos de tiempo de los 90 programados; de 10 (6hrs y 1728sec), 20 (3 días), 40 (303 días y 7hrs) 60 (2 años y 173 días), 80 (4 años y 43 días) y 90 (4 años y 343 días). Las gráficas del lado izquierdo, corresponden a los resultados con IASB y las gráficas del lado derecho corresponden a los resultados del caso sin IASB. Para las gráficas (g) y (h) de esta figura que corresponden al paso de tiempo 60 (2 años y 173 días), se puede notar como el frente de agua alcanza primero la celda del pozo productor para el caso sin IASB, resaltando que es correspondiente a los resultados mostrados previamente en las gráficas de la Figura 5.10.



Figura 5.14 Resultados de la simulación para la saturación de agua en los casos Con y Sin IASB.



Con IABS Step 80 (4 Years, 43 Days, 7 Hours, 720 Seconds)



Con IABS Step 90 (4 Years, 343 Days, 7 Hours, 720 Seconds)





Sin IASB Step 80 (4 Years, 43 Days, 7 Hours, 720 Seconds)



Sin IASB Step 90 (4 Years, 343 Days, 7 Hours, 720 Seconds)



...Continuación de la Figura 5.14.

# Capítulo VI Conclusiones y Recomendaciones

La IASB es una técnica importante de Recuperación Mejorada Química que muestra nuevas oportunidades al ser de bajo costo de implementación y de alta eficiencia de recuperación. A continuación, se listan las conclusiones de este trabajo y algunas recomendaciones para extensiones futuras del trabajo.

- Se usó PHREEQC en MATLAB con herramientas de MRST para modelar la inyección de agua de salinidad baja en yacimientos de arenas.
- Se acoplaron con éxito dos simuladores de código abierto; PHREEQC y MRST para crear una herramienta robusta que incluye modelado geoquímico en yacimientos petroleros.
- Este trabajo indica que, si hay un potencial beneficio en la recuperación incremental de petróleo, al inyectar agua de salinidad baja como método de recuperación mejorada en yacimiento de arenas.
- El caso sintético probado en este simulador para la IASB mostró que hay un incremento de 8.47% en el factor de recuperación, respecto a una simulación con inyección de agua de la misma salinidad que el agua congénita.
- El modelado propuesto de IASB en yacimientos de arenas, contempla la disolución y precipitación de minerales, así como intercambio iónico y el equilibrio entre las fases.

- PHREEQC resultó una excelente y flexible herramienta para ser implementada a problemas en la industria petrolera donde existan factores geoquímicos interviniendo.
- En este documento se describieron algunas consideraciones mineralógicas necesarias para reducir la incertidumbre en la IASB.
- Se implementaron funciones al modelo de flujo que reflejan el cambio en los estados de mojabilidad para las curvas de permeabilidad relativa, de acuerdo a la fuerza iónica total, considerando que la fuerza iónica total es el parámetro controlador, si la expansión de la capa doble es el mecanismo dominante para la IASB en yacimientos de arenas.
- Las reacciones analizadas en este documento que ocurren durante la IASB controlan el proceso de alteración de la mojabilidad.
- La salmuera modificada químicamente debe diseñarse en TSD y composición para promover la liberación de petróleo de la formación. Se tiene que considerar el tipo de roca, mineralogía, composición del agua congénita y el tipo de petróleo del yacimiento. Solo por tener salinidad baja no necesariamente funciona.

Algunas recomendaciones para estudios posteriores son las siguientes:

- En este estudio se modeló la IASB en yacimientos de arenas. Resultaría de interés desarrollar un modelo para poder implementarse en yacimientos de carbonatos.
- Este trabajo evalúa el potencial de la IASB como método de recuperación mejorada, resultaría conveniente evaluarlo combinado con otros métodos de recuperación mejorada.
- Es posible incluir el modelo en simuladores composicionales, por lo que resultaría de interés analizar las posibles ventajas.

### Nomenclatura

Símbolo	Definición		
$a_i$	Actividad del componente i		
θ	Angulo de contacto de la fase mojante		
γ	Coeficiente actividad		
В	Componente del mineral		
Α	Componente del mineral		
k	Constante de equilibrio		
S <sub>wi</sub>	Saturación inicial del agua		
$n_w$	Exponente en el modelo de Corey para el ajuste de las curvas de permeabilidades relativas al agua para las diferentes mojabilidades		
$n_o$	Exponente en el modelo de Corey para el ajuste de las curvas de permeabilidades relativas al petróleo para las diferentes mojabilidades		
FR	Factor de recuperación del petróleo		
W	Factor en el modelo en función de la fuerza iónica total		
I <sub>tot</sub>	Fuerza iónica total		
IS	Índice de saturación		
IASB	Inyección de agua de salinidad baja		
Ca <sup>+2</sup>	Ion de calcio		
Cl —	Ion de cloro		
$H^+$	Ion de hidrogeno		
$Mg^{+2}$	Ion de magnesio		

Na <sup>+</sup>	Ion de sodio
logk	Logaritmo de la constante de equilibrio
NA	Numero acido
U	Parámetro dependiente a la temperatura en la formulación de Davies
$\Delta t$	Paso de tiempo
k <sub>ro</sub>	Permeabilidad relativa al petróleo
$k_{ro}^*$	Permeabilidad relativa al petróleo en el punto final
krw	Permeabilidad relativa al agua
$k_{rw}^*$	Permeabilidad relativa al agua en el punto final
k <sub>rg</sub>	Permeabilidad relativa al gas
arphi	Porosidad
рН	Potencial de hidrogeno
$\Phi_S$	Potencial de Stern
$\Phi_m$	Potencial de superficie
ζ	Potencial zeta
Pc	Presión capilar
$P_{c,ow}^*$	Presión capilar en el punto final del estado mojado por petróleo
$P_{c,ww}^*$	Presión capilar en el punto final del estado mojado por agua
$p_o$	Presión de la fase petróleo
$p_{ m w}$	Presión de la fase agua
PAI	Producto de actividad iónica
RM	Recuperación mejorada del petróleo
$S^*$	Saturación de agua normalizada
S <sub>o</sub>	Saturación del petróleo

- s<sub>w</sub> Saturación del agua
- s<sub>g</sub> Saturación del gas
- *S*<sub>or</sub> Saturación residual del petróleo al agua
- *X* Superficie porosa donde ocurre el intercambio
- $\sigma$  Tensión interfacial
- t Tiempo
- z Valencia
- *VP* Volumen poroso

## Apéndices

Apéndice A: Datos de Entrada para el Modelo de Flujo utilizados en Eclipse y MRST-

PHREEQC.

=
THREE-DIMENSIONAL BLACK-OIL RESERVOIR SIMULATION PROBLEM", A REGULAR GRID WITH TWO WELLS (INJECTOR AND PRODUCER) IS USED FOR THIS SIMULATION.THE PRODUCTION IS CONTROLLED BY FLOW RATE 
======================================
TITLE IASB
DIMENS 10 10 3 /
NONNC
OIL
WATER
GAS
DISGAS
FIELD
EQLDIMS 1 100 10 1 20 /
TABDIMS 1 1 16 12 1 12 /
WELLDIMS 2 1 1 2 /
NUPCOL

4 / START 19 'OCT' 1982 / NSTACK 24 / UNIFOUT UNIFIN GRID --INIT DX 300\*100 / DY 300\*50 / DZ 300\*50 / TOPS 100\*8300 100\*8350 100\*8400 / PORO 300\*0.3 / PERMX 100\*100.0 100\*200.0 100\*100.0 / PERMY 100\*100.0 100\*200.0 100\*100.0 / PERMZ 100\*15.0 100\*50.0 100\*15.0 / PROPS -- SWAT KRW KRO PCOW

SWOF				
0.1200 0.1210 0.1400 0.2400 0.3200 0.3700 0.4200 0.5200 0.5700 0.6200 0.7200 0.8200 1.0000 /	0.0000 0.0000 0.0010 0.0100 0.0210 0.0600 0.1000 0.2000 0.3500 0.7000 0.9800 0.9970 1.0000	1.0000       2         1.0000       1         0.9970       1         0.9800       3         0.7000       -         0.3500       -         0.2000       -         0.0900       -         0.0210       -         0.0100       -         0.0010       -         0.0000       -         0.0000       -	20.0000 18.0000 10.0000 3.0000 -0.8000 -1.5000 -1.5000 -1.5000 -1.5000 -1.5000 -1.6000 -1.8000 -2.0700 -8.0000	
SGOF Sg 1 0.0000 0.0400 0.1000 0.2000 0.3000 0.4000 0.5000 0.6000 0.7000 0.8489 PVT PR(	Krg Krog 0.0000 0.0220 0.1000 0.2000 0.3200 0.4700 0.6500 0.8125 1.0000 OPERTIES O	Pcgo 1.0000 0 0.6000 0 0.3300 0 0.1000 1 0.0200 1 0.0000 2 0.0000 2 0.0000 3 0.0000 3 0.00000 3 0.00000 3 0.00000 3 0.00000 3 0.00000000000000000000000000000000000	0.0000 0.2000 0.5000 1.0000 1.5000 2.0000 2.5000 3.0000 3.5000 3.9000 /	
 REF.PRE:	S. REF.FVF	COMPRESSIBII	ITY REFVVISCOSI	TY VISCOSIBILITY
PVTW 4014.7	1.029	3.13E-6	0.31	0 /
ROCK C	OMPRESSIBI	LITY		
REF	. PRES CO	OMPRESSIBILITY	- -	
ROCK 1.	4.7	3.0E-6	/	
SURFACI	E DENSITIE	S OF RESERVOIF	R FLUIDS	
	OIL WAT	ER GAS		
DENSIII	49.1 64.	79 0.06054 /		
PVT PRO	OPERTIES O LD USE PVT	F DRY GAS (NO G TO SPECIFY I	VAPOURISED OIL) HE PROPERTIES O	F WET GAS
PGAS	BGAS	VISGAS		
Pg	Bg	Vg		

14.7	178.08	.0125	
400.	5.4777	.0130	
800.	2.7392	.0135	
1200.	1.8198	.0140	
1600.	1.3648	.0145	
2000.	1.0957	.0150	
2400.	0.9099	.0155	
2800.	0.7799	.0160	
3200.	0.6871	.0165	
3600.	0.6035	.0170	
4000.	0.5432	.0175	/

-- RS POIL FVFO VISO

	Rs	Pbub	Во	Vo	
	.0	14.7	1.0000	1.20	/
	.165	400.	1.0120	1.17	/
	.335	800.	1.0255	1.14	/
	.500	1200.	1.0380	1.11	/
	.665	1600.	1.0510	1.08	/
	.828	2000.	1.0630	1.06	/
	.985	2400.	1.0750	1.03	/
	1.130	2800.	1.0870	1.00	/
	1.270	3200.	1.0985	.98	/
	1.390	3600.	1.1100	.95	/
	1.500	4000.	1.1200	.94	
		5000.	1.1189	.94	/
/					

-- OUTPUT CONTROLS FOR PROPS DATA KEYWORDS RPTPROPS 1 1 1 0 1 1 1 1 /

SOLUTION

----THE SOLUTION SECTION DEFINES THE INITIAL STATE OF THE SOLUTION ----- VARIABLES (PHASE PRESSURES, SATURATIONS AND GAS-OIL RATIOS) \_\_\_\_\_ \_\_\_\_ -- DATA FOR INITIALISING FLUIDS TO POTENTIAL EQUILIBRIUM \_\_\_ OWC GOC RSVD --DATUM DATUM OWC GOC RVVD SOLN --DEPTH PRESS DEPTH PCOW DEPTH PCOG TABLE TABLE METH EQUIL 8400 4880 8500 0 0 0 1 0 0 /

-- VARIATION OF INITIAL RS WITH DEPTH ---- DEPTH RS RSVD 5000 1.1 8000 1.4 /

SUMMARY

----- THIS SECTION SPECIFIES DATA TO BE WRITTEN TO THE SUMMARY FILES ----- AND WHICH MAY LATER BE USED WITH THE ECLIPSE GRAPHICS PACKAGE

\_\_\_\_

#### EXCEL

SEPARATE

--REQUEST PRINTED OUTPUT OF SUMMARY FILE DATA

RUNSUM

FOPR FWPR FGPR FOPT FWPT FGPT FOE FGOR FVPR FWIR FWIT FWCT FLPR FPR WGOR 'PRODUCER'/ WBHP 'PRODUCER' 'INJECTOR1' / BPR --Pressure in cell 551/ / BGSAT --Gas saturations in indicated cells 10 5 2 / 152/

```
/
BWSAT
--Water saturations in indicated cells
10 5 2 /
1 5 2 /
/
```

SCHEDULE \_\_\_\_\_ ----- THE SCHEDULE SECTION DEFINES THE OPERATIONS TO BE SIMULATED \_\_\_\_\_ -- CONTROLS ON OUTPUT AT EACH REPORT TIME RPTSCHED 0 1 0 1 1 0 4 2 2 0 0 2 0 1 0 0 0 0 / --IMPES -- 1.0 1.0 10000.0 / -- SET 'NO RESOLUTION' OPTION --DRSDT -- 0 / -- SET INITIAL TIME STEP TO 1 DAY AND MAXIMUM TO 6 MONTHS TUNING 1 365 / 0.1 0.001 1.0E-7 / / -- WELL SPECIFICATION DATA \_\_\_ \_\_\_ WELL GROUP LOCATION BHP PI NAME NAME I J DEPTH DEFN \_\_\_ WELSPECS 'PRODUCER' 'G' 10 5 8350 'OIL' / 'INJECTOR1' 'G' 1 5 8350 'WAT' / / -- COMPLETION SPECIFICATION DATA \_\_\_ WELL -LOCATION- OPEN/ SAT CONN WELL \_\_\_ NAME I J K1 K2 SHUT TAB FACT DIAM \_\_\_ COMPDAT 'PRODUCER' 10 5 2 2 'OPEN' 0 -1 0.5 / 'INJECTOR1' 1 5 2 2 'OPEN' 1 -1 0.5 /

/ -- PRODUCTION WELL CONTROLS \_\_\_ -- WELL OPEN/ CNTL OIL WATER GAS LIQU RES BHP -- NAME SHUT MODE RATE RATE RATE RATE RATE WCONPROD 'PRODUCER' 'OPEN' 'ORAT' 1000 / / -- INJECTION WELL CONTROLS \_\_\_ -- WELL INJ OPEN/ CNTL FLOW -- NAME TYPE SHUT MODE RATE WCONINJE 'INJECTOR1' 'WATER' 'OPEN' 'RATE' 1000 / / TSTEP 10\*0.03 / TSTEP 10\*0.3 / TSTEP 10\*3 / -- 30 DAYS TSTEP 11\*30 / -- YEAR 1 TSTEP 12\*30 / -- YEAR 2 TSTEP 12\*30 / -- YEAR 3 TSTEP 12\*30 /

-- YEAR 4

TSTEP 12*30 / YEAR	5		
TSTEP 1*30 / END ========		 	

#### Apéndice B: Datos de entrada utilizados en PHREEQC para ajustar el Modelo Geoquímico

propuesto por Dang (2013).

```
SOLUTION 0 CaCl2
                       mol/L
       units
                       0.01326
       Na
                       0.000148
       Ca
       Cl
                       0.01622
SOLUTION 1-40 Initial solution for column
       units
                       mol/L
                       1.326
       Na
       Ca
                       0.148
       Cl
                       0.1622
END
EXCHANGE 1-40
       -equilibrate 1
       Х
                       0.0011
END
USER PUNCH
 -heading Pore vol
 10 PUNCH (STEP NO + .5) / 40.
END
TRANSPORT
                       40
       -cells
       -lengths
                       0.002
       -shifts
                       100
       -time step
                   720.0
       -flow direction forward
       -boundary conditions flux flux
       -diffusion coefficient 0.0
       -dispersivities 0.002
       -correct disp true
       -punch cells
                     40
       -punch frequency 1
       -print cells 40
       -print frequency 20
SELECTED OUTPUT
                       ex11trn.sel
       -file
                       false
       -reset
       -step
       -totals
                 Na Cl K Ca
       -high_precision true
```

END

*Apéndice C: Módulo de Salinidad Baja previo al acoplamiento de MRST-PHREEQC, se* muestra unas cuantas líneas de los comandos implementados en el Módulo de Salinidad Baja al tiempo cero, previo al acoplamiento de MRST-PHREEQC. La formulación entre los dos estados de mojabilidad se implementó como función de funciones (Function Handle) en MATLAB.

```
function [fn,fluid,state]=getPhreeqc(fluid,state)
% Start the service with PHREEQC and load data base
iphreeqc = actxserver('IPhreeqcCOM.Object');
iphreeqc.LoadDatabase('phreeqc.dat');
```

```
iphreeqc.LoadDatabase('wateq4f.dat');
```

```
\% Transport with equilibrium_phases, exchange, and surface reactions at time zero
```

```
iphreeqc.RunFile('datos.dat');
```

```
iphreeqc.AccumulateLine('RUN_CELLS');
iphreeqc.AccumulateLine(['-cells ', num2str(workload{labindex}(1)), '-
', num2str(workload{labindex}(end))]);
iphreeqc.AccumulateLine('-time_step 0');
```

iphreeqc.RunAccumulated;

```
fn = @(model,dt,teta,states)
tetaStepFunction(model,dt,iphreeqc,teta,states);
%%Set up two Pc curves
Swi=0.2;
Sor=0.2;
s=@(s) (s-Swi)./(1-Swi-Sor);
%fluid.kr_HS.pcOW= @(s) fluid.kr_HS.pcOW (s);
fluid.pcOW = @(s,teta) teta*fluid.kr_HS.pcOW (s) + (1-
teta).*fluid.kr_LS.pcOW(s);
```

```
%%Set up two kr curves
krwmax=0.8; nwmat=2;
krnwmax=0.6; nnwmat=2;
```

Apéndice D: Este apéndice muestra como el simulador modifica la geoquímica reportada por PHREEQC en cada celda utilizando el comando -dump. El bloque de datos DUMP es útil para guardar el estado de un transporte o cualquier otra simulación para poder reiniciar los cálculos desde ese punto; También es posible utilizar la composición guardada de una celda como punto de partida para cálculos adicionales. Cuando se usan módulos IPhreeqc, DUMP puede usarse para escribir composiciones reactivas para que puedan transferirse a otros módulos IPhreeqc; los datos DUMP (cadena o archivo) pueden ser leídos por otro módulo IPhreeqc.

```
# Dumpfile
# Transport simulation 0 Shift 1
#
SOLUTION RAW
                             O Solution after simulation 1.
                             25
 -temp
 -pressure
                             1
  -total h
                             111.01243360825
                             55.50621680464
  -total_o
                             -0.0013040489701324
  -cb
                             0.99736496336076
  -density
  -totals
                             0.0060381096539047
    C1
                             0.0047340617145611
   Na
    0(0)
                             4.8798582377984e-013
  -pH
                             7.0016372375101
  -pe
                             11.365381489799
  -mu
                             0.0053861939479707
  -ah2o
                             0.99981686940577
  -mass water
                             0.99999999999263
  -soln vol
                             1.0029657577044
  -total alkalinity
                             1.0307887085463e-009
  -activities
    Cl
                             -2.2535366675202
    Ε
                             -11.365381489799
    H(0)
                             -29.999461380605
                             -2.358501083666
    Na
    0(0)
                             -29.999461380605
  -gammas
```

- Abdallah, W. (2007). Fundamentals of Wettability. Workshop Schlumberger.
- Anderson, W. (1987). Wettability Literature Survey -Part 4: Effects of Wettability on Capillary Pressure. SPE-15271.
- Austad. (2010). Chemical Mechanism of Low Salinity Water Flooding in Sandstone Reservoirs. SPE 129767.
- Austad. (2013). Water-Based EOR in Carbonates and Sandstones: New Chemical Understanding of the EOR Potential Using "Smart Water". Stavanger, Norway: Elsevier.
- Berg, S. (2010). In *Direct Experimental Evidence of Wettability Modification by Low Salinity* (pp. 314-322). PETROPHYSICS.
- Buckley, J. S., Takamura, K., & Morrow, N. R. (1989). *Influence of Electrical Surface Charges* on the Wetting Properties of Crude Oils. SPE16964-PA.
- Corey, A., Rathjens, C., Henderson, J., & Wyllie, M. (1956). *Three-phase relative permeability*. Journal of Petroleum Technology.
- Cotterill J., S. (2014). Low Salinity Effects on Oil Recovery. Imperial College London.
- Dang T.Q.C. (2013). *Modeling Low Salinity Waterflooding: Ion Exchange, Geochemistry and Wettability Alteration.* SPE 166447.
- Dang T.Q.C. (2015). *Modeling and Optimization of Low Salinity Waterflodd*. SPE-173194-MS.
- Donaldson T.F., C. E. (1989). Enhanced Oil Recovery, II: Processes and Operations, Volume 17B 1st Edition. Elsevier Science.

Drummond, C. a. (2004). Fundamental Studies of Crude Oil Surface Water Interactions and its Relationship to Reservoir Wettability. Journal of Petroleum Science and Engineering.

Eclipse. (2009). Reference Manual. Schlumberger.

- Eclipse. (2009). Technical Description.
- Fathi, S. J. (2010). "Smart Water" as a Wettability Modifier in Chalk: The Effect of Salinity and Ionic Composition. Energy & Fuels Article.
- Fjelde, I. (2014). Low Salinity Water Flooding: Effect Of Crude Oil Composition. SPE-169090-MS.
- Frontiers. (2009). Less Salt, More Oil. BP Magazine.
- Grahame, D. (1947). Chem.
- Jadhunandan, P.P., & Morrow, N.R. (1991). Effect of Wettability on Waterflood Recovery for Crude Oil/Brine/Rock Systems. SPE-22597.

James, J. (2013). Enhanced Oil Recovery Field Case Studies. Elsevier.

- Kazemi. (2013). A Novel Mechanistic Approach for Modeling Low Salinity Water Injection. SPE 166523-MS.
- Kazemi. (2014). Coupled Geochemical-Based Modeling of Low Salinity Waterflooding. SPE 169115-MS.
- Kazemi. (2016). Mechanistic Modeling of Low-Salinity Waterflooding Through Coupling a Geochemical Package With a Compositional Reservoir Simulator. *SPE 169115*.
- Lager. (2008). Enhanced Oil Recovery: Evidence of Enhanced Oil Recovery at the Reservoir Scale. SPE 113976.
- Lager A., & Webb J., K. (2006). Low Salinity Water Oil Recovery An Experimental Investigation. *SCA2006-36*.

Lake, L. (1978). Cation Exchange in Chemical Flooding: Part 2—The Effect of Disperskm, Cation Exchange, and Polymer/Surfactant Adsorption on Chemical Flood Environment. SPE 6769.

Lake, L. W. (1989). Enhanced oil Recovery. Austin Texas: Pretince Hall.

Ligthelm, D. J. (2009). Novel Waterflooding Strategy by Manipulation of Injection Brine Composition. SPE 119835.

(n.d.). Low Salinity EOR in Carbonates.

- Majid, c. &. (2015). The Simulation Study Of Low Salinity Water Flooding In Chemical Enhanced Oil Recovery (Eor) Processes In One Of The Iranian Oil Reservoirs.
   Department of petroleum Engineering, Islamic Azad University.
- McGuire, P. (2005). Low Salinity Oil Recovery: An Exciting New EOR Opportunity for Alaska's North Slope. SPE 93903.
- Merkel J. B., F. P. (2002). Groundwater Geochemistry: A Practical Guide to Modeling of Natural. New York: Springer.

Merkel, B. J. (2002). Groundwater Geochemistry. Berlin: Springer.

- Mojarad R.S., S. A. (2007). *Coupled Numerical Simulation of Reservoir Flow with Formation Plugging.* Journal of Canadian Petroleum Technology.
- Morrow, N. B. (2011). Improved Oil Recovery by Low-Salinity Waterflooding. Journal of Petroleum Technology 63.
- Mota, A. J. (2012). Computational Chemistry. España.
- MRST. (2016). An Introduction to Reservoir Simulation Using MATLAB; User Guide for the Matlab Reservoir Simulation Toolbox (MRST). Oslo Norway: SINTEF ICT, Departement of Applied Mathematics.
- Najafabadi, F. (2008). Chemecal Flooding of fractured Carbonates Using Wettability Modifers. *SPE 113369*.

- Nasralla A., R. &.-E.-D. (2012). Double-Layer Expansion: Is It A Primary Mechanism of Improved Oil Recovery by Low-Salinity Waterflooding? SPE 154334. Texas.
- Nasralla A., R. (2011). Impact of Electrical Surface Charges and Cation Exchange on Oil Recovery by Low Salinity Water. SPE 147937. Texas.
- Nasralla A., R. (2014). Demonstrating the Potential of Low-Salinity Waterflood to Improve Oil Recovery in Carbonate Reservoirs by Qualitative Coreflood. *SPE-172010-MS*. Abu Dhabi.
- Nasralla, A. (2016). Potential of Low-Salinity Waterflood To Improve Oil Recovery in Carbonates: Demonstrating the Effect by Qualitative Coreflood. *SPE 172010*.
- Nasralla, R. B.-E.-D. (2011b). *Investigation of Wettability Alteration by Low Salinity Water in Sandstone Rock.* SPE 146322.
- Omekeh. (2011). Experimental and Modeling Investigation of Ion Exchange During Low Salinity Waterflooding. SCA2011-38.
- Omekeh. (2012). Modeling of Ion-Exchange and Solubility in Low Salinity Water flooding. SPE 154144.
- Omekeh, A. (2012). Modeling of Ion-Exchange and Solubility in Low Salinity Water flooding. SPE 154144.
- Parkhurst, D. L., & Appelo, C. (2013). Description of Input and Examples for PHREEQC Version 3. Denver: U.S. Geological Survey.

Qiao. (2015). Modeling Low Salinity Waterflooding in Mineralogically Different Carbonates. SPE-175018-MS.

PHREEQC. (1999). USER'S GUIDE TO PHREEQC (VERSION 2)-A COMPUTER
 PROGRAM FOR SPECIATION, BATCH-REACTION, ONE-DIMENSIONAL
 TRANSPORT, AND INVERSE GEOCHEMICAL CALCULATIONS. Denver, Colorado:
 U.S. Geological Survey.

- Qiao. (2016). Modeling Low-Salinity Waterflooding in Chalk and Limestone Reservoirs. ACS 10.1021.
- Qiao C. (2014). Mechanistic Model for Wettability Alteration by Chemically Tuned Water Flooding in Carbonate Reservoirs. *SPE 170966*.
- Rivet, S. L. (2010). A Core Flooding Investigation of Low Salinity Enhanced Oil Recovery. SPE 134297.
- Robertson, E. (2007). Low Salinity Waterflooding To Improve Oil Recovery- Historical Field Evidence. SPE 109965.
- Schlumberger. (2009). Simulation Software Manuals 2009. Texas:: Schlumberger.
- Seccombe J., Lager A., & Jerauld G. (2010). Demonstration of Low-Salinity EOR at Interwell Scale, Endicott Field, Alaska. *SPE-129692-MS*. USA.
- Sheng J., J. (2013). Enhanced Oil Recovery Fiel Case Studies. USA: Elsevier.
- Sheng, J. J. (2011). Modern Chemical Enhanced Oil Recovery. United States: Elsevier.
- Skrettingland, K. H. (2011). Snorre Low Salinity Water Injection Core Flooding Experiments and Single Well Field Pilot. SPE Reservoir Evaluation & Engineering.
- Tang, G. a. (1999). Oil Recovery by Waterflooding and Imbibition Invading Brine Cation Valency and Salinity. *paper SCA99-11*.
- Tang, G. Q., & Morrow, N. R. (1999). Influence of brine composition and fines migration on crude oil/brine/rock interactions and oil recovery. JPSE24 99-111.
- Voke, O. (2004). *Modeling Of Low Salinity Effects In Sandstone Oil Rocks*. International Journal Of Numerical Analysis and Modeling.

W. J., B. (1967). Model Studies of Pilot Waterflooding. JPT 1475.

- Webb J. K., & Al-Ajeel H. (2003). Low Salinity Oil Recovery -Log-Inyect-Log. SPE 81460.
- Webb, K. J. (2005). Low Salinity Oil Recovery The Role of Reservoir Condition Corefloods.European Association of Geoscientists and Engineers.

Willhite G., P. (1998). Enhanced Oil Recovery. Texas: SPE Textbook.

- Wu, Y. (2009). Efficient Simulation for Low Salinity Waterflooding in Porous and Fractured Reservoirs. SPE118830.
- Yousef, A. (2011). Laboratory Investigation of the Impact of Injection-Water Salinity and Ionic Content on Oil Recovery From Carbonate Reservoirs. *SPE 137634*.
- Zhang. (2005). The Relative Effects of Acid Number and Temperature on Chalk Wettability. *SPE* 92999.
- Zhang. (2007). Waterflood Performance by Injection of Brine With Different Salinity for Reservoir Cores. SPE 109849.