



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
EXPLORACIÓN Y EXPLOTACIÓN DE RECURSOS NATURALES
YACIMIENTOS

MECANISMOS Y MODELADO NUMÉRICO DE FENÓMENOS FÍSICO-
QUÍMICOS QUE INTERVIENEN EN LA INYECCIÓN DE CO₂ EN MEDIOS
POROSOS.

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

PRESENTA:
ROGELIO LEGORRETA ROMERO

TUTOR
DR. RODOLFO G. CAMACHO VELÁZQUEZ
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA

CIUDAD DE MÉXICO, OCTUBRE DE 2022



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Resumen

La captura y almacenamiento de dióxido de carbono (CCS por sus siglas en inglés, Carbon Capture and Storage) es un proceso estratégico para disminuir la huella de carbón producto de las emisiones de gases de efecto invernadero (GHG por sus siglas en inglés, greenhouse-gases). Los principios básicos para el almacenamiento de dióxido de carbono, producto de los procesos de generación de energía y de otras actividades industriales, consiste en recolectar, transportar e inyectar el dióxido de carbono en formaciones geológicas profundas para su almacenamiento permanente.

El proceso de CCS es considerado indispensable por el Panel Intergubernamental de Cambio Climático (IPCC por sus siglas en inglés, Intergovernmental Panel on Climate Change), con el objetivo de alcanzar las metas de cambio climático acordadas internacionalmente. Dicho proceso es considerado como un puente tecnológico destinado a disminuir las emisiones contaminantes de las actividades económicas basadas en combustibles fósiles mientras se trabaja en un objetivo a largo plazo a través de un sistema de energía sustentable.

El propósito del CCS es evitar de manera permanente que grandes cantidades de CO₂ continúen en el ciclo del carbón, sin embargo, debe asegurarse el almacenamiento en formaciones geológicas a largo plazo, por tal motivo, es importante estudiar los fenómenos fisicoquímicos involucrados en los procesos de su almacenamiento. Para entender dichos fenómenos la simulación numérica de yacimientos basada en modelos matemáticos es una herramienta clave para comprender los procesos.

Esta tesis estudia los efectos fisicoquímicos preponderantes durante el proceso de almacenamiento de CO₂. En el capítulo 1, antecedentes se presentan los principales proyectos de CCS a nivel mundial y se describen a detalle los principales problemas y riesgos asociados al almacenamiento de CO₂. En el capítulo 2, Modelos de solubilidad del CO₂ se describen a detalle las propiedades termodinámicas del CO₂ y modelos de disolución del CO₂ en fase acuosa propuestos por diferentes autores. En el capítulo 3, se da una descripción de los principales tipos de almacenamiento, las formaciones geológicas con mayor capacidad para su almacenamiento y por último los tres principales mecanismos de entrapamiento. El capítulo 4, presenta el estado del arte del transporte reactivo describiendo a detalle las ecuaciones que modelan numéricamente dicho transporte y su acoplamiento. Finalmente, el capítulo 5 presenta seis casos que consideran cada fenómeno relevante en el almacenamiento de CO₂ (Entrampamiento estructural, histéresis, solubilidad, entrapamiento mineral, vaporización de agua y efectos geomecánicos), dichos casos se describen en una malla bidimensional modelada en un simulador numérico composicional comercial (GEM[®]) y acoplado a un módulo geomecánico por un largo periodo de tiempo (400 años).

Abstract

Carbon capture and storage (CCS) is a strategic process to reduce the carbon footprint of greenhouse gas (GHG). The basic principles of the storage of the carbon dioxide, product of power generators processes and other industries activities, is to collect transport and inject carbon dioxide into deep geological formations for permanent storage.

The CCS process is considered indispensable by the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), with the aim achieving internationally targets agreed to avoid climate change targets. This process is considered as a technological bridge destined to reduce the polluting emissions of economic activities based on fossil fuels while working towards a long-term target through a sustainable energy system.

The purpose of CCS is to permanently prevent large amounts of CO₂ from entering the carbon cycle, however, long-term storage in geological formations must be ensured, for this reason, it is important to study the physicochemical phenomena involved in the process for CO₂ storage. ~~From~~ To understand these phenomena, the numerical reservoir simulation based on mathematical models is a key tool to understand the process.

This thesis studies the preponderant physicochemical effects during the CO₂ storage process. In chapter 1, the main CCS projects around the world are presented and the main problems and risks associated with CO₂ storage are described in detail. In chapter 2, the thermodynamic properties of CO₂ and solubility models proposed by different authors are described in detail. Chapter 3 gives a description of the main types of storage and geological

formations, also the three main trapping mechanisms are described. Chapter 4 presents the state of the art of reactive transport, describing in detail the numerical transport equations and how is coupling. Finally, chapter 5 present six cases of study that considered each relevant phenomena for CO₂ storage (Structural trapping, hysteresis, solubility, mineral trapping, water vaporization and geomechanical effects), these cases are described in a 2D model with a commercial compositional simulator (CMG-GEM) and coupled to geomechanical module for a long period (400 years).

Contenido

Resumen.....	1
Abstract.....	3
Lista de figuras	9
Lista de gráficas.....	10
Lista de tablas	13
Introducción	13
1 Antecedentes	21
1.1 Proyectos a nivel mundial	21
1.2 Problemática y riesgo durante el almacenamiento.....	25
2 Modelos de solubilidad del CO2	27
2.1 Propiedades termodinámicas.....	28
2.1.1 Diagrama de fases del CO2	28
2.1.2 Temperatura superficial, gradiente geotérmico, y gradiente de presión.....	30
2.2 Ecuación de estado para gases puros	32
2.3 Ecuación de estado para mezclas de gases CO2 – H2O	33
2.3.1 Modelo de solubilidad de Daun & Sun (2003)	34
2.3.2 Modelo de solubilidad de Pruess & García (2002)	37
2.3.3 Modelo de solubilidad de Xu Et. Al. (2004)	38
2.3.4 Modelo de solubilidad de Spycher et. al. (2005).....	40
3 Mecanismos que impactan en el almacenamiento de CO2	48
3.1 Almacenamiento de CO2.....	48
3.2 Formaciones geológicas	49
3.3 Mecanismos de entrapamiento Geoquímico.....	50
3.3.1 Entrampamiento hidrodinámico.....	50
3.3.2 Entrampamiento por disolución	51
3.3.3 Entrampamiento mineral.....	59
3.4 Parámetros cinéticos.....	63
3.4.1 Constante de la velocidad de reacción.....	64

3.4.2	Área superficial reactiva.....	65
3.5	Mecanismos de transporte.....	68
3.5.1	Difusión	68
3.5.2	Coeficiente efectivo de difusión.....	69
3.6	Evaluación de las interacciones CO2-Roca-Agua	72
3.6.1	Experimentos de laboratorio (“Impacto total” y “Experimentos específicos”)	72
3.6.2	Observaciones de análogos naturales.....	74
3.6.3	Monitoreo y observaciones en campo.....	76
3.6.4	Modelado numérico.....	77
4	<i>Modelado de transporte reactivo – Estado del Arte</i>	80
4.1	Modelado del equilibrio termodinámico	81
4.1.1	Equilibrio químico en soluciones acuosas.....	82
4.1.2	Actividad.....	86
4.1.3	Modelos de actividad	88
4.1.4	Implementaciones numéricas.....	92
4.2	Modelos cinéticos	93
4.3	Modelos de transporte reactivo	97
4.3.1	Gobierno de ecuaciones y acoplamiento entre varios procesos	98
4.3.2	Implementaciones numéricas.....	100
4.4	Requerimientos para el modelado geoquímico en el almacenamiento de CO2	102
4.5	Códigos usados en el estudio.....	107
4.5.1	Equilibrio termodinámico (Ley de Henry).	108
4.5.2	Correlaciones de las constantes de Henry.	111
4.5.3	Efecto de la salinidad.	113
4.5.4	Vaporización del agua.	115
4.5.5	Estequiometría de reacción.	118
4.5.6	Equilibrio químico.	120

4.5.7	Reacciones de equilibrio químico con factor de amortiguamiento.	123
4.5.8	Reacciones de disolución y precipitación de minerales.	124
4.5.9	Reacciones de Arrhenius.	129
4.5.10	Componentes de la ecuación de balance de materia:	130
4.5.11	Eliminación de las velocidades de equilibrio químico.	133
4.5.12	Método de solución.	136
5	<i>Modelado numérico de la inyección de CO2 en acuíferos salinos.....</i>	139
5.1	Información requerida	139
5.2	Modelo base con entrapamiento estructural	140
5.3	Efecto de entrapamiento por histéresis.....	143
5.4	Efecto de entrapamiento por solubilidad del CO2 en la fase acuosa.....	150
5.5	Entrapamiento mineral	154
5.6	Vaporización del agua	164
5.7	Acoplamiento geomecánico para evaluar el comportamiento de la roca sello 167	
6	<i>Conclusiones</i>	182
	<i>Referencias.....</i>	185
	Apéndice A. Geomecánica aplicada al almacenamiento de CO2.....	198
	Ap. A.1. Fuga en rocas sello.....	198
	Ap. A.1.1. Conceptos básicos de la mecánica de rocas.....	198
	Ap. A.1.1.1 Gradiente de fractura.....	199
	Ap. A.1.1.2 Poroelasticidad.....	200
	Ap. A.1.1.3 Módulo de Young	204
	Ap. A.1.1.4 Relación de Poisson.....	205
	Ap. A.1.1.5 Módulo de Corte	206
	Ap. A.1.1.6 Módulo volumétrico.....	206
	Ap. A.1.1.7 Esfuerzo efectivo	207
	Ap. A.1.1.8 Comportamiento no elástico.....	208
	Ap. A.1.1.9 Modelo de Mohor-Coulomb	210

Ap. A.2. Ecuaciones básicas.....	213
6.1.1 Ecuación de equilibrio.....	218
Ap. A.2.1. Relación Desplazamiento-Deformación	219
Ap. A.2.2. Relación constitutiva para rocas	219
Ap. A.2.3. Efectos geomecánicos en la porosidad	222
Ap. A.2.4. Efectos geomecánicos en la permeabilidad	223
Ap. A.3. Esquema de solución	224
Ap. A.3.1. Método iterativo Acoplado	224
Ap. A.3.2. Método iterativo acoplado explícito	229
Ap. A.4. Permeabilidad de fractura	230
Ap. A.4.1. Modelo de Barton-Bandids	232

Lista de figuras

Figura. 1.1.1 Progreso actual del desarrollo de tecnologías de captura, almacenamiento y utilización de carbón en términos de nivel de desarrollo tecnológico (TRL). BECCS = bioenergía con CCS, IGCC = ciclo combinado de gasificación integrada, EGR = recuperación mejorada de gas, EOR = recuperación mejorada de petróleo, NG = gas natural. Nota: La utilización de CO ₂ (no EOR) refleja una amplia gama de tecnologías, la mayoría de las cuales se han demostrado conceptualmente a escala de laboratorio. La lista de tecnologías no pretende ser exhaustiva, Energy Environ. Sci, 2018, 11, 1062.	24
Figura. 1.1.2 La capacidad de captura de CO ₂ de los proyectos de CCS-CCUS a escala comercial en todo el mundo. El número etiquetado en cada proporción corresponde al número de proyectos. Datos de “Global CCS Institute”	25
Figura. 3.5.1 Para poder generarse la difusión las especies acuosas deben recorrer un camino largo en una sección transversal reducida.	72
Figura. 4.3.1 Ecuaciones que gobiernan el sistema de transporte reactivo acoplado para una sola fase, Steefel et al., 2005.....	98
Figura. 5.2.1 Malla de simulación 100x1x20.	141
Figura. 5.7.1 Configuración de la malla de simulación.	169
Figura. 5.7.2 Configuración del modelo estático representado por tres intervalos porosos y permeables y dos rocas sello (shale).....	170
Figura. 5.7.3 Plano “j” del modelo 2D para evaluar el esfuerzo normal efectivo de las formaciones impermeables.	176
Figura. Ap. A.1.1.1 Comportamiento del gradiente de fractura.	199
Figura. Ap. A.1.1.2 Tensor en 3D de esfuerzo normal y de corte para un sistema coordinado arbitrario. El símbolo σ se refiere a un esfuerzo normal mientras que τ se refiere a un esfuerzo de corte (Fuente: http://www.sv.vt.edu/classes/ESM4714/methods/EEG.html).....	202
Figura. Ap. A.1.1.3 Comportamiento esfuerzo – deformación lineal para un material sólido isotrópico.	204
Figura. Ap. A.1.1.4 Deformación axial y transversal debido a los esfuerzos axiales. ϵ_1 representa la deformación axial mientras que ϵ_2 corresponde a la expansión total del material debido a la tensión axial.....	206
Figura. Ap. A.1.1.5 Presión de poro, esfuerzo efectivo y total actuando en el medio poroso (Tran et al. 2005).	208
Figura. Ap. A.1.1.6 Comportamiento no-elástico para materiales con diferentes propiedades mecánicas (Marsden, 2007).	210
Figura. Ap. A.1.1.7 Diagrama Semicircular de Mohr. σ_1 y σ_3 representan el esfuerzo máximo y mínimo respectivamente. σ_n es el esfuerzo normal en el momento de la falla, C indica la fuerza de fricción interna del material (cohesión), ϕ es el ángulo de fricción, β , es el ángulo en el que se inicia la rotura media desde la dirección del máximo esfuerzo normal.	211
Figura. Ap. A.1.1.8 Algunas formas de promover o prevenir las fallas. A) La falla se alcanza aumentando el esfuerzo axial, B) El incremento de la presión provoca la falla, C) La falla se evita aumentando ambos esfuerzos, aunque el esfuerzo desviado también aumenta y D) El material se aleja de la falla disminuyendo la presión de poro.....	213
Figura. Ap. A.2.1 Variación de la porosidad con respecto de la longitud de escala.....	214

Figura. Ap. A.2.2 Ejemplo de un Volumen de Elemento Representativo (REV)	215
Figura. Ap. A.3.1 Aproximación de acoplamiento iterativo	229
Figura. Ap. A.3.2 Aproximación de acoplamiento explicito	230
En la siguiente figura (Ap. A.4.1) el esfuerzo normal a la fractura se denomina esfuerzo efectivo normal de fractura (σ/fn) y el esfuerzo paralelo a la fractura se denomina esfuerzo cortante de fractura (τ). En este caso la roca falla debido al esfuerzo cortante. El esfuerzo cortante (τ) hace que las dos partes de un bloque se deslicen una en contra de la otra, mientras que el esfuerzo efectivo de fractura normal hace que la abertura en un bloque sea más estrecha si el esfuerzo (σ/fn) es de compresión.....	231
Figura. Ap. A.4.2 Apertura de Fractura y bloque sujeto a cargas.	231
Figura. Ap. A.4.3 Modelo de Barton-Bandis modificado para la permeabilidad de fractura.	233

Lista de gráficas

Gráfica 2.1.1 Diagrama de fases del CO ₂ , Bachu (2002)	29
--	----

Gráfica 2.1.2 Envolvente de fases del CO ₂ , Bachu (2002).	30
Gráfica 2.1.3 Variación de la densidad v.s. la profundidad del CO ₂ , Bachu (2002).	32
Gráfica 3.3.1 Solubilidad del CO ₂ en la salmuera.	53
Gráfica 5.2.1 Acumulado de gas, Gasto de gas y Presión en el fondo del Pozo v.s. Tiempo.	142
Gráfica 5.2.2 Saturación de gas en el plano “J” para los años 2000, 2001, 2050 y 2100.	143
Gráfica 5.3.1 Saturación de gas para los años 2000, 2001, 2050 y 2100.	144
Gráfica 5.3.2 Sg < Sgc - Saturación de gas atrapado, para el año 2400.	145
Gráfica 5.3.3 CO ₂ atrapado en un proceso WAG a diferentes gastos de agua (10, 15 y 25 m ³ /d).	145
Gráfica 5.3.4 Inyección de CO ₂ , sin inyección posterior de agua (superior) e inyección de agua 15 m ³ /d (inferior).	146
Gráfica 5.3.5 Malla con modificador de volumen en la frontera del yacimiento para representar un acuífero infinito.	147
Gráfica 5.3.6 Comparación del volumen acumulado de gas para el Caso Base y Con acuífero infinito.	148
Gráfica 5.3.7 Comparativa de presión del acuífero, saturación de gas y densidad molar del CO ₂ para el Caso Base y con Acuífero Infinito en el año 2400.	149
Gráfica 5.4.1 CO ₂ disuelto vs. Tiempo para los casos que consideran solo histéresis e histéresis con solubilidad.	150
Gráfica 5.4.2 Visualización del plano “J” para las propiedades fracción del CO ₂ disuelto en agua, densidad del agua vs. tiempo (años 2001, 2100 y 2400).	151
Gráfica 5.4.3 Modelado de la solubilidad del CO ₂ mediante el método de Li-Nghiem (verde) y Harvey (rojo).	152
Gráfica 5.4.4 Plano “J” comparando el método de Li-Nghiem (izquierdo) y Harvey (derecho), para el año 2400.	153
Gráfica 5.4.5 CO ₂ disuelto para el caso base y el caso con acuífero infinito mediante el método de Harvey.	153
Gráfica 5.4.6 Plano “J” visualizando el CO ₂ disuelto para el caso base y el caso con acuífero infinito mediante el método de Harvey.	154
Gráfica 5.5.1 Cambios molares de los minerales, anortita, dolomita, calcita, caolinita, ilita, cuarzo y feldespato.	158
Gráfica 5.5.2 Concentración de iones Ca ⁺⁺ y Mg ⁺⁺ en la fase acuosa.	159
Gráfica 5.5.3 Comportamiento de la masa molar del CO ₂ en fase acuosa y en fase gaseosa. ..	160
Gráfica 5.5.4 Comportamiento del volumen poroso.	160
Gráfica 5.5.5 Comparativas de los cambios molares de los minerales, feldespato, cuarzo, ilita, caolinita, calcita y dolomita, entre el caso base (color azul) y el caso con acuífero infinito (color rojo).	162
Gráfica 5.5.6 Volúmenes molares del CO ₂ en fase gaseosa (superior) y en fase acuosa (inferior), para el caso base (azul) y el caso con acuífero infinito (rojo).	163
Gráfica 5.5.7 Comportamiento del volumen poroso, caso base (rojo) y caso con acuífero infinito (azul).	163
Gráfica 5.6.1 Fracción molar del componente H ₂ O en fase vapor para el caso base en los años 2001, 2050, 2100 y 2400.	165

Gráfica 5.6.2 parámetros de densidad del agua y la fracción molar del componente H ₂ O en fase gaseosa de la celda [4, 1, 16].	166
Gráfica 5.6.3 Fracción molar del componente H ₂ O en fase gaseosa, años 2002, 2050, 2100 y 2400.	167
Gráfica 5.7.1 Permeabilidades relativas para ambos sistemas matriz y fractura.	171
Gráfica 5.7.2 Esfuerzo efectivo normal en la roca sello – 2 (Bloque [51,1,12]) vs. tiempo, para los casos de alto gasto de inyección de CO ₂ .	177
Gráfica 5.7.3 Fracción molar del CO ₂ para el bloque [51,1,11], Al existir una apertura de las fracturas en la roca sello el intervalo-2 asociado al bloque empieza a saturarse de CO ₂ .	177
Gráfica 5.7.4 Esfuerzo efectivo normal en la roca sello – 2 (Bloque [51,1,6]) vs. tiempo, para los casos de alto gasto de inyección de CO ₂ .	178
Gráfica 5.7.5 Fracción molar del CO ₂ para el bloque [51,1,5], Al existir una apertura de las fracturas en la roca sello-1 el intervalo-1 asociado al bloque empieza a saturarse de CO ₂ .	178
Gráfica 5.7.6 Esfuerzo efectivo normal en la roca sello – 2, bloque [51,1,12] vs. tiempo, para los casos de bajo gasto de inyección de CO ₂ .	179
Gráfica 5.7.7 Esfuerzo efectivo, Permeabilidad en la dirección “k” vs. tiempo, para el bloque [51, 1, 12].	180
Gráfica 5.7.8 Fracción molar del CO ₂ en fase gaseosa del plano “j” para el caso isotérmico, con 5 años de inyección de CO ₂ a alto gasto y tiempo total de simulación 9 años.	181
Gráfica 5.7.7 Fracción molar del CO ₂ en fase gaseosa del plano “j” para el caso isotérmico, con 5 años de inyección de CO ₂ a bajo gasto y tiempo total de simulación 9 años.	181

Lista de tablas

Tabla 2.3.1 Parámetros de ajuste polinomial a_i ; Modelo de solubilidad de Daun & Sun (2003).	37
Tabla 2.3.2 Coeficientes de Polinomios de Ajuste Modelo de solubilidad de Pruess & García (2002).	38
Tabla 2.3.3 Constantes de ajuste Modelo de solubilidad de Xu Et. Al. (2004).	40
Tabla 3.2.1 Capacidad de almacenamiento de las formaciones	49
Tabla 3.3.1 Modelos de coeficientes de actividad y fuerzas iónicas.	59
Tabla 4.5.1 Coeficientes para el cálculo de la presión de saturación.	116
Tabla 5.1.1 Propiedades del Yacimiento.	139
Tabla 5.1.2 Propiedades PVT del CH ₄ y del CO ₂ .	140
Tabla 5.1.3 Permeabilidades relativas Agua-Petróleo y Líquido-Gas.	140
Tabla 5.5.1 Reacciones de equilibrio químico para la fase acuosa.	155
Tabla 5.5.2 Reacciones de disolución/precipitación mineral.	155
Tabla 5.5.3 Reacciones de disolución/precipitación mineral (Continuación).	155
Tabla 5.5.4 Concentración inicial de minerales en la Fase Acuosa	156
Tabla 5.5.5 Principales “Keywords” para modelar los efectos geoquímicos del almacenamiento de CO ₂ en el simulador composicional GEM [®] .	157
Tabla 5.7.1 Propiedades de la malla de simulación	168
Tabla 5.7.2 Espaciamiento de celdas en la dirección “i”.	169
Tabla 5.7.3 Configuración y espesor de intervalos.	169
Tabla 5.7.4 Cima, porosidad en matriz y fractura y espaciamiento de fracturas.	170
Tabla 5.7.5 Permeabilidades de matriz y de fractura por intervalo y roca sello.	171
Tabla 5.7.6 propiedades del CO ₂ modeladas por la EOS de PR.	172
Tabla 5.7.7 Parámetros de presión y profundidad.	172
Tabla 5.7.8 Propiedades geomecánicas, Módulo de Young y Relación de Poisson.	172
Tabla 5.7.9 Parámetros requeridos para inicializar el modelo de Barton-Bandis.	173
Tabla 5.7.10 Parámetros de compactación y dilatación.	173
Tabla 5.7.11 Coeficiente de expansión térmica y Temperatura de yacimiento.	174
Tabla 5.7.12 Distribución de esfuerzos	174
Tabla 5.7.13 Gradientes de esfuerzos.	174
Tabla 5.7.14 Tiempo de simulación.	174
Tabla 5.7.15 Propiedades del pozo inyector de CO ₂ .	175
Tabla 5.7.16 Escenarios propuestos.	175

Introducción

El término denominado “Cambio climático” se usa generalmente para referirse a los cambios naturales observados recientemente, estos parámetros se utilizan para predecir el

comportamiento de los siguientes 100 años. La temperatura del planeta está cambiando constantemente como consecuencia de las variaciones naturales y de la actividad industrial del hombre. El principal mecanismo antropogénico cuyo reflejo es el cambio climático, es derivado de la emisión de CO₂ y de otros gases que contribuyen al efecto invernadero que principalmente provienen de combustibles fósiles, debido al crecimiento industrializado de muchos países y como consecuencia, el consumo de dichos combustibles ha incrementado miles de veces en el mundo (IPCC 2007).

El proceso de captura y almacenamiento de carbón es conocido como CCS (siglas en inglés, "Carbon Capture and Storage"), es una tecnología que cada vez se difunde más a nivel mundial ya que permite prevenir daños medioambientales como el cambio climático ocasionado por fuentes antropogénicas derivado de diversas industrias de procesamiento como centrales eléctricas (IPCC 2007). CCS se da a partir de la recolección de CO₂ de fuentes que comúnmente se localizan a grandes distancias como las centrales eléctricas seguidas por un proceso de compresión, transporte e inyección en formaciones de gran profundidad (Holloway, 2007). Desde que CCS se implementó aproximadamente un millón de toneladas de CO₂ se han almacenado anualmente desde 1996 en acuíferos salinos encima de la formación gasífera Sleipner ubicada en costas de Noruega (El CO₂ es separado del gas natural y reinyectado, Korbol y Kaddour, 1996). A partir de ese año se han desarrollado más proyectos de CCS a lo largo del mundo, como en la provincia de Alberta cerca del lago Wabmun en Canadá, en Salah en Argelia, en el campo petrolero de Weyburn en Canadá, Frio en Texas, Dogger en la provincia de Paris y Nagaoka en Japón (Audigene et al. 2007, Gaus et al. 2005, Gunter 1996, Hitchon, 1996, Kharaka et al. 2006, Mito et. al 2008).

Existen cuatro tipos de formaciones geológicas que pueden usarse como almacenadoras de CO₂; Yacimientos de petróleo y gas depresionados, acuíferos salinos profundos, mantos de carbón profundos y cavernas de sal. Entre estas opciones, los yacimientos petroleros depresionados son los principales candidatos para inyectar y almacenar CO₂, (10,000 Gt globalmente, Holloway, 2001). También, los acuíferos salinos son relativamente abundantes a nivel mundial como en las costas de Reino Unido y Estados Unidos. Comúnmente la salinidad de los acuíferos excede los 10,000 mg/L de sólidos disueltos por lo que dicha concentración impide que sean aptos para consumo humano (Environmental Protection Agency, 2001), por lo que su uso como almacenamiento de CO₂ es adecuado. En las últimas décadas, la tecnología que se aplica en el almacenamiento de CO₂, ha sido derivada a partir de la industria petrolera en los procesos de recuperación mejorada, por lo que los conocimientos técnicos y nuevos desarrollos pueden ser extrapolados en los procesos de captura, inyección y almacenamiento de CO₂.

El almacenamiento de CO₂ concierne al interés público y a la comunidad científica, pero dicho almacenamiento debe ser efectivo por un periodo de 10 mil años (Lindeberg, 2002) por lo que es crucial que su almacenamiento sea seguro. Un problema crítico del almacenamiento de CO₂ son los costos asociados a su procesamiento y separación. Anteriormente, la mayoría de los investigadores asumían que la inyección se daría al 100% de su concentración, sin embargo, recientemente se considera que el CO₂ pueda llevar impurezas, lo que vuelve más atractivo el proceso ya que reduce los costos asociados al procesamiento (Knauss et al. 2005). Por ejemplo, los costos relacionados a la captura de CO₂ que contiene impurezas por gases de combustión o por un proceso de gasificación de carbón representan el 75% del costo total del CCS "Carbon Capture and Storage" (Knauss et al. 2005). Dado lo anterior, se podrían tener ventajas derivadas

del almacenamiento de CO₂ con impurezas en acuíferos salinos profundos, dado que podrían disminuir sustancialmente los costos y su almacenamiento se realizaría de forma segura (Bachu et al. 2009, Crandell et al. 2009, Ellis et al. 2010, Knauss et al. 2005, Xiao et al. 2009), el único problema es la inyectabilidad que se tiene en estos acuíferos.

La composición de la línea de inyección de gas depende de diferentes factores. Estos factores incluyen la fuente de combustible de la central eléctrica, las condiciones de operación, la naturaleza y eficiencia del procesamiento del gas combustible antes de su compresión. Adicionalmente, el proceso de captura determinará la pureza del CO₂ (De Visser et al. 2008). Estas impurezas afectarán la miscibilidad, la migración y las interacciones geoquímicas con la roca almacén. El CO₂ o CO₂ con impurezas inyectado, no necesariamente se encuentra en equilibrio con los fluidos del acuífero y los minerales, pudiendo ocasionar disolución o precipitación en la matriz de la roca, modificando la porosidad. Por lo que muchos estudios de modelos se encuentran disponibles en la literatura (Crandell et al. 2009, Ellis et al. 2010, Knauss, 2005, Xu, 2007) enfocándose en los procesos químicos donde se incluye la co-inyección de H₂S o SO₂ con CO₂. Un estudio geoquímico realizado por Knauss et al. (2005) donde usó un modelo unidimensional y se simuló transporte reactivo en un acuífero, generó resultados donde sugiere que la inyección de CO₂ con H₂S no tiene impactos significativos en cuanto a geoquímica se refiere si se compara con una corriente de CO₂ pura, sin embargo, no se incluyó metano como co-inyección con CO₂ durante su almacenamiento.

La presencia de impurezas como el CH₄ no se originan únicamente en la corriente que se inyecta (Pevzen, 2012), también puede estar presente en la salmuera (Kharaka et al, 2006). La

presencia de CH₄ es atribuible al fenómeno de metanogénesis, generado a partir de un proceso en un medio microbial, más comúnmente se puede dar en acuíferos salinos profundos. Los efectos asociados a microorganismos en conjunto con el almacenamiento de CO₂ ha sido investigado en acuíferos salinos profundos (Kirk, 2011, Morozova et al. 2010). El estudio de Morozova (2010) reveló que la inyección de CO₂ cambia el constituyente de metanógenos y reductores sulfatos en acuíferos profundos. Sin embargo, ningún estudio está relacionado con los efectos de procesos en medios microbiales sobre las propiedades fisicoquímicas de los acuíferos salinos y su potencial influencia en la capacidad de almacenamiento de CO₂.

En la roca almacenadora, se espera que el CO₂ super crítico se disuelva en el acuífero deseado. La salmuera con CO₂ en solución se vuelve ácida y puede reaccionar con la matriz de la roca, lo que genera incertidumbre en la inyección de CO₂ a gran escala. La mayoría de los estudios sobre el sistema CO₂-Salmuera-Roca se centran en el almacenamiento de CO₂ en acuíferos donde la roca almacén es un carbonato o arenisca (Czernichowski-Lauriol et al., 2006; Izgec et al., 2008). Dependiendo de la composición mineralógica de la roca se puede presentar disolución de CO₂ en rocas almacenadoras carbonatadas o precipitación de minerales en acuíferos de arenisca, dicha diferencia se debe a la mayor disponibilidad de minerales reactivos en las areniscas.

El almacenamiento de CO₂ dependerá de la integridad de la roca sello. La roca superior que permite contener al CO₂ dentro de la roca almacén debe de ser impermeable. Se considera que uno de los factores más importantes para el almacenamiento de CO₂ es la integridad de la roca sello. La efectividad de la integridad de la roca sello durante periodos de tiempo geológico

(millones de años) controla la capacidad para prevenir la migración del CO₂ a acuíferos más someros y eventualmente migrar hacia la atmósfera nuevamente. En un sistema de almacenamiento de CO₂ la formación permeable estará en contacto con los fluidos, salmuera, CO₂ y CO₂ super crítico. La roca sello generalmente es de baja a muy baja permeabilidad ($nD \sim \mu D$ o menos), debe estar localizada por arriba de la roca almacén y no debe ocurrir migración (Fleury et al. 2010). Dependiendo de la permeabilidad de la roca almacén una gran cantidad de CO₂ y CO₂ disuelto puede migrar hacia la zona superior de la roca almacén debido a fuerzas de flotación y difusión. Por lo que la concentración a largo plazo de CO₂ inyectado en acuíferos salinos profundos, dependerá de manera crucial de las propiedades de la roca almacenadora.

Ha pasado más de una década desde que se consideró al CCS como la forma más segura de almacenar CO₂ (Gaus, 2010; Wilkinson et al., 2009). Los minerales pueden quedar atrapados mediante el fenómeno de precipitación. La precipitación de minerales secundarios dependerá de la mineralogía de las rocas almacenadoras. Los principales carbonatos que podrían precipitar son; la calcita (CaCO₃), manganesita (MgCO₃), siderita (FeCO₃) y dawsonita (NaAl₂CaCO₃) (Hellevang et al., 2005). Debido a que las reacciones suelen ser muy lentas, la captura de minerales se da en periodos de tiempo prolongados, por lo que es crucial evaluar la precipitación de minerales en combinación de la inyectabilidad con procesos que se presentan a corto plazo como el entrapamiento hidrodinámico y la solubilidad para garantizar la confiabilidad del almacenamiento del CO₂.

La implementación del almacenamiento de CO₂ requiere del conocimiento científico que gobierna el comportamiento fisicoquímico del CO₂ durante y después de la inyección en

acuíferos salinos. Estos cambios se rigen por reacciones geoquímicas entre la roca, la salmuera y los gases inyectados (CO₂ puro o una mezcla de gases de una corriente de desechos industriales). Donde las reacciones químicas se ven afectadas por diferentes factores, como son; la presión, la temperatura, la salinidad, la velocidad de reacción y la solubilidad del CO₂ en la salmuera. Las reacciones son dependientes de la temperatura y la presión de la roca almacenadora, así como de la composición de la corriente de inyección. Comúnmente, la profundidad del acuífero es de un kilómetro o más, a esas condiciones el CO₂ alcanza condiciones super críticas, permitiendo incrementar la densidad del CO₂ y posteriormente ocupar menor volumen, si se comparara con una inyección superficial (Holloway, 2007). Las condiciones súper críticas del CO₂ se obtienen a partir de 7.4 MPa y temperaturas superiores a 31.1 °C (Holloway y Savage, 1993).

El comportamiento de fluidos en medios porosos es muy complejo, debido a los fenómenos químicos, geomecánicos, difusivos y de advección que ocurren en un medio poroso heterogéneo en términos de flujo y de composición mineral. Es sabido, que muchos de los parámetros de transporte hidrológico y reacciones químicas afectan la diagénesis natural de la roca almacenadora, pero cuando se inyecta una corriente de CO₂, es decir existe una gran transferencia de masa en el medio poroso por lo que siguen surgiendo muchas preguntas. Previo a una implementación generalizada, es importante abordar el tema de las alteraciones químicas causadas por estos procesos, los procesos geomecánicos y los efectos sobre los mecanismos de captura, a través del modelado numérico de los fenómenos que se presentan.

Es probable que el modelado de la inyección de CO₂ implique temperaturas moderadas (por debajo de 500 °C), altas presiones (varios cientos de bares) y altas salinidades (mayores que

las del agua de mar). La evaluación de cualquier reacción geoquímica requiere del conocimiento de los procesos que gobiernan el comportamiento de CO₂ y el uso de datos de campo y herramientas numéricas. Los procesos consideran los efectos específicos de los distintos electrolitos disueltos en la salmuera y el comportamiento no ideal del CO₂ e impurezas en la fase gaseosa. La simulación numérica se ha convertido en una técnica ampliamente practicada y aceptada para estudiar los procesos de flujo y transporte en sistemas de flujo en medios porosos en escalas de tiempo corto y largo (Lindeberg et al., 2000; Lindeberg, 2002a; Pruess and Garcia, 2002). En esta tesis se presenta el modelado numérico en un software comercial para modelar la inyección de CO₂ a largo plazo.

El modelo numérico de inyección y almacenamiento de CO₂ implica varios supuestos para representar condiciones de campo realistas. Los supuestos crean incertidumbre en la predicción del modelo por lo que es esencial validar el modelo utilizando datos de laboratorio y campo disponibles en la literatura. Esto se realiza con el objetivo de lograr un nivel aceptable de precisión del modelo predictivo (Annunziatellis et al., 2008; Brennan et al., 2004; Gaus et al., 2004; Holloway et al., 2007; Le Nindre et al., 2006; Lewicki et al., 2007a; Lewicki et al., 2007b; Pearce, 2006; Stevens et al., 2004). La precisión en la predicción del modelo es crucial antes de la implementación del almacenamiento de CO₂.

1 Antecedentes

1.1 Proyectos a nivel mundial

Los primeros proyectos de CO₂-EOR probados a gran escala ocurrieron en la década de 1990 en la Cuenca Pérmica del Oeste de Texas y el sureste de Nuevo México. El primer proyecto se inició en enero de 1972 en el condado de Scurry Texas y el segundo proyecto se inició en abril de 1972 en los condados de Crane y Upton, Texas. Estos dos proyectos de inyección de CO₂ tuvieron tratamientos fiscales especiales de los ingresos petroleros de procedimientos experimentales y mediante un volumen diario de producción sin gravar que fue ofrecido por la Comisión de Ferrocarriles de Texas. Desde ese entonces y hasta ahora se han implementado una serie de nuevos proyectos. Actualmente, existen 111 proyectos de inyección de CO₂ en curso en los Estados Unidos de los cuales 64 se encuentran en la Cuenca Pérmica. A continuación, se presentan algunos ejemplos de proyectos piloto y proyectos comerciales de CO₂-EOR terminados y en curso.

- Cuenca Pérmica (Texas, EE. UU.): Es el sitio más importante de inyección de CO₂-EOR según la medición de la producción de petróleo, donde Occidental Petroleum, Denbury Natural Resources, ExxonMobil, ConocoPhillips, entre otros han desarrollado proyectos de CO₂-EOR desde 1972. La extensa infraestructura y una gran cantidad de fuentes de CO₂ lo convierten en el lugar privilegiado para el desarrollo de este tipo de proyectos. Desde 1986, los proyectos de la Cuenca Pérmica se han más que triplicado y la producción de petróleo ha incrementado a más de un millón de barriles por día, lo cual es el 5% de la producción de petróleo diaria de EUA.

- Yacimiento “Popular Dome” (Montana, USA): Maellan Petroleum Corporation obtuvo permiso de perforación de 5 pozos por parte de un programa piloto de CO2-EOR cuyo inicio fue en 2013, el CO2 inyectado se suministró por la compañía Air Liquide Industrial U.S. por un periodo de dos años.
- Campo petrolero Ghawar (Arabia Saudita): Saudi Aramco ha estado examinando el uso de CO2-EOR en el campo petrolero Ghawar, el campo petrolero más grande de Arabia Saudita según los volúmenes de producción durante los últimos 60 años. La planta de gas Hawiyah es la fuente de CO2 planificada que requiere de un gasoducto en tierra de 70 km para su transporte. Los objetivos específicos de seguimiento de CO2 incluyen el desarrollo de una evaluación clara del potencial de CO2 tanto para EOR como para CCUS (“Carbon Capture Utilisation and Storage”, por sus siglas en inglés), así como la prueba de nuevas tecnologías para el seguimiento de CO2.
- Ilin Oil field (China): PetroChina inició su proyecto piloto Jilin CO2-EOR en 2009, convirtiéndolo en el primer proyecto de CO2-EOR en China. A finales de mayo de 2011 aproximadamente 167,000 toneladas de CO2 fueron almacenadas, mientras que la producción de petróleo asociada a la inyección de CO2 fue de 119,000 toneladas. La fase 2 se programó para iniciar en 2015, cuando se finalice el secuestro de CO2 y se espera que la producción de petróleo se duplique.

Los proyectos de CCS a escala comercial ha sido lento, de los 37 grandes proyectos a gran escala 17 de ellos están en funcionamiento, 4 en construcción y el resto en distintas etapas de desarrollo. Como se muestra en las figuras 1.1.1 y 1.1.2, la mayoría de los proyectos comerciales de CCS a gran escala están ubicados en los Estados Unidos en términos del ciclo de vida del

proyecto (Identificar, Evaluar, Definir, Ejecutar y Operar). Estados Unidos también tiene la mayor porción de proyectos en operación, mayormente la inyección de CO₂ se utiliza como proceso de EOR, adicionalmente, los proyectos de CO₂ tienen la mayor capacidad de captura en comparación con los proyectos del resto del mundo. Century Plant captura 8.4 Mton de CO₂ por año, mientras que Shute Greek Gas Processing Facility captura 7 Mton de CO₂ por año. China tiene el segundo mayor número de proyectos a gran escala. Existen dos proyectos operativos en Noruega, Sleipner captura 1 Mton de CO₂ por año mientras que Snohvit 0.7 Mton de CO₂ por año. De los cinco proyectos en Canadá tres están en operación; Great Plains Synfuel Plant y Weyburn-Midale (3 Mton de CO₂ por año), Proyecto Boundary Dam CCS (1Mton por año), Quest (1 Mton de CO₂ por año). También, existen proyectos de CCS – CCUS en funcionamiento en Brazil, Arabia Saudita y los Emiratos Árabes Unidos. Un requisito fundamental para el éxito de los proyectos de CCS es la disponibilidad de almacenamiento geológico seguro para la captura de CO₂, también, otros factores que pueden ayudar a poner en funcionamiento los proyectos de CCS es integrar un financiamiento seguro, así como políticas fiscales y regulaciones que apoyen la proliferación de este tipo de proyectos.

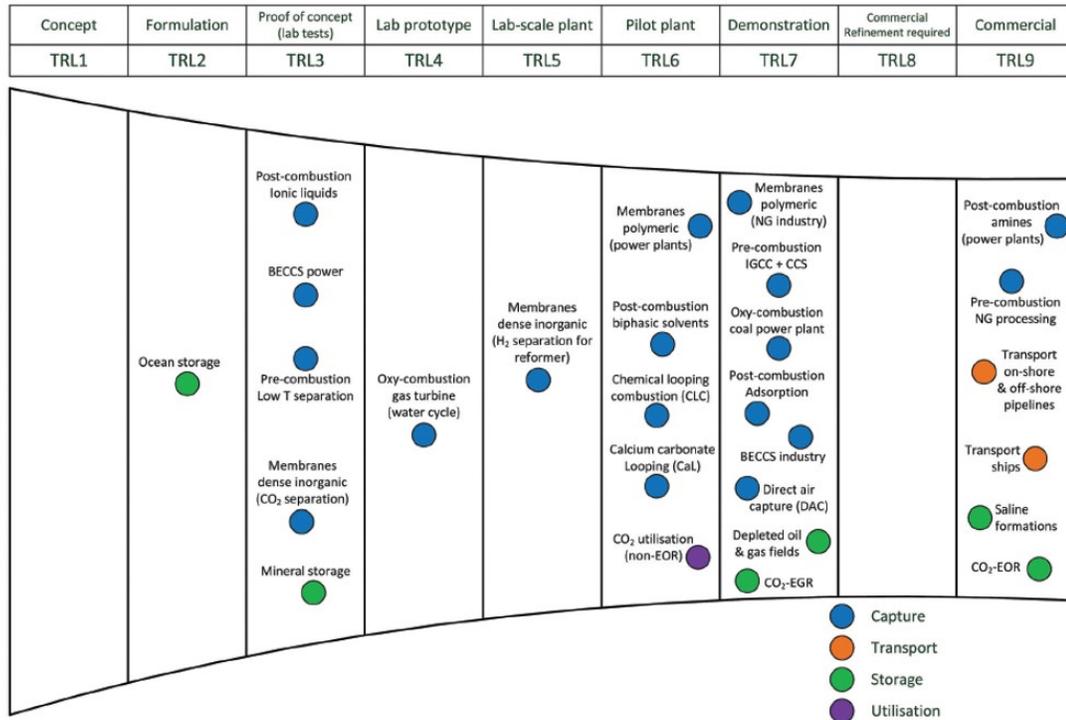


Figura. 1.1.1 Progreso actual del desarrollo de tecnologías de captura, almacenamiento y utilización de carbón en términos de nivel de desarrollo tecnológico (TRL). BECCS = bioenergía con CCS, IGCC = ciclo combinado de gasificación integrada, EGR = recuperación mejorada de gas, EOR = recuperación mejorada de petróleo, NG = gas natural. Nota: La utilización de CO₂ (no EOR) refleja una amplia gama de tecnologías, la mayoría de las cuales se han demostrado conceptualmente a escala de laboratorio. La lista de tecnologías no pretende ser exhaustiva, *Energy Environ. Sci*, 2018, 11, 1062.

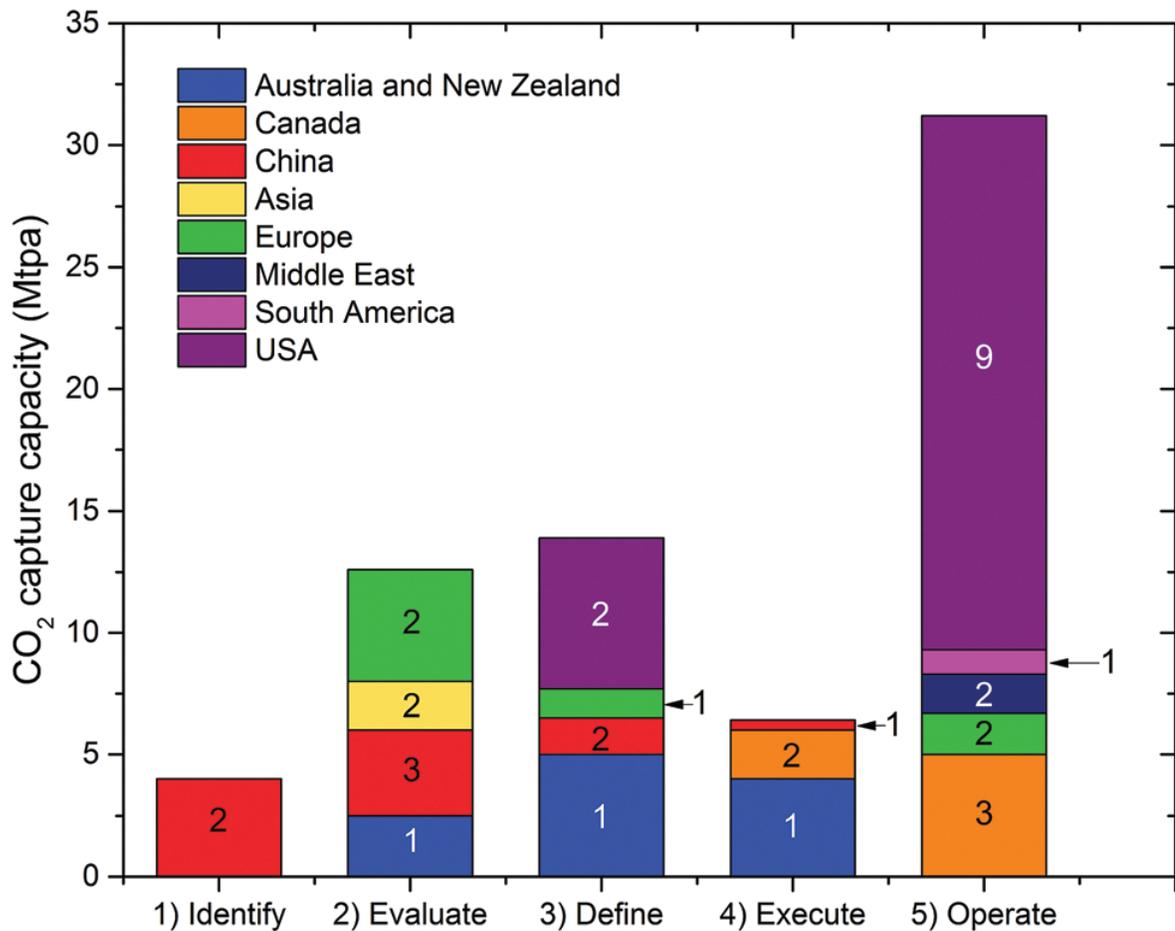


Figura. 1.1.2 La capacidad de captura de CO₂ de los proyectos de CCS-CCUS a escala comercial en todo el mundo. El número etiquetado en cada proporción corresponde al número de proyectos. Datos de "Global CCS Institute".

1.2 Problemática y riesgo durante el almacenamiento

Las principales preocupaciones del almacenamiento de CO₂ son la fuga de este componente a la atmósfera (Celia y Nordbotten, 2009) y el costo total de la tecnología (Knauss et al. 2005; Pires et al, 2001).

En el almacenamiento de CO₂ se deben inyectar grandes cantidades de este fluido en las formaciones subterráneas, lo que da lugar a plumas de CO₂ con una extensión de área del orden de 100 km² o más (Pruess, 2003). Parece inevitable que tales plumas encuentren imperfecciones

en las capas superiores como son fracturas o fallas, permitiendo que el CO₂ se escape del acuífero de almacenamiento primario. Esto podría suceder derivado de los siguientes fenómenos; En condiciones de la roca almacenadora, temperatura y presión por encima de los valores críticos ($T_c=31.1^{\circ}\text{C}$, $P_c=7.38\text{ MPa}$), el CO₂ siempre tenderá a desplazarse hacia arriba, hacia la superficie de la tierra siempre que la permeabilidad vertical sea suficiente para que dichas condiciones se puedan generar. La migración hacia las zonas superiores también puede darse alrededor del pozo, incluyendo los pozos preexistentes donde se pudo haber dado la explotación de petróleo y gas (Gasda et al., 2004) o a lo largo de los pozos perforados como parte de una operación de almacenamiento de CO₂.

Las principales preocupaciones de las fugas de CO₂ se generan debido a las posibles fracturas y/o fallas que puedan generar la migración hacia intervalos superiores, permitiendo su entrada hacia acuíferos subterráneos más someros y el peligro de que éste pueda llegar hasta la superficie. La fuga de CO₂ puede generar la acidificación de agua potable subterránea y provocar la disolución de minerales pesados (tóxicos), mencionados en los análisis que realizaron Van Der Zwaan y Smekens, (2009). Por lo tanto, es imprescindible entender la forma en la que el CO₂ pudiera escapar de los acuíferos de almacenamiento y con base en su entendimiento diseñar un sistema de monitoreo no solo en el acuífero, también, en el sistema de tuberías, incluyendo los pozos inyectores, equipos de procesamiento y almacenamiento, dicho monitoreo debe continuar incluso después del cierre de pozos de inyección de CO₂. También, es importante mantener una evaluación del riesgo del sitio de almacenamiento seleccionado y tener estrategias de mitigación desarrolladas para ser implementadas en caso de que se genere un problema.

2 Modelos de solubilidad del CO₂

El almacenamiento de CO₂ en acuíferos salinos involucra una serie de procesos geoquímicos, geomecánicos y geofísicos complejos e interconectados. Una vez inyectado, parte del volumen de CO₂ se disuelve en la salmuera mientras que el resto permanece en una fase separada que se elevará a través del acuífero. En este capítulo se desea describir el comportamiento del CO₂ bajo una serie de presiones y temperaturas, proporcionando una base para la simulación del transporte reactivo que se presentará en los problemas desarrollados de los capítulos posteriores.

Dependiendo de la temperatura y la presión en los acuíferos salinos profundos, el CO₂ puede presentarse en tres estados de la materia diferentes; Líquido/acuoso, gaseoso y supercrítico. Para estimar los costos de inyección y las fuerzas de flotación, el CO₂ debe inyectarse en un estado super crítico, lo que obliga inyectarlo a la profundidad donde se alcance dicho punto ($T_c = 31.1$ °C y $P_c = 7.38$ MPa). En este estado el CO₂ se comporta como un gas, llenando todo el volumen poroso disponible, pero tiene una densidad que varía de 200 a 900 kg/m³, dependiendo de las condiciones de presión y temperatura.

La concentración del CO₂ en la fase acuosa es influenciada por la temperatura, la presión y la salinidad por lo que el rango de condiciones de estas propiedades en los acuíferos salinos debe integrarse en los modelos de solubilidad del CO₂. En la literatura se pueden encontrar muchos modelos de estado (EOS, por sus siglas en inglés), que calculan la solubilidad del CO₂ bajo diferentes condiciones (Duan y Sun, 2003; Spycher y Pruess, 2005).

La solubilidad del CO₂ en la salmuera aumenta a altas temperaturas, pero disminuye a fuerzas iónicas, la reducción de la solubilidad a las fuerzas iónicas se debe al efecto de la salinidad (Enick y Klara, 1990), se explica por un aumento de la fuerza iónica que obliga a disminuir el coeficiente de actividad del CO₂.

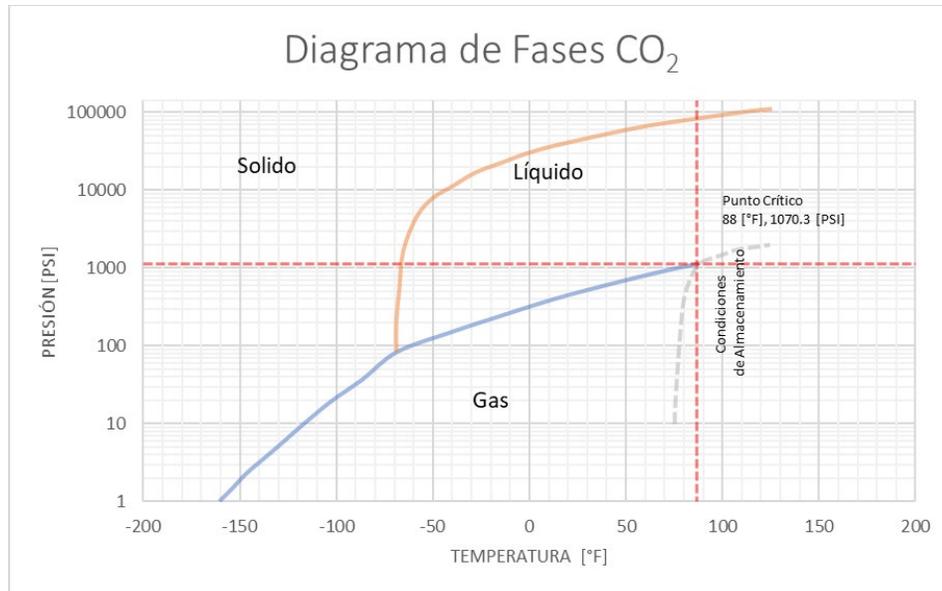
En este capítulo se realiza una descripción general de los simuladores de transporte reactivo utilizados con mayor frecuencia para estudiar el almacenamiento de CO₂ en acuíferos salinos, también se discuten las capacidades y limitaciones de los simuladores. Dichos simuladores se desarrollaron utilizando los modelos de solubilidad del CO₂ disponibles en la literatura.

2.1 Propiedades termodinámicas

2.1.1 Diagrama de fases del CO₂

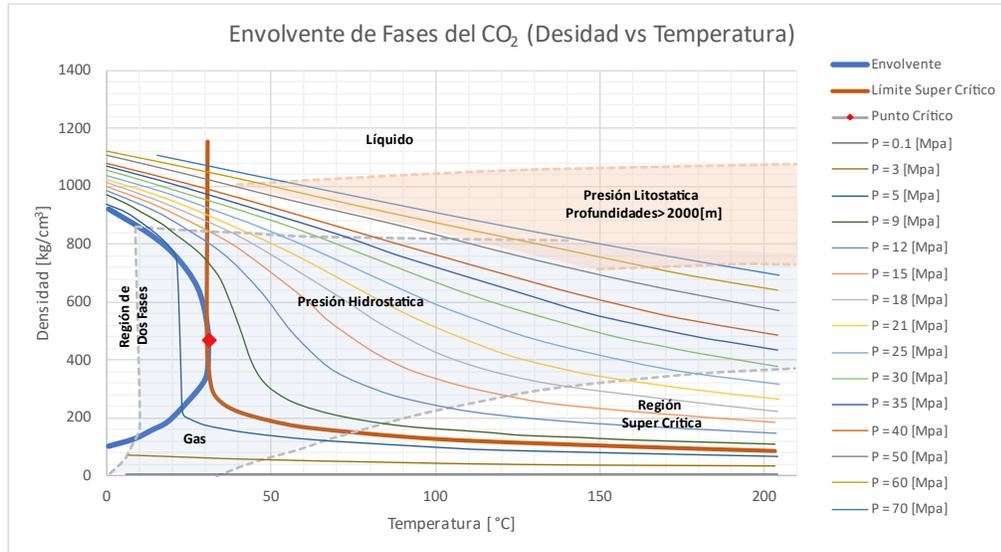
En condiciones atmosféricas y temperaturas normales el CO₂ es estable y más pesado que el aire, con una densidad de 1.872 kg/m³. El CO₂ se encuentra en un estado super crítico cuando la temperatura es superior a 31.1 °C y la presión superior a 7.38 MPa (75.26 kg/cm²),

2.1.1.



Gráfica 2.1.1 Diagrama de fases del CO₂, Bachu (2002).

En condiciones super críticas, el CO₂ se comporta como un gas al llenar todo el volumen disponible, pero tiene una densidad similar a la de un líquido que puede estar en un rango de 150 a 800 kg/m³. Para mejorar la eficiencia de almacenamiento es preferible una alta densidad ya que existiría una mayor masa en el mismo volumen y al mismo tiempo disminuye las fuerzas de flotación y por consiguiente minimizaría la segregación del CO₂. Por ejemplo, a 10 Mpa (101.972 kg/cm²), y 35 °C el CO₂ tiene una densidad aproximada de 700 kg/m³, gráfica 2.1.2, Suponiendo que el espacio poroso está saturado de CO₂, 1 m³ de arenisca con una porosidad del 10% podría contener 70 kg de CO₂.



Gráfica 2.1.2 Envoltorio de fases del CO₂, Bachu (2002).

2.1.2 Temperatura superficial, gradiente geotérmico, y gradiente de presión.

Las condiciones de temperatura y presión dependerán de la profundidad del acuífero, el gradiente geotérmico local y el gradiente de presión. En general, la temperatura y la presión aumentan proporcionalmente con la profundidad en la mayoría de las formaciones geológicas. El gradiente de presión hidrostático promedio es de 10 [MPa/Km] (10 [kg/cm²/Km]). La temperatura a la profundidad determinada se estima mediante:

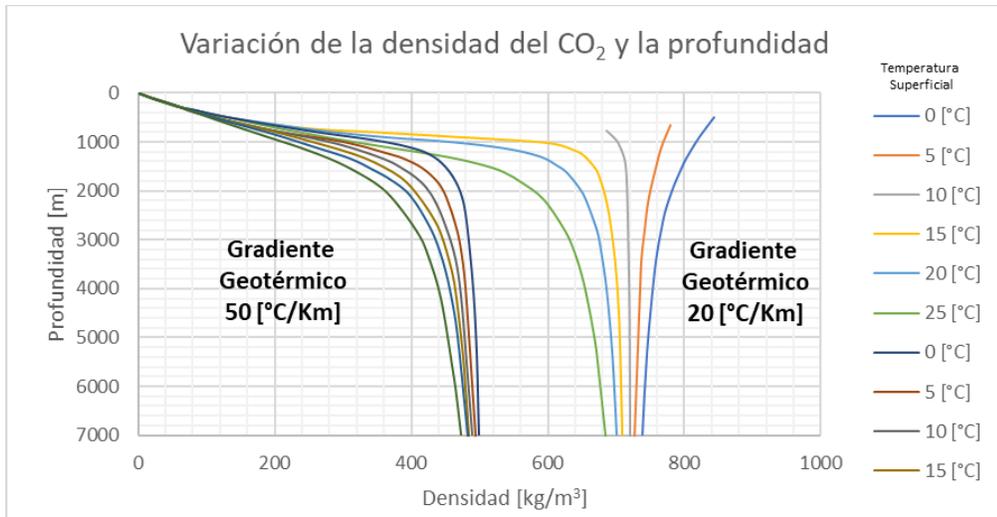
$$T = T_s + G_z z$$

Donde T_s es la temperatura superficial, G_z es el gradiente geotérmico y z es la profundidad. Este valor difiere de un sitio a otro, normalmente dentro de un rango de 0 a 35 [°C] y el gradiente G_z en un rango de 20 a 60 [°C/Km], las formaciones se dividen en cálidas o frías

según las condiciones de temperatura y presión de la formación y el gradiente geotérmico gráfica 2.1.3). En formaciones cálidas la densidad del CO₂ aumenta con la profundidad y en formaciones frías la densidad permanece constante o disminuye a medida que aumenta la profundidad, sin embargo, en la gráfica 4.1.2.1 se observa que la densidad del CO₂ supercrítico es menos sensible a la profundidad cuando se alcanzan límites de 300 [m].

El CO₂ se inyecta mejor a profundidades superiores a 800 [m], asumiendo un gradiente de presión hidrostática y un gradiente geotérmico de 25 [°C/km] ya que en estas condiciones el CO₂ se encuentra en estado super crítico (Holloway y Savage, 1993). Sin embargo, las condiciones de presión y temperatura varían para que el CO₂ alcance un estado super crítico en una roca almacenadora, debido al clima, a las condiciones geológicas, temperatura superficial y gradiente geotérmico (Bachu, 200; Bachu, 2002).

Las cuencas frías son mejores candidatas en comparación con las cuencas cálidas porque alcanzan densidades de CO₂ más altas a profundidades menores. Además, las cuencas antiguas y continentales son buenas candidatas para almacenamiento de CO₂ porque estas cuencas son estables, cercanas a la presión hidrostática, están impulsadas por la topografía y tienen regímenes de flujo regionales dirigidos hacia abajo (Bachu, 2000).



Gráfica 2.1.3 Variación de la densidad v.s. la profundidad del CO₂, Bachu (2002).

2.2 Ecuación de estado para gases puros

La ecuación de estado básica (EOS) es basada en la ley de los gases ideales:

$$P = \frac{RT}{v} \quad \text{Ec. 2.2.1}$$

Donde, P es la presión (Pa), R es la constante universal de los gases (8.314 J/mol-K), T es la temperatura (K) y v es el volumen molar (m³).

Sin embargo, el comportamiento de fases del CO₂ y la geoquímica presente en el medio poroso no es ideal, ya que las especies acuosas no se presentan de forma pura y la solubilidad en el agua es limitada, por ello es necesario integrar nuevas consideraciones a la Ecuación de Estado. La primera aproximación fue desarrollada en 1873 por Van Der Waals y extendida por Redlich & Kwong en 1949.

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{T^{0.5}v(v + b)} \quad \text{Ec. 2.2.2}$$

Donde, P es la presión (Pa), R es la constante universal de los gases (8.314 J/mol-K). T es la temperatura en Kelvin (K), v es el volumen molar, a y b son dos parámetros de ajuste. “a” es la constante de proporcionalidad y “b” es el volumen efectivo de las moléculas contenidas en un mol de un gas. La Ecuación de Estado (EOS) de Redlich & Kwong fue entonces modificada en sus propiedades para el CO₂ y otros gases a presiones y temperaturas elevadas, debido a que los parámetros a y b son función de la temperatura y la presión o de ambos.

2.3 Ecuación de estado para mezclas de gases CO₂ – H₂O

Existen un gran número de Ecuaciones de Estado en la literatura, desarrolladas a partir de trabajos experimentales en los que se describe la solubilidad del CO₂ en agua pura y en una solución acuosa en un rango de temperaturas y presiones. Anderson, (2002); Helgeson et al., (1981); King et al., (1992).

Adicionalmente, se han tabulado modelos de solubilidad en un rango de Temperaturas, Presiones y Salinidades, desarrollados a partir de diferentes enfoques, con el objetivo de correlacionar y ajustar las curvas a partir de datos experimentales. Entre los modelos publicados para el almacenamiento de CO₂ en acuíferos salinos se encuentran Duan et al., (1992a); Duan et al., (1992b); Duan and Sun, (2003); Enick and Klara, (1990); Pruess and García, (2002); Spycher et al., (2003); Spycher and Reed, (1988); Xu et al., (2004b). Las Ecuaciones de Estado con mayor aplicación

para agua pura y salmueras son Duan and Sun, (2003); Pruess and García, (2002); Xu et al., (2004b). Estas Ecuaciones de Estado se corrigen por efectos de salinidad en un rango de temperaturas y presiones.

2.3.1 Modelo de solubilidad de Daun & Sun (2003)

Daun & Sun (Duan & Sun, 2003), presentaron un modelo de solubilidad de CO₂ en NaCl para un amplio rango de salinidades (0 – 200 [bar], 0 – 260 [°C], 0 – 0.43 [m] NaCl). El modelo toma en cuenta no solo la solución rica en NaCl si no también las sales con cationes divalentes como el MgCl₂ y el CaCl₂. Este modelo utiliza el método iterativo de Pitzer, (1973) para calcular el potencial químico del CO₂ en la fase líquida para salinidades de hasta 6 mols. La precisión del modelo se encuentra cerca de la incertidumbre experimental cuando fue validada utilizando varios conjuntos de datos experimentales de la literatura sobre solubilidades de CO₂ en solución del NaCl y CaCl₂ así como en agua de mar. Sin embargo, este modelo tiene un inconveniente que es su confiabilidad en un EOS de quinto orden (Duan et. Al, 1992a). El calcular del equilibrio químico es computacionalmente exigente. Por lo que impide su aplicación en algún tipo de simulación numérica donde se estiman millones de cálculos de equilibrio, adicionalmente, este modelo no calcula la solubilidad de H₂O en la fase de CO₂.

Para superar los problemas anteriores, Spycher et al. (2003) y Spycher & Ruesch (2005) desarrollaron una nueva EOS para la mezcla de CO₂ y H₂O pura y en salmuera, analizados más adelante en este capítulo. Para calcular el coeficiente de actividad del CO₂, Duan y Sun (2003) adoptaron una expansión virial del exceso de energía de Gibbs (Pitzer, 1973). Para el coeficiente

de fugacidad del CO2 las Ecuaciones de Estado han sido desarrolladas por Duan et al. (1992b), de la siguiente forma:

$$P = \frac{RT}{v} \quad Z = \frac{P_r V_r}{T_r} = 1 + \frac{a_1 + \frac{a_2}{T_r^2} + \frac{a_3}{T_r^3}}{V_r} + \frac{a_4 + \frac{a_5}{T_r^2} + \frac{a_6}{T_r^3}}{V_r^2} + \frac{a_7 + \frac{a_8}{T_r^2} + \frac{a_9}{T_r^3}}{V_r^4} + \frac{a_{10} + \frac{a_{11}}{T_r^2} + \frac{a_{12}}{T_r^3}}{V_r^5} + c \frac{a_{13}}{T_r^3 V_r^2} \left(a_{14} + \frac{a_{15}}{V_r^2} \right) \exp \left(- \frac{a_{15}}{V_r^2} \right) \quad \text{Ec. 2.3.1}$$

Donde Z, P_r, T_r y V_r son factor de compresibilidad, presión, temperatura y volumen reducidos, respectivamente, definidos de la siguiente forma:

$$P_r = \frac{P}{P_c} \quad \text{Ec. 2.3.2}$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad \text{Ec. 2.3.3}$$

$$V_r = \frac{V}{V_c} \quad \text{Ec. 2.3.4}$$

Donde P_c y T_c son la presión y temperatura crítica respectivamente, V_c está definido de la siguiente forma (Ec. 2.3.5):

$$V_c = \frac{RT_c}{P_c} \quad \text{Ec. 2.3.5}$$

Donde R es la constante de los gases universales (8.314 J/mil-K).

$$\ln\Phi(T, P) = Z - 1 - \ln Z + \frac{a_1 + \frac{a_2}{T_r^2} + \frac{a_3}{T_r^3}}{V_r} + \frac{a_4 + \frac{a_5}{T_r^2} + \frac{a_6}{T_r^3}}{V_r^2} + \frac{a_7 + \frac{a_8}{T_r^2} + \frac{a_9}{T_r^3}}{V_r^4} + \frac{a_{10} + \frac{a_{11}}{T_r^2} + \frac{a_{12}}{T_r^3}}{V_r^5} + \frac{a_{13}}{2 T_r^3 a_{15}} \left(a_{14} + 1 - \left(a_{14} + 1 + \frac{a_{15}}{V_r^2} \right) \right) \exp\left(-\frac{a_{15}}{V_r^2}\right) \quad \text{Ec. 2.3.6}$$

Los parámetros de la ecuación $a_1 - a_{15}$ son listados en la tabla 2.3.1. El volumen molar V del CO2 a ciertas condiciones de presión y temperatura es calculado como se describe en la ec. 2.3.4. Inicialmente V_r se estima sustituyendo T y P en las ecuaciones 2.3.2 y 2.3.3 V_r se obtiene resolviendo la ecuación 2.3.5 y V_c se obtiene resolviendo la ecuación 2.3.6, la fórmula para estimar el coeficiente de fugacidad del CO2 se deduce a partir de la ecuación 1 por Duan et al., (1992b). La ecuación para calcular el coeficiente de fugacidad es representada por la Ec. 2.3.6:

Parámetros de ajuste polinomial a_i	Valor
a_1	8.99288497E-02
a_2	-4.94783127E-01
a_3	4.77922245E-02

a ₄	1.03808883E-02
a ₅	-2.82516861E-02
a ₆	9.49887563E-02
a ₇	5.20600880E-04
a ₈	-2.93540971E-04
a ₉	-1.77265112E-03
a ₁₀	-2.51101973E-05
a ₁₁	8.93353441E-05
a ₁₂	7.88998563E-05
a ₁₃	-1.66727022E-02
a ₁₄	1.39800000E+00
a ₁₅	2.96000000E-02

Tabla 2.3.1 Parámetros de ajuste polinomial a_i; Modelo de solubilidad de Daun & Sun (2003).

2.3.2 Modelo de solubilidad de Pruess & García (2002)

Pruess y García (2002) utilizaron la ley de Henry ampliada para considerar el efecto de la concentración de sal, considerando 5 diferentes concentraciones molares para la solubilidad del CO₂ en la salmuera. Utilizaron una correlación desarrollada por Spycher y Reed (1988) para estimar el coeficiente de fugacidad. Adicionalmente, se utiliza la correlación de Battistelli et al. (1997) para considerar la dependencia de la temperatura y la salinidad dentro del coeficiente de Henry. La ecuación queda de la siguiente forma:

$$X_{CO_2} = \frac{\left(e^{P\left(\frac{a}{T^2} + \frac{b}{T} + c\right) + \frac{P^2}{2}\left(\frac{d}{T^2} + \frac{e}{T} + f\right)} P \right)}{K_H} \quad \text{Ec. 2.3.7}$$

Donde:

$$K_H = (B + B_1T + B_2T^2 + B_3T^3 + B_4T^4 + B_5T^5)$$

$$* 10^{m(C+C_1T+C_2T^2+C_3T^3+C_4T^4)}$$

Ec. 2.3.8

Para el coeficiente de Henry (EC. 2.3.8), m son los moles de sal (mol/lit), X_{CO_2} es la fracción molar del CO_2 y B – B5, C – C4 son los coeficientes polinomiales de ajuste (Ver tabla 2.3.2).

Coeficientes Polinomiales de Ajuste	Valores
B	7.83660E+07
B ₁	1.96025E+06
B ₂	8.20574E+04
B ₃	7.40674E+02
B ₄	2.18380E+00
B ₅	-2.20999E+07
C	1.19784E-04
C ₁	-7.17823E-04
C ₂	4.93854E-06
C ₃	1.03826E-08
C ₄	1.08233E-01

Tabla 2.3.2 Coeficientes de Polinomios de Ajuste Modelo de solubilidad de Pruess & García (2002).

2.3.3 Modelo de solubilidad de Xu Et. Al. (2004)

Xu y colaboradores (Xu et al. 2004b) derivaron las constantes de equilibrio “K” a ocho temperaturas diferentes sin considerar una dependencia de la presión. La ecuación entre la constante de equilibrio y la solubilidad del CO_2 es:

$$K\phi P = \gamma C$$

Ec. 2.3.9

Donde K es la constante de equilibrio, ϕ es el coeficiente de fugacidad de la fase gaseosa del CO₂ (adimensional), P es la presión parcial (Pa), γ es el coeficiente de activación del CO₂ en fase acuosa y C es la concentración molar.

La corrección de los coeficientes de fugacidad de la Ecuación de Estado es función de la presión y de la temperatura de acuerdo con la Ec. 2.3.10:

$$\ln\Phi = \left(\left(\frac{a}{T^2} + \frac{b}{T} + c \right) P + \frac{P^2}{2} \left(\frac{d}{T^2} + \frac{e}{T} + f \right) \right)$$

Ec. 2.3.10

Donde T es la temperatura (K), y a, b, c, d, e y f son constantes adimensionales ajustados a partir de datos experimentales (tabla 2.3.3).

Cuando existe una fuerza iónica alta el coeficiente de actividad del CO₂ en fase acuosa se corrige debido al efecto de salinidad, por lo tanto, el coeficiente de actividad del CO₂ se calcula mediante:

$$\ln\gamma = \left(C + FT + \frac{G}{T} \right) I - \left((E + HT) \left(\frac{I}{I+1} \right) \right)$$

Ec. 2.3.11

Donde I es la fuerza iónica (molar) mientras que C , F , G , E y H son constantes adimensionales los valores de estas constantes se encuentran en la tabla 2.3.3:

Constantes Ajustadas	Valores
a	-1.4309E-03
b	3.5980E+00
c	-2.2738E-03
d	3.4764E+00
e	-1.0425E-02
f	8.4627E-06
C	-1.0310E+00
F	1.2806E-03
G	2.5590E+02
E	4.4450E-01
H	-1.6060E-03

Tabla 2.3.3 Constantes de ajuste Modelo de solubilidad de Xu Et. Al. (2004).

2.3.4 Modelo de solubilidad de Spycher et. al. (2005)

El modelo fue desarrollado por Spycher et al. (2003), con un coeficiente de actividad para el CO₂ en fase acuosa y una corrección por actividad del agua, el cual toma en cuenta los efectos de las sales disueltas. El modelo utilizó la formulación del coeficiente de actividad de Duan y Sun (2003) en la correlación de solubilidad (Spycher y Pruess, 2005).

La fracción molar de agua en la fase rica en CO₂ (y_{H_2O}) y la fracción molar de CO₂ en la fase acuosa (X_{CO_2}) vienen dadas por:

$$y_{H_2O} = \frac{K_{H_2O}^0 a_{H_2O}}{\Phi_{H_2O} P_{tot}} \exp\left(\frac{(P - P^0)\bar{V}_{H_2O}}{RT}\right) \quad \text{Ec. 2.3.12}$$

Y

$$X_{H_2O} = \frac{\Phi_{CO_2}(1 - y_{H_2O})P_{tot}}{55.508\gamma_x' K_{CO_2(g)}^0} \exp\left(\frac{(P - P^0)\bar{V}_{CO_2}}{RT}\right) \quad \text{Ec. 2.3.13}$$

Donde K^0 es la constante de equilibrio termodinámico para cada componente a la temperatura (T) y presión P^0 de referencia (P^0 , es la presión atmosférica) y P es la presión total respectivamente. \bar{V} es el volumen molar parcial promedio de cada fase condensada en el rango de presión (desde la presión de referencia hasta la presión total), Φ es el coeficiente de fugacidad para cada componente de la fase rica en CO2 y R es la constante universal de los gases (8.314 J/mol-K). Los parámetros y ecuaciones para estimar K^0 , Φ , \bar{V}_{H_2O} , \bar{V}_{CO_2} son las mismas que se reportaron por Spycher et al. (2003). El efecto de la sal disuelta se expresa mediante a_{H_2O} , el coeficiente de actividad para el CO2 en fase acuosa. A continuación, se presentan las Ec. 2.3.14 y Ec. 2.3.15:

$$A = \frac{K_{H_2O}^0 a_{H_2O}}{\Phi_{H_2O} P_{tot}} \exp\left(\frac{(P - P^0)\bar{V}_{H_2O}}{RT}\right) \quad \text{Ec. 2.3.14}$$

Y

$$B = \frac{\Phi_{CO_2}(1 - y_{H_2O})P_{tot}}{55.508\gamma'_x K_{CO_2(g)}^0} \exp\left(\frac{(P - P^0)\bar{V}_{CO_2}}{RT}\right) \quad \text{Ec. 2.3.15}$$

Los autores tomaron la fracción molar de agua como una aproximación razonable de la actividad de agua. Por lo tanto, se define como sigue (Ec. 2.3.16):

$$y_{H_2O} = A(1 - x_{CO_2} - x_{sal}) \quad \text{Ec. 2.3.16}$$

Las solubilidades mutuas se representan a partir de las siguientes ecuaciones (Ec. 2.3.17 y Ec. 2.3.18):

$$y_{H_2O} = \frac{1 - B - x_{sal}}{\frac{1}{A} - B} \quad \text{Ec. 2.3.17}$$

$$x_{CO_2} = B(1 - y_{H_2O}) \quad \text{Ec. 2.3.18}$$

Donde X_{sal} es la fracción molar de la sal disuelta sobre una base completamente ionizada con CO_2 disuelto, la fracción molar de sal disuelta es:

$$x_{sal} = \frac{vm_{sal}}{5.508 + vm_{sal} + m_{CO_2(aq)}} \quad \text{Ec. 2.3.19}$$

Donde m_{sal} es la molaridad de la sal y v es el número estequiométrico de iones que contiene la sal disuelta como 2 para el $NaCl$ y 3 para $CaCl_2$. Así, la molalidad de CO_2 , m_{CO_2} y la fracción molar de agua en la fase rica en CO_2 , y_{H_2O} se expresa de la siguiente forma:

$$m_{CO_2} = \frac{x_{CO_2}(vm_{sal} + 55.508)}{1 - x_{CO_2}} \quad \text{Ec. 2.3.20}$$

$$y_{H_2O} = \frac{(1 - B)55.508}{\left(\frac{1}{A - B}\right)(vm_{sal} + 55.508) + vm_{sal}B} \quad \text{Ec. 2.3.21}$$

Descripción general de los simuladores de transporte – reactivos existentes para modelar almacenamiento de CO_2 .

Para modelar el flujo en medios porosos de especies químicas disueltas y CO₂ libre en acuíferos salinos (salmuera), el modelo de transporte reactivo es esencial para predicciones complejas y cuantitativas. A lo largo del tiempo se han desarrollado varios simuladores de transporte reactivo con el objetivo de estudiar el flujo y las reacciones geoquímicas para el almacenamiento de CO₂ en acuíferos salinos, los simuladores reactivos como PHREEQC, TOUGHREACT, SCALE 2000, COORES, GEM, STARS se utilizan para simular flujo de fluidos en medios porosos y/o geoquímica involucrada en el almacenamiento de CO₂.

Cada simulador tiene su forma particular de resolver los procesos de flujo en medios porosos, geomecánicos y geoquímicos, asimismo, su particularidad se extiende para resolver numéricamente las ecuaciones de transporte acopladas. Además, los simuladores varían en la fuente de datos termodinámicos y la Ecuación de Estado utilizada para modelar la solubilidad de CO₂ y los equilibrios químicos que se requieren.

PHREEQC (Parkhurst y Appelo, 1999), es un simulador geoquímico que modela el transporte reactivo unidimensional monofásico. Una característica principal es que puede adaptarse a un problema geoquímico particular ya que puede modificar su base de datos (las reacciones y las especies se pueden adicionar). También, se pueden agregar módulos específicos programados usando el lenguaje BASIC, Por ejemplo, se puede agregar o modificar una ley de velocidad cinética. Es necesario tener datos de fugacidades de gases para que puedan ajustarse a las condiciones reales. El acoplamiento entre la química y el transporte se basa en el operador que se divide en un algoritmo iterativo secuencial específico. También, se puede utilizar el modo

por lotes para problemas de equilibrio o cinético y es posible discretizarlo como un modelo de transporte lineal unidimensional.

GEM (Nghiem, 2004) es una ecuación de estado composicional geoquímica totalmente acoplada de un simulador de Ecuaciones de Estado que puede modelar el CO₂ en el acuífero y procesos de recuperación mejorada de petróleo (EOR) con gas ácido. En GEM, se puede modelar la convección y el flujo dispersivo. Otros procesos que se pueden modelar son; equilibrio entre las fases petróleo, Gas y Salmuera, reacciones de equilibrio químico entre componentes acuosos y cinética de disolución y precipitación de minerales. También incorpora procesos geomecánicos al modelado de flujo de fluidos. Para modelar el componente de transporte en medios porosos para una, dos o tres dimensiones, el simulador integra una técnica de discretización implícita adaptativa. La solubilidad de gases en fase acuosa se modela con la ley de Henry. Además, GEM también utiliza el enfoque de la ley de acción de masas.

TOUGHREACT (Xu et al., 2004b) es un simulador de transporte reactivo térmico. Fue desarrollado a partir de la química para simular calor y un sistema multifásico de fluidos. Utiliza un enfoque iterativo secuencial, utilizado para modelo geoquímico de lotes y para modelar transporte reactivo en una, dos y tres dimensiones. Puede incluir especies químicas en fase líquida, gaseosa y sólida. La complejidad química acuosa y la disolución se consideran bajo condiciones de equilibrio químico local. La disolución y precipitación mineral también se consideran bajo condiciones de equilibrio químico local o cinético, acoplando cambios en la porosidad con sistemas de permeabilidad y presión capilar bajosaturado.

COORES (CO₂ Reservoir Environmental Simulator), es un simulador de investigación diseñado por el IFP para estudiar los procesos de almacenamiento de CO₂ desde el pozo hasta la roca almacén (Le Gallo et al. 2006). Las características geométricas permiten al usuario modelar las condiciones del medio poroso, permitiendo definir el tamaño de celda, su geometría y patrón, optimizando el número de celdas para una adecuada representación. Es posible simular flujo de fluidos tridimensional, trifásico, multicomponente en medios porosos heterogéneos. Las ecuaciones de conservación molar se resuelven acoplando un sistema linealizado a partir de un enfoque Newtoniano. Para tomar en consideración los fenómenos mineralógicos, se acopla un reactor geoquímico Armix (colaboración Ecole des Mines de Saint Etienne-IFP). Se incorporan las variaciones de permeabilidad y presión capilar debido a los cambios de porosidad mediante las ecuaciones de Kozeny – Carman, Labrid o Fair-Hatch (Le Gallo et al. 1998).

ECLIPSE 100, es una herramienta de simulación que modela petróleo negro, de uso genérico trifásico totalmente implícito (E100) y ECLIPSE Composicional (E300), un simulador composicional mediante una Ecuación de Estado, los valores de permeabilidad dependen de la presión y la composición de los fluidos. Cuenta con dos módulos CO₂STORE y GASWAT que permiten modelar el CO₂ en el agua. El primer módulo calcula las propiedades físicas del CO₂ (densidad, viscosidad, compresibilidad) puro y con algunas concentraciones de otros gases en función de la presión y la temperatura. Se incluye una corrección por salinidad (Spycher y Pruess, 2005; Spycher et al., 2003). También puede modelar la precipitación de sal e incorpora una rutina de especies (Hurter 2007). El segundo módulo se diseñó para modelar el equilibrio de la fase gas y la fase acuosa utilizando la Ecuación de Estado de Peng-Robinson, esta opción es la única que

permite una fase gaseosa multicomponente, la solubilidad del agua en la fase rica en CO₂ se subestima.

Para asegurar el almacenamiento del CO₂ en el subsuelo es necesario estudiar con precisión la eficiencia de almacenamiento, el comportamiento geomecánico de la roca almacén antes y durante la inyección, la garantía y fiabilidad del almacenamiento del CO₂ frente a fugas en superficie. Por ello son esenciales los modelos de solubilidad desarrollados por varios autores que son aplicables a un rango de presiones, temperaturas y salinidades. Estos modelos incorporan varios coeficientes de fugacidad, parámetros de interacción, correcciones de comportamientos no ideales de las mezclas (CO₂-H₂O-NaCl) y su efecto de salinidad.

Modelar el secuestro de CO₂ y estimar la capacidad de almacenamiento utilizando estos modelos de solubilidad podría sobre estimar a corto y largo plazo la captación de CO₂ entre el CO₂ libre y el CO₂ disuelto y el atrapado en los mecanismos de secuestro de minerales. Esto debido a que algunos simuladores disponibles tienen Ecuaciones de Estado que no incluyen la capacidad de dividir la adsorción de CO₂ en CO₂ libre, CO₂ disuelto y CO₂ sólido.

3 Mecanismos que impactan en el almacenamiento de CO2

3.1 Almacenamiento de CO2

El almacenamiento de CO2 es a largo plazo para disminuir sus emisiones a la atmósfera. Existen tres tipos de almacenamiento; el almacenamiento geológico, el almacenamiento oceánico y la mineralización. Se considera que la primera opción es la más viable ya que probablemente sea el de menor riesgo y el que pudiera tener un impacto perceptible en las emisiones (Celia y Nordbotten, 2009; Van der Zwaan y Smekens, 2009).

El almacenamiento oceánico se refiere a la inyección de CO2 en el mar donde se disuelve o forma hidratos (Yang et al., 2012). El CO2 líquido (a muy alta presión y muy baja temperatura en las profundidades del océano) es más pesado que el agua (posible a grandes profundidades) por lo que se segrega en el lecho marino donde se disuelve lentamente, desafortunadamente esta opción puede tener grandes consecuencias para la flora y fauna marina ya que el CO2 acidifica el océano y afecta el crecimiento de corales. Además, los hidratos de CO2 pueden no ser estables y dejar escapar el CO2 a la atmósfera. La mineralización puede convertir el CO2 en carbonatos inorgánicos sólidos mediante reacciones químicas (mineralización), este proceso es similar a la meteorización natural. Aunque esta opción proporciona un almacenamiento permanente y seguro del CO2 a largo plazo, implica un alto costo y es probable que no sea factible a gran escala; millones o miles de millones de toneladas por año (Allen y Brent, 2010; Huijgen et al., 2007).

3.2 Formaciones geológicas

Existen cuatro tipos de formaciones geológicas que pueden almacenar CO₂; depósitos de hidrocarburos agotados, mantos profundos de carbón, acuíferos salinos y cavernas de sal. La capacidad de almacenamiento se presenta en la tabla 3.2.1 ignorando las cavernas de sal que es poco probable que tengan una capacidad de almacenamiento segura. En acuíferos salinos existe una extensa información ya que están asociados geográficamente con fuentes de combustibles fósiles (Hitchon et al., 1999) y son aptos para la inyección, ya que muchos están cerca de las fuentes de CO₂ de las centrales eléctricas (Bachu y Adams, 2003; Hitchon et al; 1999).

Tipos de formaciones	Campos de Petróleo y Gas	Acuíferos Salinos	Vetas de carbón
Bajas estimaciones de capacidad de almacenamiento [GtCO ₂]	615	1,000	3-15
Altas estimaciones de capacidad de almacenamiento [GtCO ₂]	900	10,000	200

Tabla 3.2.1 Capacidad de almacenamiento de las formaciones

Los acuíferos salinos profundos pueden tener problemas de inyectividad, pudiendo generarse fracturas hidráulicas durante la inyección. (ver SPE webinar de Gary Teletzke).

En general, el estado de esfuerzos in-situ es muy importante para cualquier medio poroso ya que durante la inyección se pueden generar o activar fallas al incrementarse los esfuerzos efectivos.

3.3 Mecanismos de entrapamiento Geoquímico

La eficiencia del almacenamiento geológico depende de una combinación de mecanismos de captura física y geoquímica, los sitios de almacenamiento más efectivos son aquellos donde el CO₂ se mantiene inmóvil por que se encuentra atrapado bajo una roca sello gruesa de baja permeabilidad o se convierte en carbonato sólido a través de una combinación de mecanismos de captura físicos y químicos. Adicionalmente, el estado de esfuerzos in-situ, antes y durante la inyección, juega un papel muy importante para la eficiencia de este almacenamiento.

Generalmente, después de ser inyectado en un acuífero salino, el CO₂ es atrapado por tres mecanismos principales (físicos - químicos); entrapamiento hidrodinámico, entrapamiento de disolución y entrapamiento de minerales (Bachu y Adams, 2003). Este acuífero no debe fracturarse natural o artificialmente, por lo que es importante considerar los procesos geomecánicos.

3.3.1 Entrapamiento hidrodinámico

El entrapamiento hidrodinámico ocurre cuando se inyecta CO₂ y se disuelve en agua de formación que fluye hacia dentro en la cuenca, impulsado por el rebote erosivo. En este mecanismo de captura el CO₂ es parcialmente secuestrado de forma permanente por que la dirección de flujo desciende hacia las lutitas adyacentes (Neuzill y Pollock, 1983; Bachu, 1995). Debido a la diferencia de densidad el CO₂ inyectado se segrega en gas y CO₂ disuelto (Law y Bachu, 1996; Gupta et al., 1999). El gas forma una columna en la parte superior del acuífero y migra hacia arriba a lo largo del lecho. Este proceso es similar a la migración del petróleo y gas.

Para el almacenamiento de CO₂ en acuíferos salinos, este mecanismo es crucial para atrapar el CO₂ de forma eficiente. La captura hidrodinámica del CO₂ no requiere de trampas geológicas, sino más bien de un acuitardo de sellado a escala regional competente como roca sello (Bachu et al., 1994). Este acuitardo no debe fracturarse natural o artificialmente, por lo que es importante considerar los procesos geomecánicos.

3.3.2 Entrampamiento por disolución

El entrampamiento por disolución se refiere al CO₂ que se disuelve en la salmuera durante la migración después de la inyección del CO₂. Las escalas de tiempo para que ocurra esta reacción es de cientos a miles de años (Bachu et al., 1994; IPCC, 2005). El principal beneficio es que una vez que el CO₂ se disuelve, el gas ya no existe como una fase separada, eliminando así las fuerzas de flotación que lo impulsan hacia arriba (Saylor y Zerai, 2004), como resultado, esto hace que el CO₂ se hunda en el acuífero.

El proceso se puede explicar de la siguiente manera: las corrientes convectivas se establecen cuando la salmuera más densa rica en CO₂ se deposita en la parte inferior del acuífero y la salmuera más ligera con menor concentración de CO₂ intenta subir hacia la parte superior del acuífero. El proceso continúa hasta que se alcanza un estado estable en el sistema. En los acuíferos activos, la salmuera rica en CO₂ se desplaza continuamente por la salmuera fresca, lo que promueve una mayor disolución del CO₂. Las simulaciones numéricas han demostrado que del orden del 10-20% del CO₂ se disolverá décadas después en el medio poroso que era ocupado por los fluidos (Enick y Klara, 1990; Gunter et al., 2004). Las simulaciones a más largo plazo han demostrado que incluso durante mucho tiempo después de la inyección inicial, el CO₂ continuará

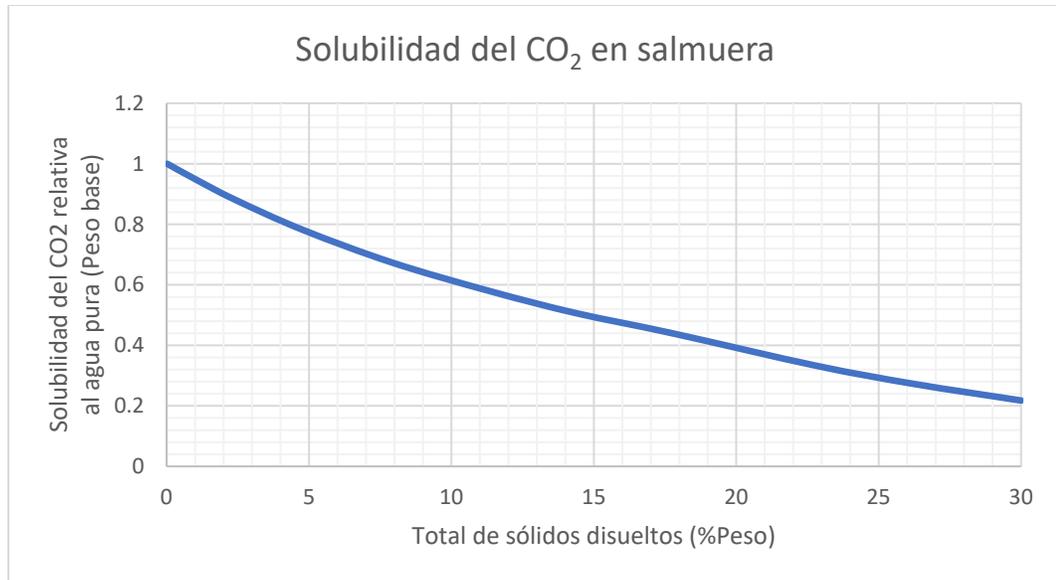
disolviéndose como resultado de la difusión y la convección impulsadas por las pequeñas diferencias de densidad causadas por la disolución de CO₂ en la salmuera (Lindeberg, 2003).

La disolución del CO₂ varía en función de la presión, la temperatura y la salinidad, descrita por la Ley de Henry modificada (Henry, 1803).

$$\phi X_{CO_2(g)} P = K_H X_{CO_2(aq)} \quad \text{Ec. 3.3.1}$$

Donde $X_{CO_2(g)}$ es la fracción molar del CO₂ super crítico, P es la presión total y el producto es igual a la presión parcial del CO₂, $X_{CO_2(aq)}$ es igual a uno, la cual es la fracción mol del CO₂ disuelto, ϕ es el coeficiente de fugacidad el cual tiene un comportamiento no lineal en la disolución del CO₂, con el incremento de la presión y la temperatura, K_H es el coeficiente de Henry modificado que corrige el comportamiento de la solución no ideal al aumentar la temperatura y la fracción molar de sal disuelta.

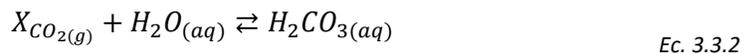
La disolución de CO₂ disminuye a mayor fuerza iónica debido a un fenómeno llamado el efecto salado (Salting-out), el cual es debido al aumento de la fuerza iónica que obliga al coeficiente de actividad del CO₂ a disminuir y por lo tanto la cantidad de CO₂ en una solución disminuye (gráfica 3.3.1).



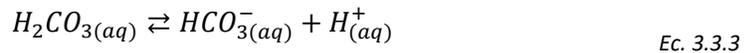
Gráfica 3.3.1 Solubilidad del CO₂ en la salmuera.

Solubilidad del CO₂ en salmuera, disminuye con el total de sólidos disueltos (Enick and Klara, 1990).

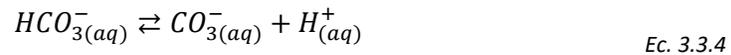
El entrapamiento por disolución se refiere a la disolución del CO₂ en el agua de la formación, que es descrita por la siguiente relación:



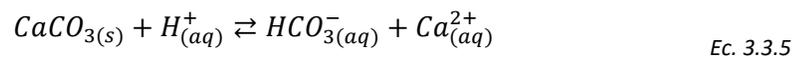
Adicionalmente, el entrapamiento por disolución genera un ácido carbónico débil que posteriormente se disocia en $HCO_3^-_{(aq)}$ y $CO_3^-_{(aq)}$. Las reacciones de disociación de los iones de ácido carbónico a bicarbonato se muestran a continuación:



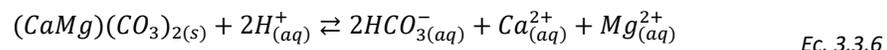
Y



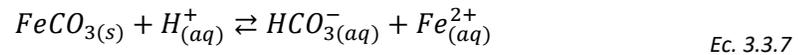
La disolución de CO₂ en salmuera controlará la tasa de disolución y precipitación de minerales en la roca porosa y el agua de formación (André et al., 2007). La liberación de iones H^+ causada por la disolución de CO₂ acidifica la solución acuosa durante la inyección de CO₂. El aumento de las concentraciones de iones H^+ en la salmuera debido a la disolución del CO₂ tiene implicaciones significativas en las reacciones geoquímicas (Gaus, 2010; Stumm y Morgan, 1996). Las concentraciones más altas de H^+ conducen a una mayor disolución, lo que provoca que se disuelva más roca. Esta solución ácida tiene el potencial de reaccionar con minerales en formaciones rocosas (carbonatos, sales. Etc.). Las formaciones más reactivas son los carbonatos representados por André et al., (2007):



Calcita

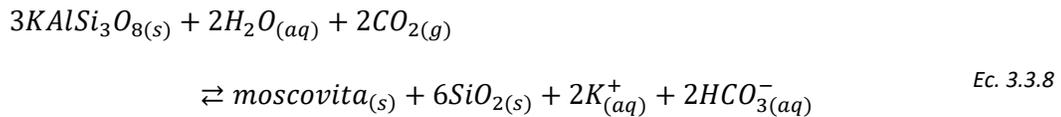


Dolomita



Siderita

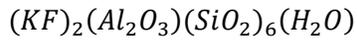
A medida que fluye a través de los poros, el CO₂ disuelto actual como un ácido débil y reacciona con el silicato básico de sodio y potasio (por ejemplo, feldespato, minerales arcillosos) o carbonato de calcio, magnesio, hierro y minerales de silicato (por ejemplo, feldespato, minerales arcillosos, olivinos) en el acuífero y se neutraliza formando iones bicarbonato o iones carbonato (Gunter et al., 1993), mediante reacciones químicas de la siguiente forma:



Donde la moscovita es un mineral filosilicato de aluminio y potasio con fórmula:

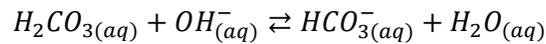


o



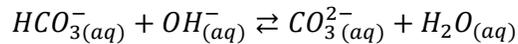
Ec. 3.3.10

El mineral de silicato de aluminio neutraliza el ácido débil (y al mismo tiempo aumenta la salinidad del agua de formación), como lo muestra la reacción homogénea, (Donde el $OH_{(aq)}^-$ es aportado a la disolución del mineral):



Ec. 3.3.11

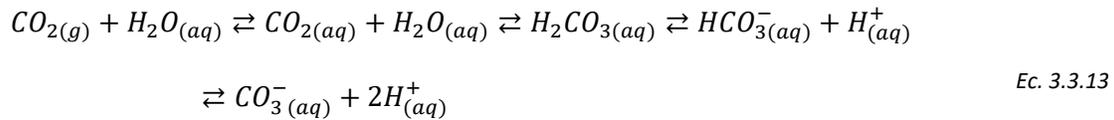
Posteriormente, dependiendo de la disponibilidad de iones hidróxido (del pH), se puede representar de la siguiente forma:



Ec. 3.3.12

La concentración de especies químicas de carbonato en la salmuera de formación y sus reacciones con el CO₂ es función del pH. Las especies de carbono inorgánico son a menudo la unión dominante en los sistemas de agua subterránea. Estas especies podrán absorber o liberar iones hidrógeno como parte de sus reacciones, que es la capacidad amortiguadora en el agua natural, siendo extremadamente importante ya que permite mantener el pH en el agua.

La captura por disolución es una reacción reversible y su relación general se expresa de la siguiente forma (Rochelle et al., 2004):



Esta serie de reacciones reversibles vinculadas están influenciadas por el pH de la formación, agua, temperatura, y presión in situ, que controlan la solubilidad del CO₂ (Gunter et al., 2004). Las reacciones involucran la generación de H⁺ y también dependiendo de la capacidad del acuífero huésped para amortiguar el pH. Las reacciones adicionales que consumen iones de H⁺, tenderán a impulsar reacciones del lado derecho que conducen a una mayor disolución del CO₂ (Rochelle et al., 2004).

Para soluciones que se desvían significativamente de la dilución infinita, las concentraciones de especies iónicas necesitan un término de corrección para tomar en cuenta soluciones no ideales. Casi todas las soluciones no son ideales debido a su carga electrostática entre los iones y las capas de hidratación alrededor de los iones. Una concentración eficaz no ideal se denomina actividad de ion $[i]$ y el término de corrección es un coeficiente de actividad γ . El $[i]$ está relacionado con la concentración molar por γ , que corrige el comportamiento no ideal. Para los solutos acuosos se tiene la siguiente relación (Appelo and Postma, 2005):

$$[i] = \gamma_i m_i / m_i^0$$

Ec. 3.3.14

Donde $[i]$ es la actividad del ion adimensional, γ es el coeficiente de actividad (adimensional), m_i es la molaridad (mol/kg H₂O), m_i^0 es la molaridad a condiciones estándar, es decir 1 mol / kg H₂O. El coeficiente de actividad puede variar, pero si el ion está presente en concentraciones mínimas y no existen otros iones presentes entonces $\gamma_i = 1$.

Existen varios modelos que se utilizan para estimar la $[i]$, dependiendo de la fuerza iónica (I) y se puede estimar a partir de la ecuación 3.3.15. (Atkins, 2002):

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2$$

Ec. 3.3.15

Donde, m_i son los moles del ion i , z_i es la carga del ion i .

Se han propuesto varios modelos (Langmuir, 1997; Nordstrom y Munoz, 1994) para derivar coeficientes de actividad dependiendo de la fuerza iónica (tabla 5.3.1). Entre ellos se encuentra Debye-Hückel (Debye, 1923), extendido por Debye-Hückel (Truesdell y Jones, 1973) y Davies (Davies, 1962). En condiciones estándar los valores de las constantes A y B para cada modelo son los mismos, donde $A = 0.5085$ y $B = 0.3285 \cdot 10^{10}$. Sin embargo, la constante B no se informa. Los valores de las constantes para un rango amplio de temperaturas se enumeran en Lagmuir, (1997). La variación sigue siendo pequeña para la mayoría de las temperaturas del agua de formación, 5 – 35°C. Los datos del coeficiente de actividad se han ajustado para soluciones de

cloruro hasta valores de fuerza iónica de aproximadamente 2m (Parkhurst, 1990). Los parámetros ajustados a_i y b_i son un ion específico y miden el diámetro efectivo del ion hidratado. El valor de a_i multiplicado por aproximadamente 10^{10} m^{-1} indicando el número de moléculas de agua alrededor de cada ion. Cuanto menor sea el valor de a_i , más cerca están los iones con carga opuesta para generar una barrera, reduciendo su coeficiente de actividad. Los parámetros ajustados se enumeraron por Garrels, (1965).

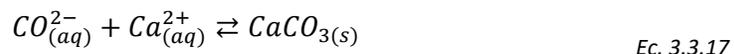
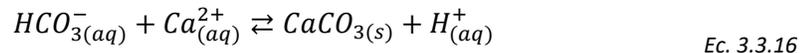
Fuerza iónica	Modelo	Ecuación
$I < 0.1$	Debye-Hückel (Debye, 1923)	$\log \gamma_i = \frac{-Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + Ba_i \sqrt{I}}$
$I > 1.0$	Extended Debye-Hückel (Truesdell and Jones, 1973)	$\log \gamma_i = \frac{-Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + Ba_i \sqrt{I}} + b_i I$
$I \approx 0.5$	Davies (Davies, 1962)	$\log \gamma_i = -Az_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.3I \right)$

Tabla 3.3.1 Modelos de coeficientes de actividad y fuerzas iónicas.

3.3.3 Entrampamiento mineral

La captura de minerales es el proceso de unión del CO₂ a los minerales debido a la precipitación química, es la etapa más segura de la captura de CO₂. Esto suele ocurrir cuando los iones de bicarbonato dominan sobre los iones de carbonato en el agua de la formación. El proceso implica la formación de minerales sólidos (carbonatos secundarios), debido a la reacción

continua de los iones bicarbonato con el silicato básico de calcio, magnesio y hierro que están presentes en la matriz de la roca. Los minerales son de origen arcilloso como micas, cloritos y feldespatos (Gunter et al., 1993). Las reacciones se representan mediante las siguientes ecuaciones (Ec. 3.3.16 y Ec. 3.3.17):



El proceso de captura de minerales depende del tiempo, la inmovilización del CO₂ aumenta lentamente con el tiempo entre 1,000 y 10,000 años. Para evaluar la captura de minerales a largo plazo se requiere una escala de tiempo de hasta 10,000 años (Lindeberg et al., 2002b). Los factores que afectan la tasa y la capacidad de captura de minerales son el pH de la salmuera, la matriz de la roca (minerales primarios), la temperatura, y la presión, así como las velocidades cinéticas de disolución y precipitación (Zerai, 2006). El pH de la salmuera es el parámetro más importante que afecta el proceso de captura de minerales, mientras que la presión y la temperatura del sistema contribuyen en menor medida (Soong et al., 2002). La precipitación de minerales de carbonato es favorecida cuando el pH es superior a 9.0. Esto se

debe a la disponibilidad de iones de carbonato (Druckenmiller et al., 2005; Liu y Marato-Valer, 2010). La precipitación de minerales afectará las propiedades petrofísicas de la roca almacén.

La disolución de minerales debido al CO₂ disuelto depende del tipo de roca. Genéricamente, existen dos tipos de rocas; carbonatos y areniscas, la disolución de rocas carbonatadas debido a la perturbación de CO₂ puede ser rápida (en pocos días en entornos de laboratorio). Estas reacciones de disolución relativamente rápidas están controladas principalmente por la química de la salmuera. El carbonato se disuelve en presencia de altos niveles de CO₂ disuelto, como consecuencia se genera porosidad adicional (Emberley et al., 2003). Esto podría comprometer la integridad de la roca al disolver las vías de escape a través de la roca pudiendo ocurrir lo suficientemente rápido como para permitir la liberación de CO₂ en escalas de tiempo de inyección. Este efecto combinado con el estado de esfuerzos presente en la roca puede ser muy relevante para la integridad de la roca almacén.

En el caso de la arenisca, las reacciones son relativamente lentas (de cientos de miles de años) (Gunter et al., 2004). La roca arenisca está constituida principalmente de minerales de silicato y permite proporcionar la captura más lenta de CO₂. Esto se debe a la gran cantidad de cationes divalentes como el Ca²⁺ y Mg²⁺. La concentración de cationes es un elemento importante para la precipitación de carbonatos sólidos. Los carbonatos sólidos como la calcita (CaCO₃), la magnesita (MgCO₃), la siderita (FeCO₃) y el carbonato de aluminio y sólido dawsonita (NaAl)(OH)₂CO₃, formados por procesos de precipitación más lentos y se consideran huéspedes de almacenamiento permanente del CO₂ inyectado (Saylor y Zerai, 2004). Los cationes divalentes como Mg²⁺ y Fe²⁺ se encuentran comúnmente en filosilicatos como glauconita y clinocolor,

mientras que Ca^{2+} se encuentra comúnmente en la plagioclasa sólida serie de solución (albita a anortita). La cinética de disolución del silicato controla la rapidez con la que se agregan estos cationes a la solución en la sub-saturación. Esto varía desde reacciones relativamente rápidas en plagioclasa (Carroll y Knauss, 2005) hasta una disolución lenta en silicatos (Nagy, 1995). En algunos acuíferos que son arenas de cuarzo casi puro, el acuífero tiene un potencial muy limitado para almacenar CO_2 como carbonatos sólidos.

Debido a las escalas de tiempo prolongadas, la complejidad y la interdependencia de los procesos químicos y físicos, el modelo numérico es la mejor herramienta para evaluar la captura de minerales a largo plazo (Labus y Bujok, 2011). Los datos utilizados en el modelado numérico implican incertidumbres, especialmente con la cinética de reacciones a largo plazo. La velocidad cinética depende del área de superficie reactiva que es muy difícil de estimar. La estimación del área de superficie reactiva puede basarse en el área de superficie geométrica (Cantucci et al., 2009; Gaus, 2005; Xu et al., 2010). La incertidumbre en el área de la superficie reactiva a menudo se evalúa mediante análisis de sensibilidad (Gaus, 2005; Zhang et al., 2009). Adicionalmente, la consistencia en las bases de datos termodinámicos, como las diferencias entre los valores de equilibrio utilizados en las bases de datos de los algoritmos y modelos de actividad a alta salinidad del fluido de formación, también afectan la confiabilidad de los resultados del modelado (Gundogan et al., 2011).

Es importante que se validen los resultados del modelo numérico. Uno de los enfoques consiste en utilizar los datos que se pueden obtener en los análogos naturales del CO_2 (Gaus, 2010). Entre los yacimientos ricos en CO_2 (análogos) que se pueden utilizar se encuentran

Montmiral (Cuenca Sudeste, Francia), Messokampos (Cuenca Florina, Grecia), Formación Triásico Lam (Cuenca Shabwa, Yemen) y Honggang Anticline (Cuenca Songliao, China). Estos análogos naturales proporcionan evidencia de alta presión de CO₂ y podrían revelar qué minerales realmente pueden capturar el CO₂ (Worden, 2006). Los datos sobre las interacciones geoquímicas y su impacto en las litologías de los yacimientos, la existencia de un régimen de flujo y las condiciones de equilibrio termodinámico versus el tiempo también podrían ser deducidos de los estudios de análogos naturales (Gaus, 2005). Esto destaca el hecho de que la captura de minerales se basa en una escala de tiempo. Dado que los análogos actúan como laboratorios a largo plazo, es fundamental incorporarlos al análisis. Sin embargo, este enfoque de validación puede contener incertidumbres.

3.4 Parámetros cinéticos

Las reacciones de disolución y precipitación de minerales se pueden describir mediante cinética, la “Ley de velocidad cinética” utilizada para disoluciones minerales y la velocidad de precipitación de Lasaga (1984).

$$tasa_m = A_m k(T)_m (a_{H^+})^n [1 - (Q_m/K_m)] \quad Ec. 3.4.1$$

Donde el subíndice m el índice del mineral, $tasa_m$ es la tasa de precipitación/disolución (valores positivos indican disolución y valores negativos indican precipitación), A_m es la superficie de reacción por kilogramo de agua, $k(T)_m$ es la constante de velocidad dependiente de la temperatura, a_{H^+} es la actividad del protón, n es el orden de la reacción ($0 \leq n \leq 1$), K_m es la constante de equilibrio de disolución de 1 mol de mineral y Q_m es el cociente de reacción.

La ley de velocidad que describe la disolución o precipitación en la reacción (Ec. 5.18) depende de varios factores, principalmente son la constante de velocidad de reacción y el área de superficie reactiva del mineral.

3.4.1 Constante de la velocidad de reacción

La velocidad de reacción es el cambio de reactivo a lo largo del tiempo. Dependiendo del tipo de reacción, las unidades varían, la unidad común es el mol/m/s. La dependencia de la temperatura de la constante de velocidad de reacción se expresa mediante una ecuación de Arrhenius que fue propuesta en (1889).

$$k = k_{25}[-E_a/R(1/T - 1/298.15)] \quad \text{Ec. 3.4.2}$$

Donde E_a es la energía de activación (kJ/mol), k_{25} es la constante de velocidad a 25 °C (298.15 K), R es la constante universal de los gases (8.314 J/mol K) y T es la temperatura (K).

Las reacciones pueden ser complejas en campos reales, La disolución y precipitación de los minerales puede ser controlada por H^+ (mecanismo ácido), OH^- (mecanismo alcalino) y un (mecanismo neutral), en este caso k se calcula mediante la ecuación (Palandri, 2004).

$$\begin{aligned}
k = & k_{25}^{nu} \exp[-E_a^{nu}/R(1/T - 1/298.15)] \\
& + k_{25}^H \exp[-E_a^H/R(1/T - 1/298.15)] a_H^{nH} \\
& + k_{25}^{OH} \exp[-E_a^{OH}/R(1/T - 1/298.15)] a_H^{nOH}
\end{aligned}
\tag{Ec. 3.4.3}$$

Donde los subíndices y superíndices un, H y OH son mecanismos neutros, ácidos, alcalinos respectivamente a 25 °C y a es la actividad de la especie.

3.4.2 Área superficial reactiva

El área de superficie reactiva de los minerales se refiere al área total efectivo del interfaz sólido – líquido. La superficie reactiva se considera como una fuente alta de incertidumbre (Dethlefsen et al., 2012), pero es un parámetro importante, especialmente para la correcta interpretación de experimentos de disolución (Luo et al., 2012). Esta incertidumbre se ve reflejada y ampliada en el momento de la predicción y el alcance de las reacciones a escala de campo (Van Pham et al., 2012). Existen dos formas de obtener el área de superficie reactiva. El primero es mediante la determinación de la sorción del gas (método BET) y el segundo son cálculos geométricos simples. Los cálculos geométricos simples se basan en una geometría idealizada de granos de minerales.

3.4.2.1 Determinación de la adsorción de gas (Método BET).

Esta aproximación fue desarrollada por Brunauer et. Al. (1938). El método se basa en la sorción de gases (Atkins, 2002) y comprende dos etapas; en primer lugar, la desorción de todos los gases de la superficie sólida mediante calentamiento a 373 K en vacío; y en segundo lugar; la

medición de la sorción de gases en granos sólidos secos a temperatura constante (77 K) y presión variable. Suponiendo que únicamente se absorbe una capa de gas durante el segundo paso, se obtiene la isoterma de gas para determinar el área de la superficie de la muestra. Debido a la rugosidad de la superficie submicroscópica y las grietas, el valor obtenido del área de superficie BET de granos recién triturados es mayor que la estimación geométrica (Chris, 1992; Sverdrup y Warfvinge, 1988; White, 1995). Sin embargo, el enfoque BET no es aplicable a todos los minerales ya que para algunos no es posible medir la sorción de gas directamente.

3.4.2.2 Cálculos geométricos simples

Se puede utilizar un cálculo geométrico simple para estimar las áreas de superficie reactiva de los minerales (Kieffer et al., 1999). Al usar este método, las áreas de superficie calculadas de los granos de los minerales se obtienen asumiendo la misma forma para todos los granos. Para esferas el área de superficie A_s y volumen V_s se calcula de la siguiente forma:

$$A_s = 4\pi r_s^2 \quad \text{Ec. 3.4.4}$$

Y

$$V_s = \frac{4}{3}\pi r_s^3 \quad \text{Ec. 3.4.5}$$

Donde r_s es el radio de la esfera (m).

Para cilindros, el área de superficie A_c y volumen V_c se calcula de la siguiente forma:

$$A_s = 2\pi r_c^2 + 2\pi r_c h_c \quad \text{Ec. 3.4.6}$$

Y

$$V_c = \pi h_c r_c^2 \quad \text{Ec. 3.4.7}$$

Donde r_c y h_c es el radio y altura del cilindro, respectivamente.

Para mezclas de diferentes granos con diferentes medidas y formas, el área específica total se da a partir de la siguiente ecuación:

$$a_t = \sum_i x_{wj} a_i \quad \text{Ec. 3.4.8}$$

Donde a_i es el área específica total calculada, x_{wj} es el factor de peso del i -ésimo tipo de grano y a_i es el área específica del i -ésimo tipo de grano. En la realidad el tipo de grano es irregular. Debido a esas irregularidades, la superficie calculada de los minerales no es precisa. Para abordar estas inexactitudes se incorpora un parámetro de rugosidad de la superficie en el cálculo.

3.5 Mecanismos de transporte

3.5.1 Difusión

La difusión es un proceso inducido por el movimiento térmico aleatorio (movimiento Browniano) de moléculas y/o iones. El comportamiento de la difusión es explicado por Adolf Fick en 1855. El flujo de difusión, F , a través de un área de sección transversal unitaria de un medio poroso, como en una roca sedimentaria en condiciones de estado estacionario que puede describirse mediante la primera ley de Fick (Cussler, 2009):

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad \text{Ec. 3.5.1}$$

Donde J es el flujo difusivo, ($\text{Mol}/\text{m}^2/\text{s}$), D es el coeficiente difusivo (m^2/s) y c es la concentración de solutos (mol/m^3). La primera ley de Fick relaciona el flujo de una sustancia química con el gradiente de concentración, donde la concentración dentro del volumen de difusión no cambia con respecto al tiempo.

La difusión de un soluto en un medio poroso en condiciones transitorias se describe mediante la segunda ley de Fick:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad \text{Ec. 3.5.2}$$

Donde t es el tiempo (s).

3.5.2 Coeficiente efectivo de difusión

Existen dos expresiones para el cálculo del coeficiente de difusión efectivo D_e , reportados por Krooss et. al. (1992). La primera expresión fue desarrollada por Cussler, (1984):

$$D_e = \frac{\varepsilon D}{\tau} \quad \text{Ec. 3.5.3}$$

Donde ε es la porosidad de transporte efectivo que representa la reducción de área de la sección transversal disponible cuando la difusión ocurre solo en el espacio poroso (sin difusión en la parte sólida) y D es el coeficiente de difusión (m^2/s) y τ es la tortuosidad adimensional.

La segunda expresión es comúnmente usada en la literatura y se representa de la siguiente forma (Nelson y Simmons, 1992):

$$D_e = \frac{D}{\tau} \quad \text{Ec. 3.5.4}$$

Las ecuaciones Ec. 3.5.3 y Ec. 3.5.4 indican que el coeficiente difusivo es inversamente proporcional a la tortuosidad. La tortuosidad describe la distancia más larga para atravesar los poros y suele oscilar entre un valor de dos y seis, con un promedio de tres (Cussler, 2009). La tortuosidad depende del tamaño y la conectividad del espacio poroso. Cuando el sólido tiene

baja permeabilidad, la difusión efectiva tiene lugar en una distancia mayor que en un medio poroso homogéneo (Figura 3.5.1).

Los valores de D dependen del tipo de especies, la temperatura, la presión y su interacción con otras especies. Entre los estudios reportados por Jähne et. al. (1987) se estudió la difusión del CO_2 en rangos de temperatura de $10 - 35\text{ }^\circ\text{C}$. En otros estudios, Tamimi et al., (1994) y Frank et al., (1996), estudiaron la difusividad del CO_2 en un rango de $20 - 95\text{ }^\circ\text{C}$ y $25 - 55\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente.

Mutoru et al., (2011), desarrolló un modelo semi-empírico para calcular los coeficientes de difusión para mezclas de agua y CO_2 diluido infinitamente, fue basado en 187 datos experimentales. Dicho estudio incorpora los efectos de la temperatura, y la presión sobre el momento dipolar del agua y el momento dipolar inducido del CO_2 . Adicionalmente, puede predecir la difusión de CO_2 en H_2O en el rango completo desde CO_2 infinitamente diluido hasta H_2O infinitamente diluido. Los resultados obtenidos muestran que la temperatura tiene una influencia más fuerte en la difusión del CO_2 en el H_2O que la presión, debido a la fuerte dependencia de la viscosidad y la densidad molar del disolvente con la temperatura.

El efecto de la presión sobre el coeficiente difusivo reportado por Hirai et al., (1997) donde midieron el coeficiente de difusión del CO_2 en agua pura a $13\text{ }^\circ\text{C}$ y en un rango de presión entre 29400 y 29200 kPa. Además, Tewes y Boury, (2005) realizaron estudios a temperatura constante de $40\text{ }^\circ\text{C}$ y un rango de presión de 3000 a 9000 kPa. Ambos estudios muestran que el coeficiente de difusión entre el CO_2 gaseoso y el agua líquida cambia muy poco con la presión.

Concluyendo que la presión afecta de manera insignificante los cambios del coeficiente de difusión del CO₂ en el agua.

Los datos de difusión medidos en una solución de NaCl pueden ser útiles para fines de almacenamiento de gases ácidos y gases de efecto invernadero. Esto debido a que la sal es el componente principal de la composición de los acuíferos y acuíferos salinos. Renner (1988) estudió el efecto de la presión sobre el coeficiente difusivo de CO₂ en salmuera de NaCl en 0.25 n (orden de la reacción) a temperatura constante de 38 °C y un rango de presión de 1544 a 5833 kPa. Wang et al., (1996) utilizaron condiciones similares en su estudio, pero con un rango de presión diferente de 1542 a 5178 kPa. Recientemente un estudio de Nazari et al., (2012) publicó un conjunto de datos de difusividad de CO₂ en 200 ppm de salmuera de NaCl a 25 °C y un rango de presión de 2200 a 5900 kPa.

La difusión de múltiples componentes ha sido estudiada por Felmy y Weare, (1991) y Lichtner et al., (1986). Se estudió el coeficiente de difusión acuoso en agua pura, D, para hasta 30 especies en rangos de presión y temperatura de 0 – 300 °C y 0 – 5000 bar respectivamente, reportados por Oelkers y Helgeson, (1988), donde los valores varían para la mayoría de los iones principales en el agua de formación en un rango de 1E-9 a 2E-9 m²S⁻¹ a 25 °C (Robinson y Stokes, 1959). Dado que las diferencias para el coeficiente difusivo son pequeñas se puede usar un coeficiente (D) constante en agua de $D = 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ para electrolitos simples e ignorar las interacciones entre ellos.

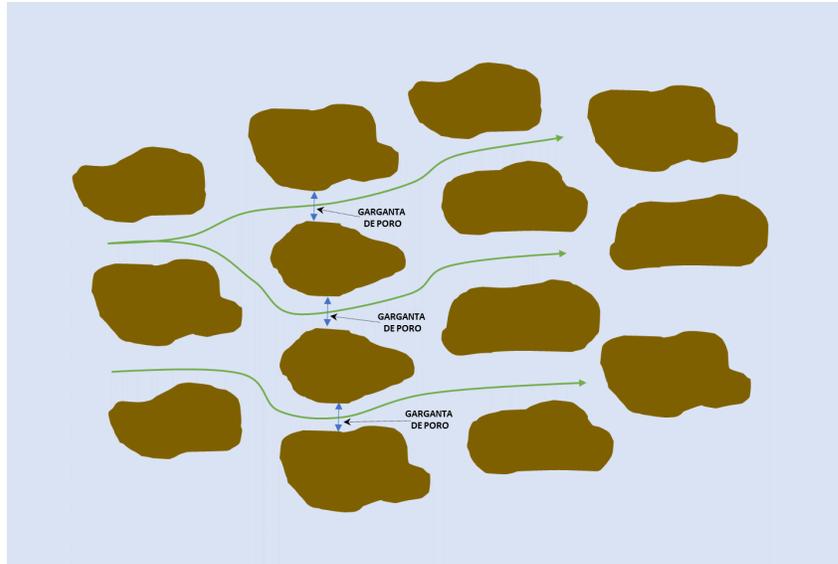


Figura. 3.5.1 Para poder generarse la difusión las especies acuosas deben recorrer un camino largo en una sección transversal reducida.

3.6 Evaluación de las interacciones CO₂-Roca-Agua

Existen cuatro enfoques que se utilizan para evaluar la interacción CO₂-roca-agua; Consisten en desarrollo de experimentos, sitios de campo, análogos naturales y modelado. Los enfoques experimentales implican observaciones directas en escalas de tiempo cortas hasta unos cuantos años, mientras que los otros tres enfoques se pueden utilizar para estudiar desde escalas de tiempo cortas (varios años) hasta escalas de tiempo geológicas (cientos a millones de años).

3.6.1 Experimentos de laboratorio (“Impacto total” y “Experimentos específicos”)

El trabajo experimental utilizado para evaluar las interacciones CO₂-Roca-Agua se pueden clasificar en dos tipos: el primero son experimentos a gran escala o pequeña escala con material real, también conocidos como experimentos de “impacto total”, el segundo es el trabajo experimental en partes del sistema real conocido como “experimentos específicos”.

El primer tipo de experimentos involucra reacciones entre la roca de la formación, que puede ser un acuífero o intervalo productor, y el CO₂ inyectado en salmuera saturada a una temperatura y 29 condiciones de presión específicos (Wollenweber et al., 2010; Wollenweber et al., 2009). Los cambios posteriores al proceso de inyección se pueden monitorear mediante SEM (microsondas) donde se identifica la evolución de las especies debido a las fases de disolución y precipitación. Sin embargo, este tipo de experimentos es demasiado corto para evaluar los efectos a largo plazo de las interacciones agua-roca.

Se han utilizado reactores discontinuos y celdas triaxiales para las pruebas de percolación y difusión de CO₂ a través de la formación y estudiar las reacciones geoquímicas como la disolución del medio poroso (Angeli et al., 2009; Busch et al., 2008; Creoz et al., 2009 ; Kaszuba et al., 2005; Wollenweber et al., 2010; Wollenweber et al., 2009). Estos experimentos investigan la disolución del carbonato y el feldespato del medio poroso. Además, se pueden realizar estudios en largos periodos de tiempo para evaluar la precipitación de carbonatos secundarios.

Los experimentos específicos estudian las interacciones entre la mineralogía simplificada y las soluciones acuosas. Este segundo tipo de experimentos proporcionan datos como las constantes de equilibrio termodinámico y la cinética de reacción para cada mineral del sistema (Cubillas et al., 2004; Pokrovsky y Schott, 1999). Estos datos son útiles para el modelado geoquímico, permitiendo evaluar las interacciones a largo plazo (millones de años).

Los estudios realizados por Lasaga (1984), presentan una visión general completa de las velocidades de reacción cinética de los minerales, obtenida de experimentos de laboratorio. Supuso que estas tasas podrían aplicarse directamente al estudio de casos de campo. Sin

embargo, transferir esas tasas directamente de experimentos de laboratorio a las condiciones de campo ocasiona varios problemas. Se han realizado muchos experimentos de laboratorio y estudios a condiciones de campo (Chris, 1992; Saito et al., 2006; White y Brantley, 2003; White, 1995) para cuantificar las tasas de disolución de los minerales de silicato. Una comparación de los resultados de estos dos enfoques muestra que las tasas de mineralización de los silicatos observadas en laboratorio son en general varias órdenes de magnitud más altas que las de los estudios de campo. La gran variedad de diferencias entre los estudios de laboratorio y de campo fueron discutidas a fondo por White y Brantley, (2003). Entre las diferencias se encuentra la eficiencia de contacto solución/mineral, la duración de la meteorización, el envejecimiento de las superficies, la presencia y gravedad de defectos y picaduras, la formación de capas lixiviadas, recubrimientos superficiales, el grado de sub-saturación y química de las soluciones en los microporos. La presencia de microorganismos que pueden acelerar las tasas de meteorización ha producido grandes diferencias entre las condiciones de laboratorio y de campo. Hasta la fecha no han existido casos exitosos que simulen las tasas de campo a partir de experimentos de laboratorio. Esta discrepancia podría causar un error sustancial en el modelo numérico, ya que las tasas se utilizan como parámetros de entrada en el modelado.

3.6.2 Observaciones de análogos naturales

El CO₂ se produce de forma natural en los acuíferos geológicos en numerosas zonas volcánicas, geotérmicas y cuencas sedimentarias en todo el mundo (Lewicki et al.,2007). Estos depósitos de CO₂ proporcionan análogos naturales únicos que pueden usarse para evaluar la

seguridad y eficiencia a largo plazo del almacenamiento de CO₂ antropogénico en formaciones geológicas (Annunziatellis et al., 2008; Schütze et al., 2012).

La mayor parte de las discusiones sobre los análogos naturales en la literatura se centran en las reacciones en la formación del intervalo de estudio (Baker et al., 1995; Gilfillan et al., 2008; Gilfillan et al., 2009; Moore et al., 2005; Worden, 2006). Se ha sugerido que la dawstonita (NaAlCO₃(OH)₂), el hidróxido de carbonato de sodio y aluminio es un producto mineral final durante reacciones geoquímicas en el almacenamiento de CO₂ que podrían proporcionar una trampa permanente para el CO₂.

Se ha observado atrapamiento de CO₂ como dawstonita en la cuenca de Bowen-Gunnedah-Sydney en Australia (Baker et al., 1995), debajo de la meseta de Colorado y las Montañas Rocosas del Sur (Moore et al., 2005) y en Yemen (Worden, 2006). Los hallazgos de los estudios se han utilizado para hacer de la dawstonita el mineral secundario en muchos modelos numéricos geoquímicos.

Otros investigadores (Gilfillan et al., 2008; Gilfillan et al., 2009) han estudiado la fuente, la migración y el destino del CO₂ que se produce naturalmente en los campos de gas, utilizando gas noble y trazadores de isótopos de carbono estables. Se recopilaron datos de nueve acuíferos que contenían una mezcla de gas natural y CO₂ cuya litología es de origen siliciclásticas y carbonatos, en América del Norte, China y Europa, también se incluyó información de los gases nobles e isótopo $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$. Los resultados sugirieron que la disolución de la salmuera de formación con un pH de 5 – 5.8 es el sumidero principal del CO₂ para los nueve acuíferos en lugar de las reacciones minerales. Las observaciones entre el CO₂ y la formación se pueden encontrar

en Fischer et al., (2006); Mayo, (2005); Watson y col., (20^a4a). Estos estudios sugieren que la precipitación mineral puede mejorar la seguridad de almacenamiento ya que taponan las vías de escape como las fracturas.

La interpretación de las reacciones geoquímicas del CO₂-roca-agua a través de análogos naturales es difícil debido a las complejas historias geológicas típicas de los entornos naturales. Sin embargo, las observaciones de los análogos naturales son útiles para validar los resultados de los modelos numéricos obtenidos para escalas de tiempo largo; 10³ a 10⁵ años. La información recopilada de estos análogos naturales proporciona datos sobre las condiciones mineralógicas y petrográficas, también, la naturaleza del CO₂ atrapado. Para ciertos casos, cantidades significativas de CO₂ pueden quedar atrapadas en fases minerales a lo largo de las vías de fractura. A pesar de esto, el comportamiento exacto depende de la geología, las actividades tectónicas, las condiciones de temperatura y presión, el desplazamiento, el historial de fugas de CO₂ y los cambios en los regímenes de flujo de las formaciones hidrológicas.

3.6.3 Monitoreo y observaciones en campo

La idoneidad de las formaciones geológicas para almacenar CO₂ depende en gran medida de las características de las formaciones. Los modelos se pueden validar utilizando datos de sitios de observación de campo para predecir el comportamiento del CO₂ durante la vida útil de un proyecto de almacenamiento. Se han utilizado varios sitios o campos para monitorear y observar la interacción del CO₂ con el agua y la roca huésped. Además, algunos sitios proporcionan información útil sobre las interacciones entre los contaminantes de las corrientes de desechos

como NOX, SOX, H₂S, CH₄ y otros que pueden proporcionar información crucial de las interacciones del CO₂ con impurezas inyectado en los acuíferos salinos.

Se ha inyectado CO₂ en la cuenca de Alberta cerca del lago Wabamun en Canadá, Sleipner en el Mar del Norte, en Salah en Argelia, Weyburn Oil en Canadá, Dogger en París, Francia, Frio en Texas, Estados Unidos, Nagaoka en Japón y Ketzin en Alemania. (Audigane et al., 2007; Gaus et al., 2005; Gunter, 1996; Hitchon, 1996; Kharaka et al., 2006; Mito et al., 2008). Los autores concluyeron que el atrapamiento hidrodinámico es el mecanismo más importante durante escalas de tiempo cortas. Además, los cambios en la química de la salmuera debido a la presencia de CO₂, indican una disminución en el valor del pH y un aumento en los bicarbonatos debido a los procesos de disolución del carbonato (Emberley et al., 2005). Con el tiempo, la captura de minerales a través de la precipitación de carbonatos como la calcita y la dawstonita proporcionan el mecanismo de captura más prominente.

3.6.4 Modelado numérico

El modelado numérico puede desempeñar un papel importante en el desarrollo del almacenamiento de CO₂. Si la inyección de CO₂ se realiza en un acuífero salino a gran escala, es indispensable un modelo numérico. Estas representaciones matemáticas pueden predecir donde es probable que fluya el CO₂, interpretar el volumen y la distribución espacial del CO₂, la disolución/precipitación de minerales y optimizar las operaciones de inyección. Dichos modelos de simulación son esenciales para que el almacenamiento de CO₂ se aplique en todo el mundo y obtenga la aceptación del público.

La concentración a largo plazo del CO₂ y la confiabilidad del almacenamiento dependen principalmente de los mecanismos de captura físicos y geoquímicos. Una vez inyectado, el CO₂ se disolverá en la salmuera y provocará una fuerte disminución del pH. Esto, a su vez, hace que los minerales se disuelvan/precipiten. Debido a las limitaciones de tiempo y espacio de los estudios basados en experimentos, el modelado numérico proporciona una herramienta importante para comprender y predecir el comportamiento del CO₂ inyectado en un acuífero salino.

Los modelos de simulación se vuelven atractivos debido a su capacidad para modelar procesos complejos que varían en espacio y en tiempo. Sin embargo, es importante evaluar cuidadosamente los procesos físicos relevantes para asegurar que los resultados del modelo sean físicamente válidos, incluso si se hacen aproximaciones (Darcis et al., 2011).

Varios investigadores han presentado modelos numéricos de almacenamiento de CO₂ utilizando modelos geológicos idealizados que describen los procesos físicos y químicos predominantes (Prevost, 2005; Pruess y García, 2002). Class et al., (2009) informó de un estudio de referencia sustancial que comparó una serie de modelos matemáticos y numéricos aplicados a problemas específicos en el contexto del almacenamiento de CO₂ en formaciones geológicas. Además, se han realizado algunos estudios para evaluar la eficiencia y precisión de diferentes simuladores numéricos (Class et al., 2009; Jiang, 2011). En estos estudios, se evaluaron diferentes condiciones de contorno, sensibilidad con respecto al refinamiento de la malla vertical, permeabilidad y efecto de saturación de gas residual. Sin embargo, ninguno de los estudios anteriores evaluó los efectos de los modelos de solubilidad del CO₂. Todos estos factores afectan

la distribución de la columna de CO₂. En Jiang (2011) se puede encontrar una recopilación completa sobre estudios de modelado de la inyección de CO₂.

Actualmente existe una gran cantidad de literatura que sugiere que los estudios de simulación con las correspondientes consideraciones descritas anteriormente, como la caracterización de la velocidad de reacciones, la geología y la mineralogía, pueden hacer buenas predicciones de flujo de CO₂ en acuíferos salinos. El trabajo sugiere que el CO₂ se puede almacenar de forma segura durante miles de años. A pesar de esto, no se ha estudiado en detalle todos los escenarios posibles; en particular, las reacciones de CO₂ inyectado con impurezas, al igual que el almacenamiento en una amplia gama de condiciones geológicas y geoquímicas que interactúan.

4 Modelado de transporte reactivo – Estado del Arte

El siguiente paso es construir un marco teórico cuyo objetivo es comprender y predecir los cambios geoquímicos en el yacimiento debido a la inyección de CO₂ mediante el modelado numérico. Un modelo, es una representación abstracta de un sistema real con dos partes diferenciadas: Una de la realidad (datos) y otra de la conceptualización teórica. Un modelo matemático es un sistema de ecuaciones con variables que caracterizan los parámetros esenciales del sistema. Los sistemas naturales son complejos y los modelos son la simplificación de estos sistemas, pero siguen siendo ayudas útiles para comprender y predecir el comportamiento del sistema.

Existen tres procesos principales que conforman las bases de modelos geoquímicos; termodinámica, cinética de reacciones, procesos de flujo y transporte. Los modelos que no consideran los procesos de flujo y transporte se denominan modelos por lotes. Dichos modelos se pueden conceptualizar como un reactor de tanque agitado. Los modelos que unen las reacciones geoquímicas, el flujo y el transporte se denominan modelos de transporte reactivo. Todos los modelos se basan en el principio de conservación de masa, las ecuaciones balance de energía y de momentum. Este capítulo presenta una descripción general de los enfoques del modelo termodinámico y cinético en el contexto del modelado por lotes y la simulación del transporte reactivo, Adicionalmente, se definen los parámetros y el tipo de información requeridos para el almacenamiento de CO₂ y sus limitaciones. El trasfondo termodinámico de este capítulo es tomado de Bethke (1996), Lewis y Randall (1961), Garrels y Christ (1965) y Anderson (2005).

4.1 Modelado del equilibrio termodinámico

El modelo geoquímico más común es el modelo de especies. Predice la distribución entre especies, sus actividades de estado redox, el grado de saturación de la salmuera con respecto a los minerales y las fugacidades de los gases en el sistema. El modelado de especies se basa en la suposición de equilibrio termodinámico.

El equilibrio es la base para el modelo termodinámico, el cual nos indica la dirección y la cantidad de reacciones que deben tener lugar cuando el sistema químico alcanza el equilibrio termodinámico, dicho modelo se define en términos del potencial químico y el equilibrio es un reposo absoluto. En los sistemas reales, el equilibrio significa un estado en que las propiedades de un sistema no sufren cambios durante un periodo de tiempo definido.

Como los sistemas naturales están en constante evolución se requiere aplicar la termodinámica a dichos sistemas mediante la conceptualización de los modelos suponiendo un equilibrio químico local o parcial. Bajo dicho supuesto, se aplica la termodinámica a partes del sistema que no están lejos de equilibrio. Por ejemplo, si inyectamos CO₂ en un yacimiento de yeso, ésta empezará a disolverse y el sistema roca-salmuera dejará de estar en equilibrio. Sin embargo, si tomamos una muestra de salmuera, no observaremos ningún cambio, por lo que podemos decir que la salmuera está en equilibrio parcial. La relación general se puede dividir en una serie de pasos, donde a cada paso se puede aplicar el equilibrio termodinámico.

Existen dos enfoques que se utilizan para encontrar la composición del equilibrio del sistema:

1. Enfoque de la ley de acción de masa (LMA, “Law Mass Action”): utiliza las constantes de equilibrio como una restricción y ajusta la masa de las especies hasta que se alcanza el equilibrio.
2. Enfoque de energía libre mínima de Gibbs (GEM “Gibbs Energy Minimization”): minimiza directamente la energía de Gibbs total del sistema sujeto a restricciones de balance de materia.

El enfoque LMA es el más utilizado.

4.1.1 Equilibrio químico en soluciones acuosas

Sabemos por la termodinámica que la transformación procede en la dirección de menor energía y de mayor entropía. Lewis y Randall (1961) dan un criterio general para el equilibrio químico como: “... con respecto a cada cambio posible, que la energía libre permanezca sin cambios en cualquier proceso infinitesimal que ocurra a temperatura y presión constante”.

En otras palabras, un sistema químico está en equilibrio cuando la energía libre de Gibbs de los reactivos y productos es igual.

La energía libre de Gibbs se define como:

$$G = H - TS$$

Ec. 4.1.1

Donde “G” es la energía libre de Gibbs, “H” es la entalpía y “T” es la temperatura, “K” y “S” es la entropía.

La energía libre de Gibbs para una especie está relacionada con su potencial químico a través de:

$$\Delta G = \sum \alpha_i \mu_i \quad \text{Ec. 4.1.2}$$

Donde ΔG es la energía libre de Gibbses, μ_i el potencial químico y α_i es el número estequiométrico de especies i.

EL potencial químico para soluciones ideales se expresa mediante la ecuación de Nernst.

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT * \ln(m_i) \quad \text{Ec. 4.1.3}$$

Donde μ_i^0 es el potencial químico a las condiciones estándar, R es la constante universal de los gases y m_i es la concentración de la especie i en solución.

Por lo tanto, una reacción hipotética; $bB + cC \leftrightarrow dD + eE$ en equilibrio debe satisfacer:

$$d\mu_D + e\mu_E - b\mu_B - c\mu_C = 0 \quad \text{Ec. 4.1.4}$$

El cambio total de energía libre de Gibbs para las reacciones (Ec. 4.1.4) es:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln(Q) \quad \text{Ec. 4.1.5}$$

Donde, ΔG^0 es el cambio de condiciones estándar de energía libre de Gibbs y Q:

$$Q = \frac{m_D^d m_E^e}{m_B^b m_C^c} \quad \text{Ec. 4.1.6}$$

En equilibrio $\Delta G = 0$, Q se denomina constante de equilibrio termodinámico (K):

$$Q = K \quad \text{Ec. 4.1.7}$$

Esta ecuación se denomina ley de acción de masas. Es la segunda ecuación rectora después de la ecuación de balance de masa en el modelo de equilibrio termodinámico y la distribución de especies se calcula de acuerdo con estas dos ecuaciones.

En equilibrio la ecuación (Ec. 4.1.8) se convierte en:

$$K = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}}$$

Ec. 4.1.8

Esta ecuación depende de la energía libre de Gibbs molar estándar. Esto es útil de dos formas, en primer lugar, es posible usar los valores estándar tabulados y en segundo lugar depende solo de la temperatura y presión.

De la ecuación (Ec. 4.1.1) podemos escribir la energía libre de Gibbs estándar de la reacción como:

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0$$

Ec. 4.1.9

Donde $\Delta_r G^0$ es la energía libre de Gibbs estándar de la reacción, $\Delta_r H^0$ es el calor estándar de la reacción, $\Delta_r S^0$ es el cambio de entropía estándar de la reacción. Por convención Δ_r se define como los productos menos los reactivos.

Las condiciones estándar adoptadas para sólidos y líquidos se dan a partir de su fase pura. Para los gases ideales es 1 bar de presión y para las especies acuosas en una solución hipotética es de 1 mol a una disolución infinita.

Como solo las diferencias entre la energía libre de Gibbs y la entalpía son medibles y no los valores absolutos, para cualquier sustancia se mide la energía libre de Gibbs de formación ($\Delta_f G^0$) y la entalpía de formación ($\Delta_f H^0$). $\Delta_f G^0$ y $\Delta_f H^0$ son la diferencia entre la energía libre de Gibbs y la Entalpía de sus constituyentes medidos directamente. Las constantes de equilibrio

también se pueden determinar a partir de las medidas directas de solubilidad. Las mediciones directas son preferibles porque son menos propensas a errores (Zhu and Anderson, 2002).

Los códigos de modelado geoquímico proporcionan bases de datos donde se tabulan $\log(K)$ o $\Delta_f G^0$, $\Delta_f H^0$ y S^0 , los códigos resuelven el estado de equilibrio mediante valores de equilibrio o energía libre de Gibbs.

4.1.2 Actividad

En la sección anterior se definieron las ecuaciones generales de potencial químico para las soluciones ideales. Para el modelado geoquímico relacionado al almacenamiento de CO₂, son necesarias soluciones reales. En las soluciones reales las fuerzas electrostáticas de los iones se vuelven más fuertes y debido a esto la energía libre de Gibbs de las soluciones reales es menor que en las ideales. Por la misma razón el potencial químico de las especies también es menor. Por lo cual es necesario introducir un nuevo parámetro para considerar la no idealidad, denominado actividad. La actividad es la concentración efectiva de una especie en una reacción química. La actividad de un ion es menor que su concentración y depende de la presión, la temperatura y la composición de la solución.

La ecuación se define de la siguiente forma:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT * \ln(a_i)$$

Ec. 4.1.10

Y la ley de acción de masas se convierte en:

$$K = \left[\frac{a_D^d a_E^e}{a_B^b a_C^c} \right] \quad \text{Ec. 4.1.11}$$

Donde a_i es la actividad de la especie i .

La actividad de una especie está relacionada con su molaridad por:

$$a_i = \gamma_i m_i \quad \text{Ec. 4.1.12}$$

Donde γ_i es el coeficiente de actividad de la especie i .

Toda sustancia pura bajo condiciones estándar, presentan actividad unitaria y para una solución ideal el coeficiente de actividad es igual a la unidad.

Aunque las actividades de las especies de soluto acuoso se definen en molaridad, la actividad de agua se define en fracción molar.

Los coeficientes de actividad de los iones individuales no se pueden medir porque las soluciones reales están eléctricamente balanceadas. Por lo tanto, solo se pueden medir los electrolitos neutros y los coeficientes de actividad de los iones individuales que se expresan mediante el coeficiente de actividad medio de los electrolitos neutros. La actividad media del electrolito neutro genérico MX, viene dado por:

$$\log \gamma_{\pm} = \frac{\nu_M \log \gamma_M + \nu_X \log \gamma_X}{\nu_M + \nu_X} \quad \text{Ec. 4.1.13}$$

Donde ν_M y ν_X son el número de moles de los cationes y aniones producidos por la disociación de un mol de electrolitos, respectivamente. Los valores de los coeficientes de actividad individuales son separados de manera convencional.

4.1.3 Modelos de actividad

Los códigos geoquímicos proporcionan modelos de actividad para calcular los coeficientes de actividad de las especies acuosas y el agua. Existen dos enfoques principales para modelar la actividad; métodos de Debye- Hückel y los métodos de Pitzer.

El modelo de Debye- Hückel toma en cuenta solo las fuerzas coulombicas de largo alcance y estima el coeficiente de actividad de una especie en función del tamaño de la especie y la fuerza iónica de la solución mediante:

$$\log \gamma_i = -\frac{Az_i^2\sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}} \quad \text{Ec. 4.1.14}$$

Donde A y B son los parámetros del solvente que depende de la temperatura, densidad y constante dieléctrica del agua, z_i es la carga iónica de la especie i, a es el parámetro del tamaño del ion, I es la fuerza iónica de la solución.

I se define como:

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2 \quad \text{Ec. 4.1.15}$$

La ecuación de Debye-Hückel funciona bien hasta fuerzas iónicas de 0.1 molar, ya que el método solo toma en cuenta las fuerzas Coulómbicas de largo alcance. Existen métodos extendidos de Debye-Hückel con términos adicionales a la ecuación (Ecuación log-gamma), para soluciones más concentradas, las dos más utilizadas son la ecuación de Davies y la ecuación del punto B. La ecuación de Davies (Davies, 1962) es una ecuación extendida simple de Debye-Hückel (Ec. 4.1.16).

$$\log \gamma_i = -Az_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.3I \right) \quad \text{Ec. 4.1.16}$$

Donde 0.3I es un término empírico (también es común usar 0.2I). Dicha ecuación se aplica normalmente a condiciones de temperatura cercanas a 25°C y trabaja para fuerzas iónicas de hasta 0.5 molar, asumiendo que los coeficientes de actividad de todas las especies neutras son igual a la unidad. Dicha aseveración está lejos de ser cierta, dado que los coeficientes de actividad de las especies no polares aumentan con el aumento de la fuerza iónica (efecto de salinización, Garrels y Christ, 1965). Además, los coeficientes de actividad de dos especies neutras polares ($\text{MgSO}_{4(aq)}$ y $\text{CaSO}_{4(aq)}$) disminuye con el aumento de la fuerza iónica (Reardon y Langmuir, 1976).

La ecuación del punto B (Helgeson, 1969) es otra ecuación extendida de Debye-Hückel (Ec. 4.1.17)

$$\log \gamma_i = -\frac{Az_i^2\sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}} - BI \quad \text{Ec. 4.1.17}$$

Donde \dot{B} es el parámetro B-dot que depende de la carga eléctrica de la especie y varía con la temperatura. Suponiendo que los coeficientes de actividad de las especies polares neutras son la unidad. En el caso de los coeficientes de actividad de las especies neutras no polares se les asigna el coeficiente de actividad $\text{CO}_2(\text{aq})$ en solución de NaCl de la misma fuerza iónica y se calculan mediante series de potencias como (Bethke, 1996) (Ec. 4.1.18):

$$\log \gamma_i = aI + bI^2 + cI^3$$

Ec. 4.1.18

Los coeficientes de actividad aumentan bruscamente a altas fuerzas iónicas, lo que representa el efecto de salinización. Los coeficientes que varían con la temperatura son a, b, c. El modelo del punto B, es ampliamente utilizado en modelos geoquímicos ya que es representativo hasta 300 °C y fuerzas iónicas de hasta 3 moles en las que el NaCl es el soluto dominante y hasta 1 mol para otros.

A altas fuerzas iónicas, los iones están limitados por el agua y las fuerzas de corto alcance se vuelven importantes. Además, como las moléculas de agua se unen a los iones individuales, existen menos moléculas de agua disponibles como disolvente. Por lo tanto, es necesario una aproximación que considere dichos efectos. La segunda aproximación es un método de expansión virial que normalmente es conocido como método de Pitzer, el cual considera las fuerzas de corto alcance y el efecto solvente además de un término Debye-Hückel modificado para las fuerzas Coulómbicas de largo alcance.

El exceso de energía libre de Gibbs GEX (Energía en exceso con respecto a la energía libre de una solución ideal) se expresa como (Pitzer, 1973):

$$\frac{G^{EX}}{RT} = n_w f(I) + \frac{1}{n_w} \sum_{ij} \lambda_{ij}(I) n_i n_j + \frac{1}{n_w^2} \sum_{ijk} \mu_{ijk} n_i n_j n_k \quad \text{Ec. 4.1.19}$$

Donde n_w y n_i son el número de kilogramos de solvente y soluto, respectivamente. $f(I)$ es el término modificado de Debye-Hückel, λ_{ij} y μ_{ijk} son los términos de iones de interacción de segundo y tercer orden, tomando en cuenta las fuerzas de las especies de corto alcance entre las especies i, j, k. λ_{ij} varía con la fuerza iónica mientras que μ_{ijk} es una constante empírica a una determinada temperatura.

De la derivada de la ecuación (Ec. 4.1.20), es posible obtener el coeficiente de actividad:

$$\log \gamma_i = \frac{z_i^2}{2} f' + 2 \sum_j \lambda_{ij} m_j + \frac{z_i^2}{2} \sum_j \lambda'_{jk} m_j m_k + 3 \sum_{jkl} \mu_{ijk} m_j m_k \quad \text{Ec. 4.1.20}$$

$$\text{Donde } f' = \frac{df}{dI}, \lambda'_{ij} = \frac{d\lambda_{ij}}{dI} \text{ y } m_i = \frac{n_i}{n_w}.$$

El método de Pitzer da resultados precisos a altas fuerzas iónicas, pero requiere una gran cantidad de parámetros. Los datos disponibles son limitados y para la sílica y el aluminio faltan componentes. En la actualidad no existe un modelo general disponible para estimar los parámetros de interacción para especies acuosas o para explorar amplios rangos de temperatura

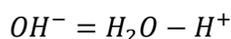
y presión (Oelkers et al., 2009). Por otra parte, los métodos de Debye-Hückel son simples y se pueden utilizar fácilmente en el rango de temperaturas y es posible agregar nuevas especies. a diferencia del método de Pitzer presentan información de las especies. Sin embargo, no son confiables a fuerzas iónicas más altas y para soluciones donde el soluto dominante no es el NaCl.

4.1.4 Implementaciones numéricas

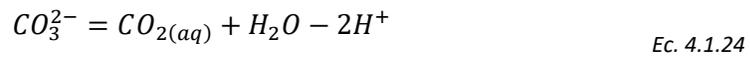
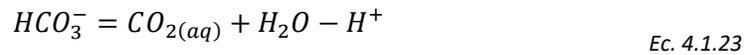
En un modelo geoquímico la composición acuosa se describe en términos de un conjunto de componentes básicos. Los componentes son herramientas matemáticas para describir una composición. Los componentes básicos son el número mínimo de especies fundamentales que describen todas las especies en la solución. Los componentes básicos cumplen las siguientes tres reglas:

1. Deben de formar parte de todas las especies y fases consideradas en el modelo.
2. El número de los componentes es el mínimo necesario para satisfacer la primera regla.
3. Deben ser mutuamente independientes.

Por ejemplo, el agua que contiene CO₂ disuelto se puede describir en términos de componentes básicos, H₂O, H⁺, CO₂(aq). La especie secundaria se puede expresar por reacciones químicas independientes entre los componentes básicos (Ec. 4.1.21 a la Ec. 4.1.24):



Ec. 4.1.21



Hay tres tipos de ecuaciones gobernantes que requieren ser resueltas:

1. La ecuación de balance de masa: La masa total de cada elemento es constante.
2. Ecuación de acción de masas: cada reacción independiente tiene un equilibrio asociado constante, por lo tanto, una ecuación de acción de masas.
3. Ecuaciones de balance de carga: Las soluciones acuosas son eléctricamente neutras.

Las ecuaciones gobernantes son un conjunto de ecuaciones algebraicas no lineales que requieren un método de solución iterativas. El método más común es el método de Newton-Raphson. La formulación matemática se describe en Bethke (1996).

4.2 Modelos cinéticos

Definimos las condiciones para el equilibrio a medida que las reacciones avanzan hacia el equilibrio, pero los modelos de equilibrio termodinámico no brindan información sobre cuánto tiempo llevará alcanzar el equilibrio, ni los estados de transición. Un enfoque de equilibrio termodinámico es adecuado para reacciones rápidas o cuando la escala de tiempo de interés es lo suficientemente grande para que el sistema alcance el equilibrio. En el caso de almacenamiento de CO₂, es relevante conocer el tiempo requerido para que el yacimiento

alcance el equilibrio después de la inyección de CO₂. Para reacciones lentas, es necesario introducir una variable de tiempo para modelar el progreso de la reacción a lo largo del tiempo, esto se logra mediante el enfoque de modelo cinético.

En el contexto del almacenamiento de CO₂, las reacciones de disolución y precipitación de minerales son relativamente lentas con respecto a las reacciones que involucran soluciones acuosas y gases que generalmente se tratan mediante el enfoque cinético. Cuando un mineral entra en contacto con una salmuera saturada de CO₂ donde inicialmente no se encontraba en equilibrio. La disolución mineral cambia la composición de la salmuera y puede provocar la precipitación de minerales secundarios. Por ejemplo, si los feldespatos entran en contacto con la salmuera saturada de CO₂, tienden a disolverse. La disolución de iones de Al, Si y K enriquecen la salmuera y la sobresaturan. Con respecto a la moscovita, si se encuentra lo suficientemente sobresaturada para la nucleación, existirá precipitación de moscovita.

En los modelos de equilibrio termodinámico no se permite la sobresaturación de un mineral. Por otro lado, si un mineral precipita o no, dependerá de la velocidad cinética de la reacción y de esta forma el modelo de reacciones cinéticas permite la sobresaturación de las fases minerales en la solución, utilizando una ley cinética para describir la disolución o precipitación de minerales.

La velocidad de reacciones depende de la cantidad de mineral disponible, que tan rápida es la reacción y que tan lejos se encuentra del equilibrio.

La disolución y precipitación de minerales involucra cinco procesos principales; difusión de los reactivos y productos desde y hacia la superficie del mineral, reacciones superficiales que implican la ruptura y creación de enlaces, adsorción de los reactivos y desorción de los productos. La velocidad global de disolución y precipitación se encuentra controlada por el paso más lento. Por lo tanto, existen dos clases de pasos de limitación de velocidad (Lasaga, 1984). Si las reacciones superficiales son rápidas con respecto al proceso de difusión la reacción esta “controlada por el transporte”. Si los procesos de difusión son rápidos con respecto a las reacciones superficiales, la reacción se encuentra “superficialmente controlada”. En los sistemas naturales, la mayoría de las reacciones de los minerales de silicato están controlados por la superficie (Stumm and Wollast, 1990). Por otro lado, existen numerosos minerales no silicatados, como la calcita que tiene un transporte controlado en condiciones neutras a ácidas (Oelkers, 1996).

Casi todas las leyes de velocidad se basan en la teoría de estado de transición (Lasaga, 1981). La teoría proporciona un enfoque para explorar las tasas cercanas a las condiciones de equilibrio que se encuentran en los sistemas naturales. Según la teoría, se forma un complejo activado durante la reacción en el estado de transición formando productos a partir de los reactivos. El estado de transición es un estado inestable en la energía libre más alta. La velocidad a la que se desintegra el complejo activado controla la velocidad de la reacción. El vínculo entre el enfoque termodinámico y el enfoque cinético establece que, durante el equilibrio, la tasa de disolución y la tasa de precipitación son iguales.

Existen dos modelos que comúnmente se utilizan para cuantificar la distancia desde el equilibrio: índice de saturación y afinidad química. La relación de saturación (Ω) se define a partir de la (Ec. 4.2.1):

$$\Omega = \frac{Q}{K} \quad \text{Ec. 4.2.1}$$

Donde Q es el producto de la actividad iónica y K es la constante de equilibrio. $\log \Omega$ se denomina índice de saturación. En equilibrio el índice de saturación es igual a cero y mayor que cero cuando los reactivos están sobresaturados. La afinidad química (A) representa la diferencia de energías entre los reactivos y productos. Se encuentra relacionado con la saturación y se define de la siguiente forma (Ec 4.2.2).

$$A = -\Delta_r G = -RT \ln \Omega \quad \text{Ec. 4.2.2}$$

Donde $\Delta_r G$ es la energía libre de Gibbs de la reacción, R es la constante de los gases y T es la temperatura en grados Kelvin. La afinidad química es igual a cero en equilibrio y menor que uno cuando los reactivos están sobresaturados. La afinidad química es una propiedad molar, mientras que el índice de saturación es adimensional. La velocidad de disolución o de precipitación de un mineral se puede expresar mediante la ecuación Ec 4.2.3:

$$r = Akf(a_i)f(\Delta G) = \text{sgn}(\log(\Omega))Ak \prod a_i^p |(\Omega)^M - 1|^n \quad \text{Ec. 4.2.3}$$

Donde A es el área superficial reactiva del mineral, k es la constante de velocidad, $f(a_i)$ es la función de los iones individuales en solución y $f(\Delta G)$ es la función de la energía libre de la solución. $f(a_i)$ representa el efecto inhibitorio o catalizador de los iones en solución. $sgn(\log(\Omega))$ proporciona el signo de la expresión: negativo si el fluido está subsaturado con respecto al mineral. P , M y n son potencias empíricas. a_i es la actividad de las especies inhibitorias o catalizadoras.

La dependencia de la temperatura de la constante de velocidad se puede expresar mediante la ecuación de Arrhenius (Lasaga, 1984):

$$k = k_{T_0} \exp\left(-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right) \quad \text{Ec. 4.2.4}$$

Donde k_{T_0} es la constante de velocidad para T_0 , E_a es la energía de activación y T_0 es la temperatura de referencia en grados Kelvin.

4.3 Modelos de transporte reactivo

La inyección de CO₂ induce flujos a través del yacimiento y perturba las condiciones de equilibrio; el alcance de las reacciones químicas depende de los procesos de flujo y transporte. Por lo tanto, se requiere acoplar el sistema estático a los procesos de flujo y transporte. El modelado de transporte reactivo es un enfoque acoplado de transporte y reacción que simula cómo evolucionan las reacciones geoquímicas en tiempo y espacio. Los modelos acoplados de transporte y reacción pueden representarse como la discretización del flujo en una secuencia de reactores de tanque agitado interconectados.

4.3.1 Gobierno de ecuaciones y acoplamiento entre varios procesos

Los componentes principales de los cálculos de transporte reactivo son ecuaciones de flujo para el movimiento de fluidos, ecuaciones de transporte para especies acuosas y ecuaciones que describen reacciones homogéneas y heterogéneas. Se resuelven dos conjuntos de ecuaciones: las ecuaciones diferenciales parciales que describen la cinética de flujo, transporte, reacción y las ecuaciones algebraicas no lineales que describen las reacciones químicas. Pueden encontrarse formulaciones teóricas en Lichtner (1996), Steefel y Lasaga (1994) y Yeh y Tripathi (1989).

Las ecuaciones gobernantes para una sola fase se presentan en la (Figura.4.3.1, Steefel et al., 2005).

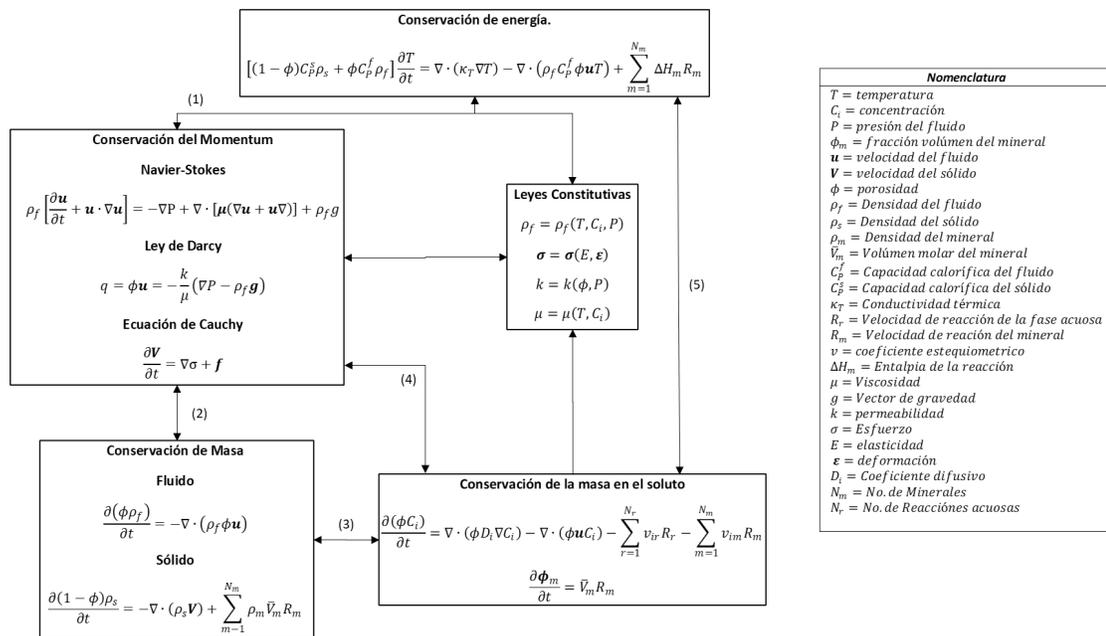


Figura. 4.3.1 Ecuaciones que gobiernan el sistema de transporte reactivo acoplado para una sola fase, Steefel et al., 2005.

A continuación, se muestran algunos de los acoplamientos de primer orden (Mostrados con flechas enumeradas en la figura anterior (Figura.6.3.1)).

1. Acoplamiento entre la energía y el flujo de fluidos (Conservación de la cantidad de movimiento), principalmente a través de la advección de calor y el efecto de la temperatura sobre la densidad del fluido.
2. Acoplamiento entre la conservación de la cantidad de movimiento y la conservación de la masa en fase líquida o sólida.
3. Efecto de disolución y/o precipitación de minerales sobre las concentraciones de solutos y la masa de minerales.
4. Acoplamiento entre el flujo de fluidos y las concentraciones de solutos, principalmente, a través de la advección de solutos y/o coloides, el efecto de la concentración en la densidad del fluido y el acoplamiento entre las deformaciones de la matriz de la roca (sólida) y las concentraciones de solutos a través de efectos de esfuerzo en las relaciones (es decir solución de la presión) y modificaciones en la porosidad y permeabilidad como resultado de la disolución o precipitación de los minerales.
5. Acoplamiento entre temperatura (conservación de energía) y concentración de soluto a través de los efectos de la temperatura sobre la termodinámica y sobre las velocidades de reacción, efecto de las reacciones químicas sobre el régimen térmico donde las temperaturas de la reacción son significativas.

4.3.2 Implementaciones numéricas

Las principales dificultades en los modelos de transporte reactivo son relacionadas a los procesos computacionales en términos de tiempo, memoria de cómputo y estabilidad numérica. Las ecuaciones gobernantes deben ser resueltas tanto en tiempo como en espacio. Los métodos numéricos utilizados para resolver estas ecuaciones son métodos de elemento finito o de diferencias finitas, las derivadas espaciales se aproximan como ecuaciones en diferencias lineales entre nodos vecinos y el fluido existente entre los nodos. En el modelo de elemento finito, el fluido ocupa el espacio entre los nodos y las concentraciones se representan como polinomios de extrapolación entre los nodos. Las derivadas espaciales se aproximan como la derivada del polinomio. Para ambos métodos las derivadas temporales se aproximan como ecuaciones en diferencias finitas en pasos de tiempo discreto.

Los modelos reactivos combinan los procesos de transporte y reacción de las siguientes formas (Steefel and Maher, 1996):

1. Enfoque de un paso (implícito global): sustituye directamente las ecuaciones de reacción en la ecuación de transporte, estas últimas se resuelven simultáneamente. Dicho enfoque requiere mayores requerimientos de CPU y memoria, fue implementado por Nghiem (2004) en GEM.
2. Enfoque secuencial no iterativo (división de operadores), consiste en un solo paso de tiempo en el que un paso de transporte es seguido por un paso de reacción utilizando las concentraciones transportadas, sin embargo, dicha aproximación se realiza a partir de una iteración lo que sacrifica precisión en el cálculo, requiere menos capacidad de CPU.

Las mayores dificultades surgen en los sistemas cinéticos de los límites físicos del sistema donde se aplica la misma cantidad de reacción a un paquete de fluidos que recién ingresa al sistema y uno que ha estado en el sistema durante todo el paso de tiempo. El enfoque es implementado por Xu et. al (2006).

3. Un enfoque iterativo secuencial: basado en el enfoque no iterativo secuencial cuyos cambios se centran en que se actualiza un término fuente/sumidero después de cada paso de reacción en la ecuación de transporte y se agrega un ciclo iterativo dentro del paso de tiempo. Fue implementado por Parkhurst y Appelo (1999) y Xu et al. (2006).

Steeffel y Maher (1996) compararon los esquemas de acoplamiento y concluyeron lo siguiente:

- El enfoque secuencial no iterativo puede dar lugar a errores de división del operador.
- El enfoque implícito global está libre de errores de división del operador, pero puede tener una dispersión numérica.
- Debido a lo riguroso, el método implícito global requiere mucha más capacidad del equipo de cómputo que cualquier otro método.
- El enfoque iterativo secuencial requiere un menor costo computacional, pero tuvo dificultades para converger.
- El enfoque implícito global puede ser más eficiente en escalas de tiempo largas debido a su capacidad para tomar pasos de tiempo más grandes.

Xu et al. (1999) probaron la precisión de los enfoques secuenciales no iterativo e iterativo secuencial y concluyeron que la precisión del enfoque secuencial no iterativo depende en gran

medida de la discretización del espacio, el tamaño de los pasos de tiempo y el tipo de proceso químico. Para números de Courant menores a uno, la diferencia entre los dos enfoques es pequeña.

La condición de Courant-Friedrichs-Lewy (condición CFL) es una condición de convergencia de ecuaciones diferenciales en derivadas parciales solucionadas mediante ciertos algoritmos (no confundir con estabilidad numérica). Como consecuencia de esta condición, el paso de tiempo debe ser inferior a un cierto valor, si no, la simulación producirá resultados incorrectos.

Otro estudio de la influencia de los enfoques de acoplamiento en la precisión de los resultados se puede encontrar en Kervévan et al. (2007) donde indican que la elección del paso de tiempo tiene una importancia crucial en la precisión de los resultados. Tanto los pasos de tiempo demasiado grandes como los demasiado pequeños pueden conducir a resultados inconsistentes.

4.4 Requerimientos para el modelado geoquímico en el almacenamiento de CO₂

Debido a las complejas interacciones entre el flujo, el transporte y los procesos químicos, idealmente es necesario un modelo que pueda acoplarse a estos procesos. Además, necesitamos un modelo que sea capaz de predecir la distribución temporal y espacial de las reacciones geoquímicas. Adicionalmente, el potencial de reactividad difiere entre los modelos de transporte por lotes y reactivo debido a las diferencias entre los sistemas estáticos y dinámicos. Por lo tanto,

el modelo de transporte reactivo es más apropiado para el modelado geoquímico del almacenamiento de CO₂.

Por otro lado, los códigos de transporte reactivo requieren como entrada la composición inicial del agua, especies acuosas, minerales primarios y secundarios. Los modelos por lotes son útiles para identificar las reacciones clave y las especies y minerales acuosos que se incluirán en los modelos de transporte reactivo.

Es necesario un modelo preciso que describa el comportamiento de las propiedades termofísicas del CO₂ puro, así como de las mezclas de CO₂ y salmuera en un amplio rango de temperatura, presión y salinidad. El modelo no solo debe estimar la solubilidad del CO₂ en salmuera, sino también la solubilidad del CO₂ en agua dulce y se va a modelar el fenómeno de secado. También debe modelar el cambio de densidad de la salmuera con disolución de CO₂, ya que mejora la solubilidad de CO₂ mediante mezclas convectivas.

Tanto las reacciones acuosas como las reacciones de disolución y precipitación de minerales deben considerarse idealmente como reacciones cinéticas y de equilibrio, porque las reacciones pueden ser muy rápidas o lentas en la escala de tiempo de interés. El código debe proporcionar una base de datos cinética y termodinámica completa y flexible. Se requiere un modelo de actividad adecuado y aplicable a salmueras de mayor salinidad para modelar con precisión las reacciones geoquímicas.

Se requiere que los valores de equilibrio termodinámico y las velocidades de reacción dependan de la temperatura y la presión. Existen incertidumbres sobre las constantes de

equilibrio a altas presiones y temperaturas por que no se dispone de datos de laboratorio. Sin embargo, los códigos actuales no toman en cuenta la dependencia de los valores de equilibrio con respecto de la presión. Se requiere un modelo de actividad adecuado aplicable a salmueras de alta salinidad para modelar con precisión las reacciones geoquímicas. El modelo de Pitzer para salmueras de alta salinidad no contiene especies de Al y Si. Otra incertidumbre asociada con los valores de equilibrio son la variación de la composición de los minerales complejos. Algunas constantes de equilibrio en las bases de datos son para minerales puros o minerales con una composición específica (eje. Ilita), pero los minerales de yacimiento tienen una composición diferente (eje. Soluciones sólidas).

El estado redox es un parámetro crítico que debe tomarse en cuenta en los modelos, ya que determina la formación de minerales que contienen hierro, sensibles a dicho fenómeno. Por ejemplo, la siderita, que es un mineral importante para atrapar el CO₂, depende del estado redox del sistema.

Las incertidumbres en los parámetros de entrada para las velocidades de reacción en el modelo geoquímico pueden ser de varios órdenes de magnitud. Existen grandes discrepancias entre los parámetros físicos y químicos de los datos de laboratorio y campo. Las fuentes principales de la discrepancia se deben a los efectos de afinidad química y la composición de la solución en las tasas de disolución y las diferencias entre las áreas superficiales de los minerales en el campo y laboratorio (Oelkers, 1996). Además, existen diferencias significativas entre las tasas medidas en laboratorio.

El área superficial se puede calcular a partir de las áreas superficiales geométricas de las partículas o mediante el método BET3 (Brunauer-Emmett-Teller) (Brunauer et al., 1938). El área superficial geométrica, que se basa en la forma y tamaño de los granos, subestima el área superficial natural por que no incluye la rugosidad superficial y la porosidad (Kump et al., 2000). El área superficial real se mide con el método BET, pero en este caso existen incertidumbres en el área de superficie reactiva debido a la canalización de flujo de fluido reactivo (Oelkers, 1996) y la contribución de las partes superficiales no reactivas, como las paredes del pozo (Gautier et al. 2001). Además, existen diferencias significativas entre la rugosidad de la superficie de las muestras de minerales utilizadas en los experimentos de laboratorio y de las rocas erosionadas naturalmente. Anbeek (1992) informó que las superficies de minerales de silicato recién trituradas tienen rugosidades superficiales que van desde las 2.5 a 11, mientras que la rugosidad de la superficie de los silicatos meteorizados naturalmente varía de 130 a 2600. Adicionalmente, con la disolución y precipitación de minerales, el área superficial puede cambiar. Si bien, es fácil calcular los cambios de porosidad es difícil cuantificar el área superficial.

Las velocidades de reacción tienen un alto grado de incertidumbre. Para la mayoría de los minerales, las tasas de precipitación son desconocidas por que en los experimentos a menudo precipitan productos metaestables en lugar de los minerales deseados. Además, las tasas calculadas a partir de los datos de campo son hasta tres órdenes de magnitud más lentas que las tasas calculadas a partir de experimentos en laboratorio. Esto se debe principalmente a los controles físicos por que en los sistemas naturales no todo el potencial disponible de la superficie mineral entra en contacto con los fluidos de los poros (Velbel, 1993).

Las reacciones que se controlan en el laboratorio se pueden controlar en el transporte en el campo. Una limitación del transporte puede ser la lenta advección de reactivos o productos (Kump et al., 2000). El gasto tiene un impacto en las velocidades de los mecanismos de control. A valores bajos de gasto, el transporte limita la meteorización de los silicatos, pero a gastos más altos la superficie controla la meteorización (Schnoor, 1990). En la teoría de estado transitorio las leyes de velocidad se derivan del mecanismo controlado por la superficie, ya que la mayoría de los minerales en condiciones básicas en los sistemas naturales, se encuentran controlados por dicho fenómeno (Stumm y Wollast, 1990). Sin embargo, en condiciones ácidas de almacenamiento de CO₂, las tasas del mecanismo de control pueden cambiar.

El modelo debe ser capaz de manejar la heterogeneidad física y química. Las heterogeneidades siempre estarán presentes en el medio poroso, y la capacidad predictiva del modelo de transporte reactivo dependerá de la caracterización del sistema. Uno de los mayores desafíos en el modelo de transporte reactivo es la dependencia de escalas de los procesos de transporte reactivo. Existen heterogeneidades físicas que afectan el flujo y el transporte, pero también existen heterogeneidades químicas que afectan las reacciones geoquímicas. Es imposible caracterizar totalmente el sistema debido a la falta de datos.

El modelo debe poder calcular los cambios de porosidad y permeabilidad debido a la disolución y precipitación de minerales. En flujo multifásico el modelo debe ser capaz de manejar los cambios de mojabilidad del medio poroso debido a reacciones químicas. El modelo debe ser capaz de modelar el secado en el radio de drene del pozo inyector.

4.5 Códigos usados en el estudio

El modelado del almacenamiento de CO₂ en acuíferos salinos involucra la solución de las ecuaciones de transporte de componentes, las ecuaciones de equilibrio termodinámico entre la fase gaseosa y acuosa, y las ecuaciones geoquímicas. Estas últimas, implican reacciones entre las especies acuosas y la precipitación y/o disolución de minerales.

El modelado del transporte de componentes reactivos en la fase acuosa ha sido objeto de intensa investigación en el campo hidrogeoquímico (Lichtner, 1988, Lichtner, 1991, Lichtner, 1992, Liu y Ortoleva, 1996(a), Liu y Ortoleva, 1996(b), Sevougian et al, 1992, Sevougian et al, 1993, Steefel y Lasaga, 1992, Steefel y Lasaga, 1994, Steefel y MacQuarrie, 1996, Yeh y Tripathi, 1989, Yeh y Tripathi, 1991, y Pruess et al. al, 2003). Hay esencialmente dos enfoques para resolver el sistema acoplado de ecuaciones: el método de solución secuencial y el método de solución simultánea.

En el enfoque de solución secuencial, las ecuaciones de flujo y las ecuaciones de equilibrio químico se resuelven por separado y secuencialmente. Se aplican iteraciones entre los dos sistemas hasta que se logra la convergencia.

El enfoque de solución simultánea resuelve todas las ecuaciones simultáneamente con el método de Newton. El enfoque de solución simultánea también se conoce como enfoque totalmente acoplado. Aunque el método totalmente acoplado se reconoce como el enfoque más estable, no se ha explotado por completo ya que el método de solución numérica requerido es muy complicado.

En este capítulo se presentan los métodos implementados en GEM® (General Adaptive Implicit Equation of State Compositional Model) para modelar el almacenamiento de CO2 en acuíferos salinos: simulación de flujo multicomponente multifásico implícito adaptativo con equilibrio químico de fase y disolución/precipitación de minerales dependiente de la velocidad utilizando el enfoque totalmente acoplado.

Su éxito depende en gran medida de técnicas de solución dispersa eficiente y métodos robustos de solución para sistemas de flujo multifásico de componentes múltiples que se desarrollaron previamente para un simulador de composicional EOS (Nghiem y Rozon, 1988 y 1989, y Collins et al, 1992).

4.5.1 Equilibrio termodinámico (Ley de Henry).

Se asume que la fase acuosa y la fase gaseosa se encuentran en equilibrio termodinámico. La ecuación para el equilibrio de fases es la igualdad de fugacidades del componente en fase gaseosa y acuosa, es decir:

$$g_i = f_{ig} - f_{iw} = 0, i = 1, \dots, nc \quad \text{Ec. 4.5.1}$$

Donde

f_{ig} : Fugacidad del componente i en la fase gaseosa.

f_{iw} : Fugacidad del componente i en la fase acuosa.

nc : Número de componentes gaseosos.

Se considera que el gas es una mezcla de varios componentes. Necesario si el CO2 inyectado contiene impurezas o si se inyecta gas de combustión (una mezcla de CO2 y N2). La fugacidad f_{ig} se calcula a partir de una ecuación de estado (EOS, Peng y Robinson, 1976 y Soave 1972). La fugacidad (f_{iw}) de los componentes gaseosos solubles en la fase acuosa se calcula utilizando la ley de Henry (Li y Nghiem, 1986), es decir:

$$f_{iw} = y_{iw} * H_i \quad \text{Ec. 4.5.2}$$

Donde

H_i : Es la constante de Henry del componente i.

y_{iw} : Es la fracción mol del componente i en fase acuosa.

La constante de Henry (H_i) es función de la presión, la temperatura y la salinidad. En versiones de GEM® anteriores a 2018.10, Winprop® calcula las constantes de Henry a una presión, temperatura y salinidad dadas, también estima el volumen molar del componente gaseoso en la solución acuosa a una temperatura determinada. Posteriormente, se utilizan las ecuaciones siguientes para calcular las constantes de Henry a otras presiones.

$$\ln H_i = \ln H_i^* + \frac{\bar{v}_i(p - p^*)}{RT} \quad \text{Ec. 4.5.3}$$

Donde

H_i : es la constante de Henry para el componente i a la presión p y temperatura T .

H_i^* : es la constante de Henry para el componente i a la presión p^* y temperatura T .

p : Presión.

p^* : Presión de referencia.

R : Constante universal de los gases.

T : Temperatura ($^{\circ}\text{K}$).

\bar{v}_i : Volumen molar parcial del componente i .

El enfoque anterior supone que la presión y la temperatura no cambian significativamente en todo el acuífero y que se podría usar un valor representativo de la temperatura y la salinidad para calcular la constante de Henry, pudiendo no ser aplicable en formaciones donde el espesor de la formación sea considerable y exista una diferencia de temperaturas entre la cima y la base, o para el caso en que el CO_2 se inyecta a una temperatura significativamente diferente a la del acuífero. También, la salinidad del acuífero puede cambiar debido a la inyección del agua.

En GEM[®] se han integrado modelos para corregir las constantes de Henry y considerar los fenómenos anteriores, dichas consideraciones son basadas en las publicaciones de Harvey (1996) donde propuso correlaciones para diferentes componentes gaseosos incluidos CO₂, N₂, H₂S y CH₄.

También, se han implementado modelos que consideran la salinidad en la fase acuosa y su influencia con la solubilidad. Dicho fenómeno se denomina salinizado (salting-out).

4.5.2 Correlaciones de las constantes de Henry.

La siguiente correlación fue presentada por Harvey (1996), la constante de Henry a la presión de saturación de H₂O y temperatura se estiman a partir de:

$$\ln H_i^S = \ln p_{H_2O}^S + A(T_{r,H_2O})^{-1} + B(1 - T_{r,H_2O})^{0.355}(T_{r,H_2O})^{-1} + C[\exp(1 - T_{r,H_2O})](T_{r,H_2O})^{-0.41} \quad \text{Ec. 4.5.4}$$

Donde:

H_i^S : Constante de Henry para el componente i a la presión de saturación del H₂O (MPa).

$p_{H_2O}^S$: Presión de saturación del H₂O en MPa a T(°K).

T_{r,H_2O} : $T/T_{c,H_2O}$ Temperatura reducida del H₂O.

T_{c,H_2O} : es la temperatura crítica del H₂O (°K).

Los coeficientes A, B, y C se presentan a continuación en la tabla 4.5.1:

Gas en solución	A	B	C
CO2	-9.4234	4.0087	10.3199
N2	-11.6184	4.9266	13.3445
H2S	-5.7131	5.3727	5.4227
CH4	-11.0094	4.8362	12.5220

Tabla 4.5.1 Parámetros de la correlación de las constantes de Henry

La presión de saturación para el agua, $p_{H_2O}^s$, a la temperatura (T) se estima a partir de la correlación de Saul y Wagner (1987). La constante de la ley de Henry a la presión (P) y temperatura (T) se da a partir de la siguiente ecuación:

$$\ln H_i = \ln H_i^s + \frac{1}{RT} \int_{p_{H_2O}^s}^P \bar{v}_i dP \quad \text{Ec. 4.5.5}$$

Donde \bar{v}_i es el volumen molar parcial del componente i en la fase acuosa evaluado a la temperatura (T), las siguientes correlaciones se usan para estimar \bar{v}_i .

Para el CO2 se utiliza una correlación desarrollada internamente que se ajusta a los datos experimentales de Duan y Sun (2003).

$$\bar{v}_{CO_2}(cm^3/mol) = -47.75418 + 4.336154 * 10^{-1}T - 5.945771 * 10^{-4}T^2 \quad \text{Ec. 4.5.6}$$

Donde T es la temperatura en °K.

Para el CH4 se utiliza la correlación de Rettich et. al (1981):

$$\bar{v}_{CH_4}(cm^3/mol) = \exp(3.541 + 1.23 * 10^{-3}\hat{T}) \quad Ec. 4.5.7$$

Donde \hat{T} es la temperatura en °C.

Para el N2 se utiliza la correlación propuesta por Perez y Heidemann (2006):

$$\bar{v}_{N_2}(cm^3/mol) = 15.732 + 6.60 * 10^{-2}T \quad Ec. 4.5.8$$

Para H2S se utiliza una correlación interna que ajusta con los datos de Duan (Duan et al, 2007):

$$\bar{v}_{H_2S}(cm^3/mol) = 160.5567 - 5.538776 * 10^{-1}T \quad Ec. 4.5.9$$

4.5.3 Efecto de la salinidad.

El efecto de la salinidad implementado en GEM[®], se define a partir de la constante de Henry en agua pura y la misma constante en salmuera (Cramer, 1982).

$$\log_{10} \left(\frac{H_{sal,i}}{H_i} \right) = k_{sal,i} * m_{sal} \quad Ec. 4.5.10$$

Donde:

$H_{sal,i}$: Constante de Henry del componente i en salmuera (solución salina).

H_i : Constante de Henry del componente i del agua pura.

$k_{sal,i}$: Coeficiente salino del componente i .

m_{sal} : Molaridad de la sal disuelta (mol/kg H₂O).

Bakker (2003), propone las siguientes correlaciones para los coeficientes de salinidad del CO₂ y el CH₄ usando datos de Cramer (1982):

$$k_{sal,CO_2} = 0.11572 - 6.0293 * 10^{-4} \hat{T} + 3.5817 * 10^{-6} \hat{T}^2 - 3.7772 * 10^{-9} \hat{T}^3 \quad \text{Ec. 4.5.11}$$

Donde \hat{T} es la temperatura en °C.

$$k_{sal,CH_4} = 3.38828 - 0.0318765 T + 1.22003 * 10^{-4} T^2 - 2.31891 * 10^{-7} T^3 + 2.22938 * 10^{-10} T^4 - 8.83764 * 10^{-14} T^5 \quad \text{Ec. 4.5.12}$$

Donde T es la temperatura en °K.

Perez y Heidemann (2006), proporcionaron la siguiente correlación para los coeficientes de salinidad para el N₂.

$$k_{sal,N_2} = 3.1150 - 0.01690 T + 2.4950 * 10^{-5} T^2 \quad \text{Ec. 4.5.13}$$

Suleimenov y Krupp (1994), proporcionaron la siguiente correlación para el coeficiente de salinidad del H₂S.

$$\begin{aligned}
k_{sal,H_2S} = & 8.37106265 * 10^{-2} - 5.135608863 * 10^{-4} T^2 \\
& + 6.387039005 * 10^{-6} T^2 - 2.217360319 \\
& * 10^{-8} T^3 - 5.069412169 * 10^{-11} T^4 \\
& - 2.827486651 * 10^{-13} T^5
\end{aligned}
\tag{Ec. 4.5.14}$$

4.5.4 Vaporización del agua.

La vaporización del agua puede ocurrir durante la inyección de gases, lo que afectaría la inyectividad del gas. Para modelar la vaporización del agua es necesario aplicar la ecuación de equilibrio termodinámica al componente H₂O.

$$g_{n_c} = f_{H_2O,g} - f_{H_2O,w} = 0 \tag{Ec. 4.5.15}$$

La fugacidad $f_{H_2O,g}$, se calcula a partir de una ecuación de estado de la misma forma que los otros componentes gaseosos. La fugacidad $f_{H_2O,w}$, se calcula utilizando la ecuación de Canajar y Manning (1967).

$$\frac{f_{H_2O}^s}{p_{H_2O}^s} = \begin{cases} 0.9958 + 9.68330 * 10^{-5} T' - 6.1750 * 10^{-7} T'^2 \\ \quad - 3.08333 * 10^{-10} T'^3, T' > 90 \text{ } ^\circ F \\ 1, \text{ de otra forma} \end{cases} \tag{Ec. 4.5.16}$$

Donde:

$f_{H_2O}^s$: Fugacidad del H₂O a la presión de saturación y la temperatura T' (°F).

$p_{H_2O}^s$: Presión de saturación del agua a la temperatura T' (°F).

T' : temperatura en °F correspondiente a T.

Cálculo de la presión de saturación del agua a la temperatura de yacimiento.

$$\ln\left(\frac{p_{H_2O}^s}{p_{c,H_2O}}\right) = \frac{T_{c,H_2O}}{T} (a_1\tau + a_2\tau^{1.5} + a_3\tau^3 + a_4\tau^{3.5} + a_5\tau^4 + a_6\tau^{7.5}) \quad \text{Ec. 4.5.17}$$

Donde:

p_{c,H_2O} : Presión crítica de agua ($22.064 \cdot 10^6$ Pa).

T_{c,H_2O} : Temperatura crítica de agua (647.14 °K).

$$\tau = 1 - \frac{T}{T_{c,H_2O}} \quad \text{Ec. 4.5.18}$$

A continuación, se presenta el valor de los coeficientes a_1 - a_6 .

a_1	-7.85823	a_4	22.6705
a_2	1.83991	a_5	-15.9393
a_3	-11.7811	a_6	1.77516

Tabla 4.5.1 Coeficientes para el cálculo de la presión de saturación.

El volumen molar a la temperatura (T) se calcula a partir del volumen específico establecido por la ecuación de Rowe y Chou (1979):

$$\hat{v}_{H_2O} = A(T) - \hat{p}B(T) - \hat{p}^2C(T) \quad \text{Ec. 4.5.19}$$

Donde:

\hat{v}_{H_2O} : Volumen específico del agua (cm³/g).

\hat{p} : Presión absoluta (kg/cm²).

Los parámetros $A(T)$, $B(T)$ y $C(T)$ se determinan a partir de las siguientes ecuaciones:

$$A(T) = 5.916365 - 0.01035794 T + 0.9270048 * 10^{-5} T^2 - \frac{1127.522}{T} + \frac{100674.1}{T^2} \quad \text{Ec. 4.5.20}$$

$$B(T) = 0.5204914 * 10^{-2} - 0.1048210 * 10^{-4} T + 0.8328532 * 10^{-8} T^2 - \frac{1.1702939}{T} + \frac{1022783}{T^2} \quad \text{Ec. 4.5.21}$$

$$C(T) = 0.118547 * 10^{-7} - 0.6599143 * 10^{-10} T \quad \text{Ec. 4.5.22}$$

El volumen molar del agua (m³/mol) se obtiene a partir de la siguiente ecuación:

$$v_{H_2O} = \hat{v}_{H_2O} * 10^{-6} * M_{H_2O} \quad \text{Ec. 4.5.23}$$

Donde $M_{H_2O} = 18.015$ es el peso molecular del agua.

Para calcular la fugacidad del agua pura a la presión (P) y temperatura (T) se presenta la siguiente ecuación:

$$f_{H_2O} = f_{H_2O}^s * \exp\left(\int_{p_{H_2O}^s}^p \frac{v_{H_2O}}{RT} dp\right) \quad \text{Ec. 4.5.24}$$

Donde $f_{H_2O}^S$ y v_{H_2O} se estiman a partir de las ecuaciones, Ec. 4.5.23 y Ec. 4.5.24.

Finalmente, la fugacidad del agua en la solución acuosa a la presión (P) y temperatura (T) se estima a partir de la ecuación:

$$f_{H_2O,w} = y_{H_2O,w} * f_{H_2O} \quad \text{Ec. 4.5.25}$$

Donde $y_{H_2O,w}$ es la fracción molar en fase acuosa.

La densidad del gas se calcula con la ecuación de estado de Peng-Robinson. La viscosidad del gas se estima a partir de la correlación de Jossi, Stiel y Thodos (Reid et al, 1977). La densidad y la viscosidad de la fase acuosa se calculan con las correlaciones de Rowe y Chou (1970) y Kestin et al (1981), respectivamente.

4.5.5 Estequiometría de reacción.

La estequiometría es el cálculo de las relaciones cuantitativas entre los reactivos y productos en el transcurso de una reacción química.

Las reacciones químicas ocurren entre componentes de la fase acuosa, minerales y componentes acuosos. R_{aq} es el número de reacciones entre componentes acuosos y R_{mn} el número de reacciones entre minerales y componentes acuosos. Los componentes en la fase acuosa comprenden componentes gaseosos solubles en fase acuosa (componentes n_c) y componentes que únicamente existen en fase acuosa (componentes n_a). n_m es el número de

componentes minerales, n_{aq} el número total de componentes en la fase acuosa ($n_{aq} = n_c + n_a$) y n_{ct} el número total de componentes ($n_{ct} = n_c + n_a + n_m$).

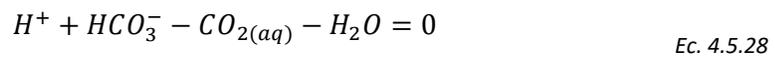
Las reacciones entre especies en fase acuosa tienen la siguiente estequiometría:

$$\sum_{i=1}^{n_{aq}} v_{ij} A_i = 0, \quad j = 1, \dots, R_{aq} \quad \text{Ec. 4.5.26}$$

Donde A_i es la i -ésima especie acuosa. La reacción química de disolución o precipitación de un mineral presenta la siguiente estequiometría:

$$\sum_{i=1}^{n_{ct}} v_{ij} A_i = 0, \quad j = 1, \dots, R_{mn} \quad \text{Ec. 4.5.27}$$

Un ejemplo de la reacción que representa la ecuación anterior (Ec. 4.5.27), es la disociación del CO_2 :



También es posible representar la disociación de la calcita (CaCO_3):



Las reacciones químicas de la ecuación (Ec. 6.61) son reacciones homogéneas que involucran componentes en la fase acuosa, no involucra ningún mineral y por lo tanto, la suma

involucra solo reacciones n_{aq} . Las reacciones químicas de la ecuación (Segunda ecuación) son reacciones heterogéneas que involucran especies minerales y especies acuosas. Normalmente, un mineral un mineral reacciona solo con especies acuosas y no con otros minerales. Por lo tanto, los coeficientes estequiométricos asociados a las especies minerales de (Ec. 6.61) son todos igual a cero excepto el que corresponde al mineral que reacciona. Todas las reacciones minerales se escriben como reacciones de disolución con el coeficiente estequiométrico para el mineral que reacciona (igual a -1). No existe pérdida de generalidad al adoptar esta convención, ya que la precipitación también se puede modelar como se analiza más adelante.

Las reacciones entre los componentes en la fase acuosa son rápidos en relación con las reacciones de disolución/precipitación de minerales. Por lo tanto, las reacciones intra-acuosas se representan como reacciones de equilibrio químico, mientras que las disoluciones/precipitaciones minerales se representan como reacciones dependientes de la velocidad.

4.5.6 Equilibrio químico.

Las reacciones de equilibrio químico (Ec. .658), se modelan con constantes de equilibrio químico (Bethke, 1996). Las ecuaciones que gobiernan las reacciones de equilibrio químico son:

$$Q_j - K_{eq,j} = 0, \quad j = 1, \dots, R_{aq} \quad \text{Ec. 4.5.30}$$

Con:

$$Q_j = \prod_{i=1}^{n_{aq}} a_i^{v_{ij}} \quad \text{Ec. 4.5.31}$$

Donde

$K_{eq,j}$: Constante de equilibrio químico de la reacción acuosa j (adimensional).

a_i : Actividad del componente i (adimensional).

v_{ij} : son los coeficientes estequiométricos (adimensional).

Q_j : es el producto de la actividad (adimensional).

Kharaka et al (1989) y Delany y Lundeen (1990) presentan tablas de valores de $K_{eq,j}$ en función de la temperatura para muchas reacciones acuosas.

La actividad a_i está relacionada con la molaridad de m_i (moles por kg de H₂O) de la siguiente forma:

$$a_i = \gamma_i * m_i, \quad i = 1, \dots, n_{aq} \quad \text{Ec. 4.5.32}$$

Donde:

γ_i : Coeficiente de actividad (Para una solución ideal $\gamma_i = 1$ y la actividad desigual a la molaridad).

Para la mayoría de los casos, la solución es no ideal y el modelo preferido para calcular los coeficientes de actividad del modelo de B-dot (Bethke, 1996):

$$\log \gamma_i = -\frac{A_\gamma z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \hat{a}_i B_\gamma \sqrt{I}} + \hat{B}I \quad \text{Ec. 4.5.33}$$

Donde:

A_γ , B_γ y \hat{B} son constantes dependientes de la temperatura, también son conocidos como parámetros Debye Hückel.

\hat{a}_i : Es el parámetro del tamaño del ion.

I : Es la fuerza iónica que se establece a continuación:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{n_{aq}} m_k z_k^2 \quad \text{Ec. 4.5.34}$$

Donde:

z_k : es la carga del k-ésimo ion.

Se puede suponer que la actividad del $\text{CO}_{2(aq)}$ y del H_2O son iguales a 1 sin introducir errores significativos.

4.5.7 Reacciones de equilibrio químico con factor de amortiguamiento.

En GEM® cuando se adicionan las siguientes palabras clave *CRDAMP-ALL y *CRDAMP en el archivo de simulación, los términos de las reacciones químicas se calculan de la siguiente forma:

$$\sigma_{chem,i} = \sum_j v_{ij} \sigma_j \quad \text{Ec. 4.5.35}$$

Donde

i : Índice del componente.

j : Índice de la reacción.

v : Estequiometria.

σ : Término fuente/sumidero de la reacción.

Para una reacción en particular el término de la reacción se calcula como:

$$\sigma_j = m_{H_2O} k_j \left(1 - \frac{Q_j}{K_{eq,j}} \right) \quad \text{Ec. 4.5.36}$$

Donde:

σ_j : Es el término de la reacción (gmol/día).

m_{H_2O} : Es la masa del agua (Kg).

k_j : Es el factor de amortiguamiento (mol/día).

Los términos de la reacción calculados (Ec 6.71), se agregan a la ecuación de balance de materia de los componentes.

La palabra clave *CRDAMP-ALL se usa para establecer el factor de amortiguamiento para todas las reacciones químicas, mientras que la palabra clave *CRDAMP se usa para establecer el factor de amortiguamiento para las reacciones químicas individuales, de ser necesario.

La palabra clave que involucra la reacción de equilibrio mineral *REACTION-EQUIL-MNR también considera el uso de las ecuaciones (Ec. 4.5.35 y Ec. 4.5.36).

4.5.8 Reacciones de disolución y precipitación de minerales.

La ley de velocidad para las reacciones de disolución y precipitación de minerales de la ecuación (Ec. 6.62) es (Bethke, 1996):

$$r_j = \hat{A}_j k_j \left(1 - \frac{Q_j}{K_{eq,j}} \right), \quad j = 1, \dots, R_{mn} \quad \text{Ec. 4.5.37}$$

Donde:

r_j : Es la velocidad de disolución del mineral (mol/s).

\hat{A}_j : Es el área de superficie reactiva del mineral j (cm²).

k_j : Es la constante de velocidad de reacción del mineral, (mol/cm²s).

$K_{eq,j}$: Es la constante de equilibrio químico para la reacción mineral j .

Q_j : Es el coeficiente de actividad de la reacción mineral j , (adimensional, Ec. 6.67).

El coeficiente de actividad Q_j es análogo al producto de actividad para reacciones de equilibrio químico acuoso (Ec. 4.5.38).

$$Q_j = \prod_{i=1}^{n_{aq}} a_i^{v_{ij}} \quad \text{Ec. 4.5.38}$$

El producto no involucra las actividades de los minerales ya que son iguales a la unidad. Las constantes de equilibrio químico $K_{eq,j}$ para muchos minerales también está disponible en la literatura, (Kharaka et al, 1989 y Delany y Lundeen, 1990). La relación $Q_j/K_{eq,j}$ se denomina índice de saturación de la reacción, si $Q_j/K_{eq,j} > 1$ ocurre precipitación de mineral y si $Q_j/K_{eq,j} < 1$ ocurre disolución de mineral. La convención adoptada es que la velocidad r_j es negativa para disoluciones y positiva para precipitación. Si $Q_j/K_{eq,j} = 1$ la velocidad $r_j = 0$.

La velocidad de disolución/precipitación de la ecuación (ec 6.73) se aplica al mineral. La tasa de formación consumo de diferentes especies acuosas se obtiene multiplicando r_j por el respectivo coeficiente estequiométrico.

$$r_{ij} = v_{ij} * r_j \quad \text{Ec. 4.5.39}$$

Donde:

r_{ij} : Velocidad de disolución/precipitación (mol/s).

ν_{ij} : Coeficiente estequiométrico (adimensional).

La constante de velocidad de reacción (k_j) normalmente se reporta en la literatura a una temperatura de referencia T_0 (usualmente 298.5 °K o 25 °C). La siguiente ecuación se utiliza para calcular la constante de velocidad a una temperatura T:

$$k_j = k_{0j} \exp \left[-\frac{E_{aj}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad \text{Ec. 4.5.40}$$

Donde:

E_{aj} : Es la energía de activación de la reacción j , (J/mol).

k_{0j} : Es la constante de velocidad de reacción, para la reacción j a T_0 , (mol/(m²s)).

El área de superficie reactiva \hat{A}_j , es otro parámetro importante en el cálculo de las velocidades. La siguiente ecuación se usa para calcular el área de superficie reactiva con cambio en los moles de minerales a través de la disolución o precipitación:

$$\hat{A}_j = \hat{A}_j^0 * \frac{N_j}{N_j^0} \quad \text{Ec. 4.5.41}$$

Donde:

\hat{A}_j^0 : Área de superficie reactiva al tiempo cero, (cm²).

N_j : Número de moles del mineral j por unidad de bloque de la celda al tiempo actual (mol).

N_j^0 : Número de moles del mineral j por unidad de bloque de la celda al tiempo cero (mol).

Debido a que la disolución y/o precipitación mineral cambian el volumen poroso, es necesario estimar dicho cambio a partir de la siguiente ecuación:

$$\hat{\phi}^* \equiv \phi^* - \sum_{j=1}^{n_m} \left(\frac{N_j}{\rho_j} - \frac{N_j^0}{\rho_j} \right) \quad \text{Ec. 4.5.42}$$

$$\phi = \hat{\phi}^* [1 + c_\phi (p - p^*)] \quad \text{Ec. 4.5.43}$$

Donde:

ϕ : Es la porosidad (fracción).

ϕ^* : Porosidad de referencia sin precipitación/disolución mineral (fracción).

$\hat{\phi}^*$: Porosidad de referencia incluida la precipitación/disolución (fracción).

N_j : Moles totales del mineral j por volumen de roca al tiempo actual (mol).

N_j^0 : Moles totales del mineral j por volumen de roca al tiempo cero (mol).

ρ_j : Densidad molar del mineral (ft³/mol).

c_ϕ : Compresibilidad de la roca (1/PSI).

p^* : Presión de referencia (PSI).

La permeabilidad absoluta también cambia con la disolución/precipitación mineral, por lo que se utiliza la ecuación de Kozeny-Carman:

$$\frac{k}{k^0} = \left(\frac{\phi}{\phi^0}\right)^3 * \left(\frac{1 - \phi^0}{1 - \phi}\right)^2 \quad \text{Ec. 4.5.44}$$

Donde:

k^0 : Permeabilidad inicial (md).

ϕ^0 : Porosidad inicial (fracción).

Cabe mencionar que la correlación de Kozeny-Carman es una representación escalar de la permeabilidad, sin embargo, la permeabilidad es un tensor, es decir que varía dependiendo de la dirección de flujo. Internamente, el simulador utiliza la ecuación de Kozeny-Carman para estimar la nueva permeabilidad de las 3 direcciones principales (k_x , k_y , k_z).

4.5.9 Reacciones de Arrhenius.

GEM® permite el uso de velocidades de reacción tipo Arrhenius. La tasa de concentración (molaridad) A continuación se presenta la ecuación de Arrhenius, para una reacción (con no. de reactivos):

$$r = F * \exp \left[-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right) \right] \prod_{i=1}^{\text{no.de reatantes}} c_i^{a_i} \quad \text{Ec. 4.5.45}$$

E_a : Energía de activación (J/mol).

R : Constante universal de los gases (8,314 J/mol^oK).

c_i : Concentración de los reactivos (mol/kg H2O).

a_i : Orden de las reacciones de los reactivos.

F : Factor de frecuencia (1/seg mol^{a-1}); donde a es el orden general de la reacción dado por:

T : Temperatura (°K)

$$\text{reaccion} = \sum_i^{\text{no.de reactivos}} a_i \quad \text{Ec. 4.5.46}$$

4.5.10 Componentes de la ecuación de balance de materia:

La ley de Darcy gobierna el flujo de fluidos en medios porosos (yacimientos), al mismo tiempo, la dispersión y difusión de componentes en la fase acuosa también contribuyen al movimiento de componentes en la fase acuosa. Sea n_{ct} el número total de especies y los componentes están ordenados de la siguiente manera: n_c componentes gaseosos, n_a componentes acuosos y n_m componentes minerales. Las ecuaciones de conservación para las diferentes especies son:

$$\begin{aligned} \psi_i &\equiv \Delta T_g^u y_{ig}^u (\Delta p^{n+1} + \Delta P_{cwg}^u - \tilde{\rho}_g^u g \Delta d) + \Delta T_w^u y_{iw}^u (\Delta p^{n+1} - \tilde{\rho}_w^u g \Delta d) \\ &\quad + \sum_{q=g,w} \Delta D_{iq}^u \Delta y_{iq}^u + V \sigma_{i,aq}^{n+1} + q_i^{n+1} - \frac{V}{\Delta t} (N_i^{n+1} - N_i^n) \\ &= 0, \quad i = 1, \dots, n_c \end{aligned} \quad \text{Ec. 4.5.47}$$

$$\begin{aligned} \psi_j &\equiv \Delta T_w^u y_{jw}^u (\Delta p^{n+1} - \tilde{\rho}_w^u g \Delta d) + \Delta D_{iw}^u \Delta y_{iw}^u + V \sigma_{j,aq}^{n+1} + V \sigma_{j,mn}^{n+1} + q_j^{n+1} \\ &\quad - \frac{V}{\Delta t} (N_{ja}^{n+1} - N_{ja}^n) = 0, \quad j = n_c + 1, \dots, n_c + n_a \end{aligned} \quad \text{Ec. 4.5.48}$$

$$\psi_k \equiv V \sigma_{k,mn}^{n+1} - \frac{V}{\Delta t} (N_k^{n+1} - N_k^n) = 0, \quad k = n_c + n_a + 1, \dots, n_{ct} \quad \text{Ec. 4.5.49}$$

Donde:

Δ : Operador de diferencias.

ψ_i : Ecuación constitutiva.

T_q^u : Transmisibilidad molar de la fase q ($q= w,g$).

y_{iq}^u : Fracción molar del componente i en la fase q ($q= w,g$).

p : Presión (kPa).

P_{cwg}^u : Presión capilar gas-agua.

d : Profundidad (m).

g : Aceleración gravitacional (m/s²).

$\tilde{\rho}_g^u$: Densidad másica (kg/m³).

D_{iq}^u : Coeficiente de dispersión en la fase q ($q= w,g$) (cm²/s).

V : Volumen de bloque (m³).

σ : Velocidad de reacción (mol/s).

q_i^{n+1} : Gasto de inyección/producción del componente i (mol/s).

t : Tiempo (s).

N_i^{n+1} : Moles del componente i (mol).

n_c : Número de componentes primarios.

n_a : Número de componentes acuosos.

n_{ct} : Número total de componentes.

En las ecuaciones anteriores el superíndice n , denota el nivel de tiempo anterior y $n+1$ el nuevo nivel de tiempo. Las ecuaciones 4.5.47 y 4.5.48 se discretizan de forma implícita adaptativa (Nghiem y Rozon, 1988 y 1989, y Collins et al, 1992). El superíndice $u=n$ para bloques explícitos y $n+1$ para bloques implícitos. Los términos $V\sigma_{i,aq}$ y $V\sigma_{i,mn}$ en las ecuaciones (ecs. 4.5.47 y 4.5.48), corresponden respectivamente a las velocidades de reacción intra-acuosas y las velocidades de disolución/precipitación de minerales. $\sigma_{i,mn}$ esta relacionado con las velocidades de la ecuación (ec. 4.5.49) de la siguiente forma:

$$V\sigma_{i,mn} = VS_w \sum_{\beta=1}^{R_{mn}} r_{i\beta} = VS_w \sum_{\beta=1}^{R_{mn}} \nu_{i\beta} r_{\beta} \quad \text{Ec. 4.5.50}$$

Donde:

r_{β} : Velocidad de reacción por unidad de volumen aparente de roca cuando $S_w=100\%$, cuando una fracción del volumen poroso es ocupado por gas se requiere multiplicar por el factor VS_w .

$V\sigma_{i,aq}$: Corresponden a las velocidades de las reacciones de equilibrio químico, no existen formas precisas para estimar dichas velocidades, pero es posible eliminarlas como se describe en la siguiente sección.

4.5.11 Eliminación de las velocidades de equilibrio químico.

El enfoque descrito es similar a lo descrito en Lichtner, 1985, Lichtner, 1988 y Sevougian et al, 1992. Considerando las reacciones de equilibrio químico en las ecuaciones de la fase acuosa (ec. 6.66), donde $n_{aq} = n_c + n_a$, es el número total de componentes en fase acuosa (solutos gaseosos y componentes acuosos). Se puede demostrar que para reacciones químicas independientes de R_{aq} que involucra componentes de n_{aq} ($n_{aq} > R_{aq}$), se puede definir una matriz estequiométrica (V_c) canónica de dimensiones $n_{aq} \times R_{aq}$ de la siguiente forma:

$$V_c = \begin{bmatrix} v_{11} & v_{12} & \cdots & v_{1R_{aq}} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ v_{n_{cp}1} & v_{n_{cp}2} & \cdots & v_{n_{cp}R_{aq}} \\ 1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 1 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \text{Ec. 4.5.51}$$

La columna j ($j = 1, \dots, R_{aq}$) de V_c corresponde a la estequiometria de la reacción j , por ejemplo:

$$\sum_{i=1}^{n_c} v_{ij} A_i + A_{n_c+j} = 0 \quad \text{Ec. 4.5.52}$$

Las ecuaciones (Ec. 4.5.51 y Ec. 4.5.52), muestran que cada componente n_{cp} correspondientes a la primera fila de n_{cp} puede participar en más de una de las reacciones químicas independientes de la ecuación (ec. 4.5.49). Cada uno de los componentes correspondientes a las últimas filas de $R_{aq} = n_{aq} - n_{cp}$ participa solo en una reacción química

independiente. Donde los primeros componentes n_{cp} se denominan componentes primarios y los últimos componentes R_{aq} se denominan componentes secundarios. Los componentes gaseosos son siempre componentes secundarios.

La matriz estequiométrica canónica de la ecuación 4.5.51, se puede dividir de la siguiente forma:

$$V_c = \begin{bmatrix} (\tilde{V})_{n_{cp} \times R_{aq}} \\ I_{R_{aq}} \end{bmatrix} \quad \text{Ec. 4.5.53}$$

Donde:

$I_{R_{aq}}$: Es la matriz identidad de dimensiones $R_{aq} \times R_{aq}$

Para las reacciones de equilibrio químico R_{aq} , las velocidades directas son iguales que las velocidades inversas. Existe una matriz de equilibrio-velocidad-eliminación (ERA, por sus siglas en inglés, Sevougian et al, 1992) E de dimensiones $n_c \times n_{aq}$ tal que la sub-matriz izquierda $n_c \times n_c$ de E no es singular:

$$EV_c = 0_{n_{cp} \times R_{aq}} \quad \text{Ec. 4.5.54}$$

Es posible ver de la siguiente forma:

$$E = \left[I_{n_{cp}} (-\tilde{V})_{n_{cp} \times R_{aq}} \right] \quad \text{Ec. 4.5.55}$$

Satisface la ecuación (ec. 4.5.54) y no es singular. En términos simples, existen combinaciones lineales independientes de las concentraciones de los componentes que tienen velocidades de reacción netas de cero debido a las reacciones de equilibrio químico. Esta propiedad se puede utilizar para reducir el número de ecuaciones del balance de materia.

Sea el vector $\vec{\psi}_i$ de ecuaciones de balance de materia para las especies gaseosas y acuosas, (Ec. 4.5.51 y Ec. 4.5.52). Usando la ecuación 6.91, se puede demostrar que el producto $E\vec{\psi}_i$ da combinaciones de ecuaciones de balance de materia de componentes que no tienen términos con velocidades de reacción de equilibrio químico explícitas $\sigma_{j,aq}$. La aplicación de la matriz ERA reduce el número de ecuaciones de flujo de n_{aq} a $n_{aq} - R_{aq}$.

Es importante eliminar las reacciones de equilibrio químico ya que reduce el número de ecuaciones de flujo. Si estas reacciones de equilibrio químico no se eliminan (es decir se modelan), con velocidades de reacción química rápidas, las ecuaciones son más difíciles de resolver, (Litchner, 1991, Litchner, 1992 y Litchner, 1993). La aplicación de ERA reduce la rigidez de las ecuaciones y por lo tanto, facilita la obtención de la solución.

En GEM® la palabra clave *MINERAL-ERA *ON (predeterminada) crea una matriz ERA que también incluye las reacciones minerales. Considere una matriz estequiométrica que incluya tanto el equilibrio químico como la velocidad de las reacciones. El índice de la matriz

estequiométrica es de 1 a $(R_{aq} + R_{mnr}) = R_{reac}$ donde R_{mnr} es el número de reacciones minerales. El índice j de la matriz estequiométrica es de 1 a $(n_{aq} + n_{mnr}) = n_t$. El procedimiento descrito anteriormente se desarrolla con el fin de crear una nueva matriz (ERA). Sin embargo, el tamaño de la matriz ERA es de $(n_t - R_{reac}) \times n_t$. Esta nueva matriz (ERA) se multiplica con el error de balance de materia para que los términos de reacción se cancelen entre sí.

4.5.12 Método de solución.

En esta sección se describe el método utilizado para resolver las ecuaciones. El método se basa en la solución simultánea de todas las ecuaciones utilizando el método de Newton-Raphson. En el modelado composicional, normalmente se tiene una ecuación de restricción de volumen, que normalmente forma parte del sistema de ecuaciones.

$$\psi_p \equiv \sum_q \left(\frac{N_q^{n+1}}{\rho_q^{n+1}} \right) - \phi^{n+1} = 0, \quad q = g, w \quad \text{Ec. 4.5.56}$$

La ecuación anterior iguala la suma de los volúmenes de fases por unidad de volumen del yacimiento a los volúmenes de poro. Sea el vector de las ecuaciones de balance de materia $\vec{\psi}$ para todos los componentes gaseosos y acuosos (Ec. 4.5.51 y Ec. 4.5.52), sea $\vec{\psi} = E\vec{\psi}$ el conjunto reducido n_{cp} de ecuaciones de balance de materia del "componente primario" ($n_{cp} = n_{aq} - R_{aq}$ con $n_{aq} = n_c + n_a$).

Las siguientes ecuaciones se toman como primarias:

- La ecuación de restricción de volumen (Ec. 4.5.56).
- La ecuación de materiales de componentes acuosos reducidos ($>n_{cp}$) $\vec{\psi}$.
- La ecuación de equilibrio de fases, n_c (Ec. 4.5.1).
- La ecuación de equilibrio químico R_{aq} . (Ec. 4.5.30).
- La ecuación de balance de minerales n_m . (Ec. 6.49).

En total existen $(1+n_{cp}+n_c+R_{aq}+n_m)$ ecuaciones, el primer parámetro desconocido es la presión.

- Los números molares sumados de los componentes primarios gaseosos en la fase gaseosa y acuosa ($N_i, i=1, \dots, n_c$).
- Los números molares de los componentes acuosos (excluyendo los componentes gaseosos que son solubles en la fase acuosa; $N_j, j=n_c+1, \dots, n_c+n_a$).
- El número de moles de los minerales ($N_k, k=n_c+n_a+1, \dots, n_{ct}$).
- Los números molares acuosos de los componentes gaseosos solubles en la fase acuosa ($N_{i,w}, i=1, \dots, n_c$).

Sea $\vec{\psi}$ el vector que comprende todas las ecuaciones para todos los bloques de la malla y $\vec{\xi}$ el vector de todas las variables primarias. Las ecuaciones de restricción del pozo y las presiones de fondo de pozo que fluyen, también se incluyen en ψ y $\vec{\xi}$ después de todas las variables de yacimiento, donde todo el sistema es resuelto con el método de Newton-Raphson, es decir:

$$\vec{\xi}^{(k+1)} = \vec{\xi}^{(k)} - \left[\left(\frac{\partial \vec{\psi}}{\partial \vec{\xi}} \right)^{(k)} \right]^{-1} \vec{\psi}^{(k)} \quad \text{Ec. 4.5.57}$$

Donde:

$\left(\frac{\partial \vec{\psi}}{\partial \vec{\xi}} \right)$: Matriz Jacobiana

(k) : Nivel de iteración.

La matriz jacobiana de la ec. 6.94 es una matriz dispersa que es resuelta mediante la factorización LU incompleta (ILU), seguida del método iterativo GMRES. Como la ecuación de equilibrio de fases (ec. 6.36), la ecuación de equilibrio químico (ec. 6.66) y la ecuación de balance de materia mineral (ec. 6.86), no involucran variables de bloques adyacentes, se eliminan en un paso de preprocesamiento antes de aplicar la factorización (ILU) (Nghiem y Rozon, 1988 y 1989).

El método de solución anterior permite la convergencia simultánea de las ecuaciones de flujo, las ecuaciones de equilibrio de fases, las ecuaciones de equilibrio químico, las velocidades de precipitación y disolución mineral. Es el enfoque más robusto para resolver estos sistemas de ecuaciones no lineales fuertemente acoplados.

5 Modelado numérico de la inyección de CO2 en acuíferos salinos

5.1 Información requerida

Los datos que se utilizaron para modelar los efectos de almacenamiento de CO2 son tomados a partir del artículo SPE-89474.

En la siguiente tabla se presenta la información de yacimiento requerida para ingresar al modelo de simulación, representando un acuífero salino localizado en una formación de arenas con una buena permeabilidad:

Propiedades de yacimiento y malla	Valor	Unidades
Malla de simulación	100 x 1 x 20	
Dimensiones de cada bloque	Dx =10, Dy = 10 Dz = 5	[m]
Permeabilidad Horizontal	100	[md]
Permeabilidad Vertical	100	[md]
Porosidad	0.18	[fracción]
Profundidad de la cima del yacimiento	1200	[m]
Temperatura de yacimiento	50	[°C]
Presión de referencia	11,800 (a 1200 [m])	[kPa]
Cima del acuífero salino	1200	[m]
Contacto gas – agua	1150	[m]
Coefficiente de dispersión del CO2 en fase acuosa	2 x 10-5	[m2/s]
Compresibilidad de la formación	5.8 x 10-7 (a 11,800 [kPa])	[1/kPa]

Tabla 5.1.1 Propiedades del Yacimiento.

Para inicializar el modelo se toma el contacto gas – agua a 1150 [m] de profundidad y una cima del acuífero de 1200 [m], de esta forma, los resultados de la inicialización del modelo consideraran una saturación inicial de agua del 100% en el tiempo cero en toda la malla.

Con el objetivo de considerar la fase gaseosa dentro del simulador, la cual será útil a la hora de inyectar CO2 dentro del acuífero salino, se introduce la siguiente composición fluidos en el yacimiento (tabla5.1.2):

Componente	Valor	Unidad
Metano (CH4)	0.999	[fracción mol]
Dióxido de Carbono (CO2)	0.001	[fracción mol]

Tabla 5.1.2 Propiedades PVT del CH4 y del CO2.

Sistema Roca Fluido, nótese que se introducen permeabilidades relativas agua-aceite, debido a la fracción de metano que se introduce en la composición, siendo requisito del simulador introducir dichos datos de permeabilidades relativas, sin embargo, dentro del acuífero jamás existirán las condiciones de presión, temperatura y composición que requieran su uso.

Sw	Krw	Krow	Sg	Krg	Krog
0.2	0	1	0.0006	0	1
0.2899	0.0022	0.6769	0.05	0	0.88
0.3778	0.018	0.4153	0.0889	0.001	0.7023
0.4667	0.0607	0.2178	0.1778	0.01	0.4705
0.5556	0.1438	0.0835	0.2667	0.03	0.2963
0.6444	0.2809	0.0123	0.3556	0.05	0.1715
0.7	0.4089	0	0.4444	0.1	0.0878
0.7333	0.4855	0	0.5333	0.2	0.037
0.8222	0.7709	0	0.6222	0.35	0.011
0.9111	0.95	0	0.65	0.39	0
1	0.9999	0	0.7111	0.56	0
			0.8	0.9999	0

Tabla 5.1.3 Permeabilidades relativas Agua-Petróleo y Líquido-Gas.

El pozo inyector estará localizado en el bloque [1, 1, 5] con un gasto de inyección de 1E5 m³/día y una presión máxima de operación de 44,500 [kPa], se consideran dos años de inyección de CO2 iniciando el 01/01/2000.

5.2 Modelo base con entrapamiento estructural

Para el modelo con entrapamiento estructural se ingresaron los datos presentados en el subtema anterior, el modelo estático es mostrado en la figura 5.2.1. La cima del yacimiento se localiza a 1200 [m] de profundidad (primer fila de bloques de color azul), cada bloque del

yacimiento tiene una profundidad de 5 [m], y la profundidad final es de 1300 [m] (representado por la última fila de bloques de color rojo)

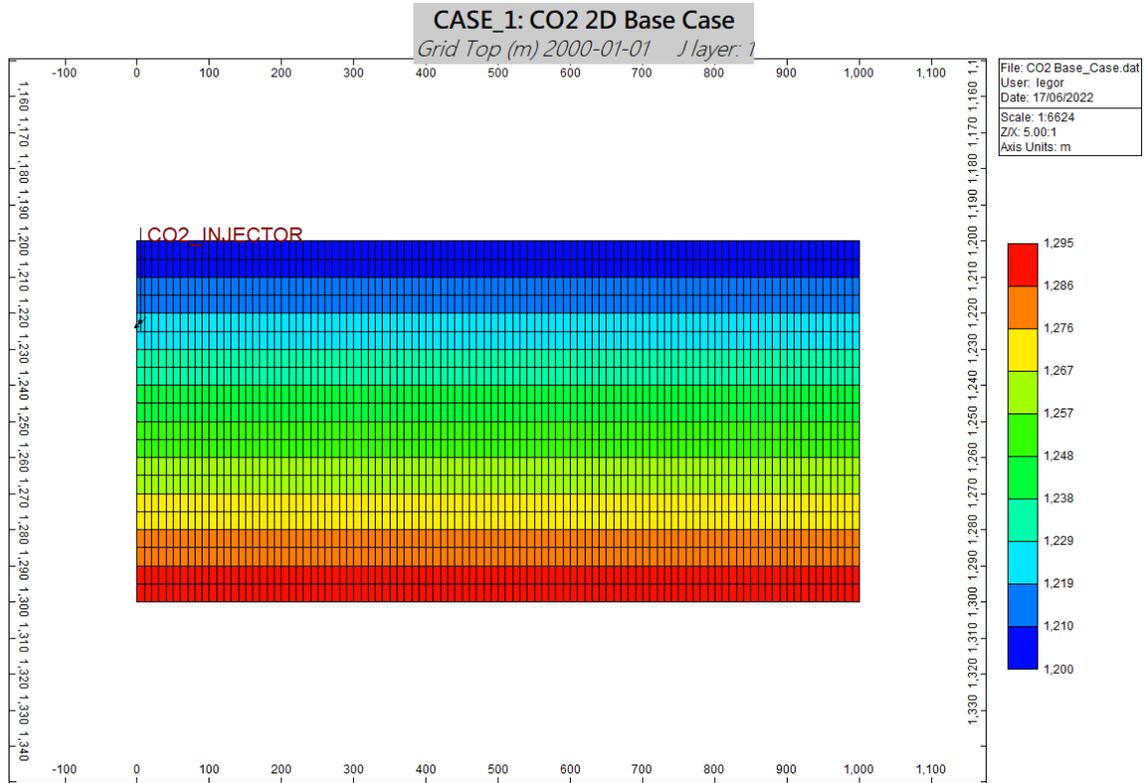
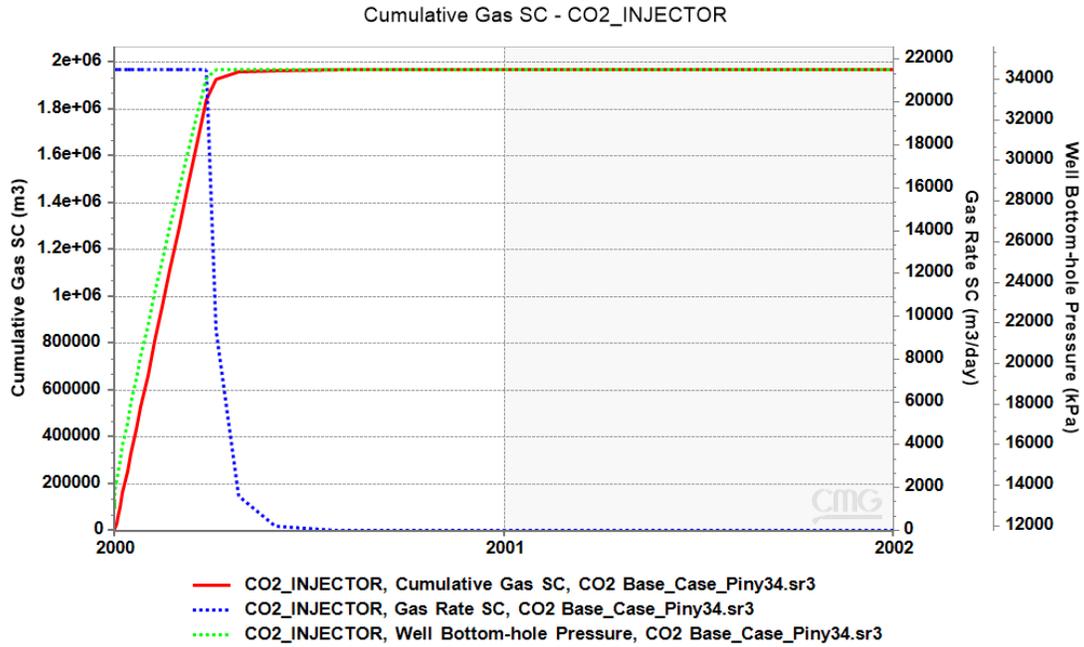


Figura. 5.2.1 Malla de simulación 100x1x20.

A continuación, se presentan los resultados:

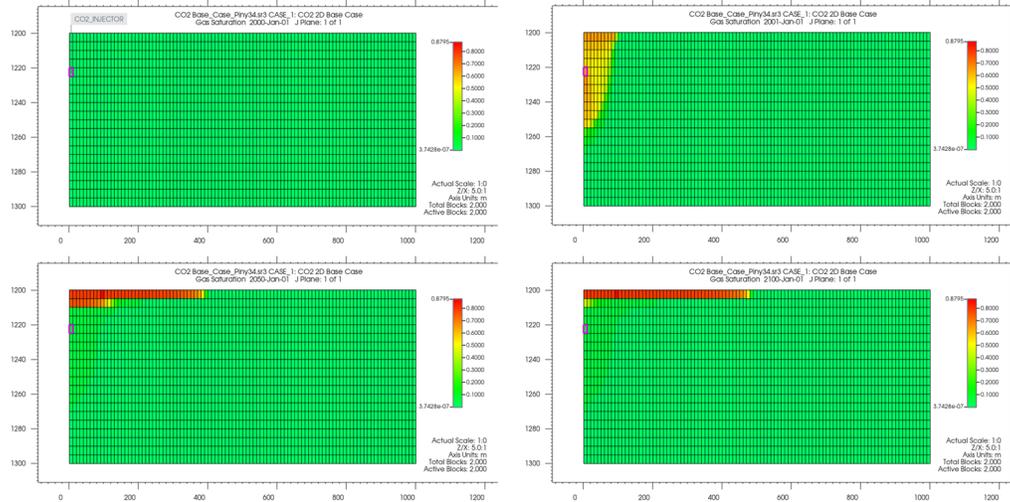
En el gráfico (gráfica 5.2.1) se observa el comportamiento de la inyección de CO₂, el volumen de CO₂ acumulado y la presión de inyección en el fondo del pozo, durante el periodo de inyección de CO₂ (2000 – 2002).



Gráfica 5.2.1 Acumulado de gas, Gasto de gas y Presión en el fondo del Pozo v.s. Tiempo.

En el gráfico se observa que el gasto de inyección de CO2 disminuye drásticamente después 85 días esto debido a que la presión de inyección tiende a igualarse con la presión de yacimiento en ese periodo, lo que ocasiona que posteriormente se cierre el pozo. En dicho periodo se logra inyectar un volumen acumulado de 1.9 millones de metros cúbicos.

A continuación, se presenta la saturación de gas para el plano j para los periodos 2000, 2001, 2050 y 2100, (gráfica 5.2.2). Se observa la segregación del gas formando una capa en la parte superior para el 2100, cabe mencionar que para este caso no se logra capturar el entrapamiento de gas. Debido a lo anterior es necesario investigar la integridad de la roca sello (realizado más adelante).

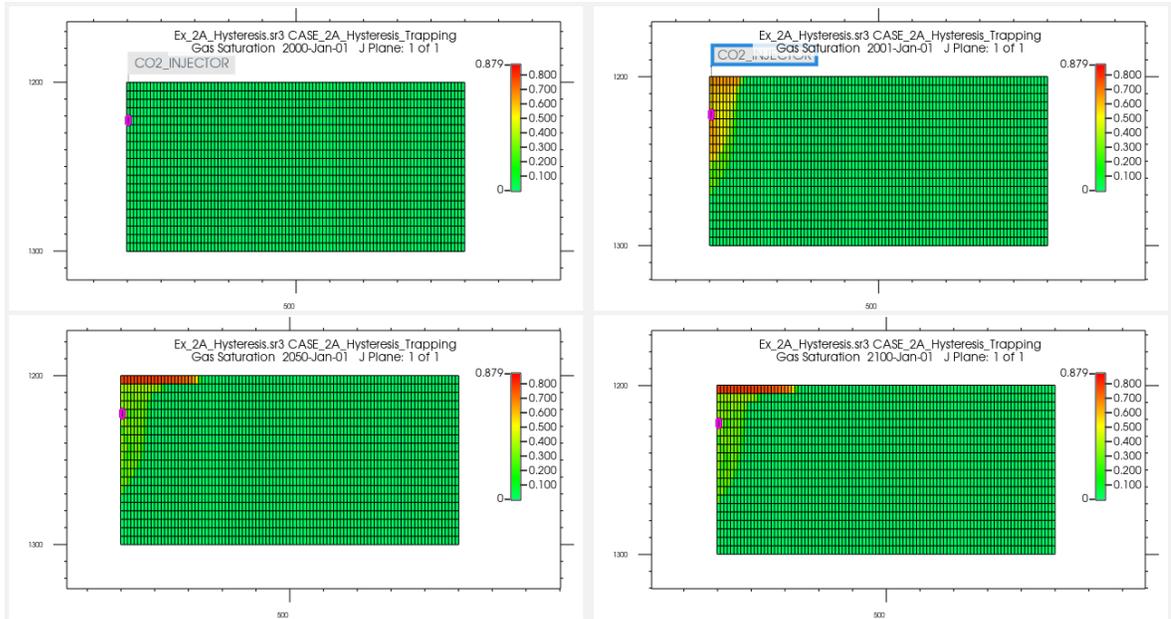


Gráfica 5.2.2 Saturación de gas en el plano "J" para los años 2000, 2001, 2050 y 2100.

5.3 Efecto de atrapamiento por histéresis

A continuación, se genera un caso considerando el efecto del atrapamiento de gas, para ello, es necesario agregar las palabras clave *HYSKRG *LAND 0.4, donde el valor define la máxima saturación de gas atrapado.

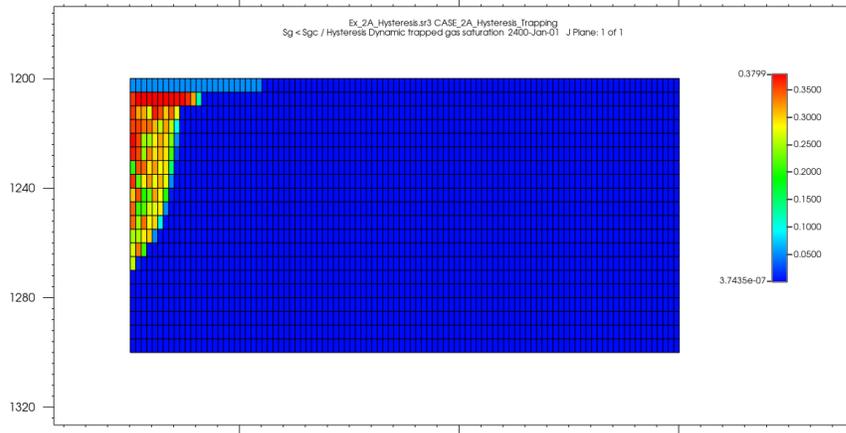
Al no existir un cambio adicional en el modelo, las condiciones de CO2 inyectado, volumen acumulado de CO2 y presión de inyección en el fondo de pozo, no varían si se compara con el caso anterior. A continuación, se muestran los resultados de saturación de gas en los años 2000, 2001, 2050 y 2100 (gráfica 5.3.1):



Gráfica 5.3.1 Saturación de gas para los años 2000, 2001, 2050 y 2100.

Se observa que el gas mantiene una saturación residual en las zonas donde llegó a desplazarse (zonas de color amarillo) para los años 2001, 2050 y 2100, debido a dicho efecto el casquete de gas se ve disminuido en volumen en el año 2100 comparado con el caso anterior.

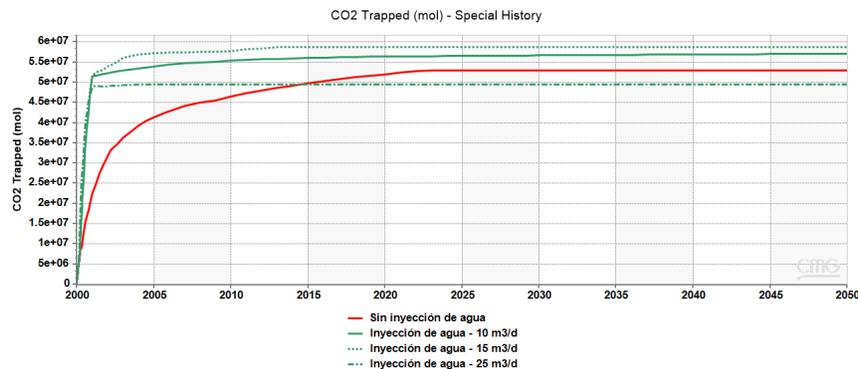
En la siguiente gráfica (5.3.2), se observan las zonas donde la saturación de gas que llegó a ser menor que la saturación de gas crítica para el año 2400, es decir se muestran las zonas donde el gas se mantiene atrapado.



Gráfica 5.3.2 $S_g < S_{gc}$ - Saturación de gas atrapado, para el año 2400.

Adicionalmente, deseamos evaluar un proceso de inyección WAG (inyección de agua alternado con inyección de CO_2 durante un periodo de un año), donde el objetivo es capturar de una mejor forma el fenómeno de histéresis. Se evaluará para tres gastos de inyección de agua (10, 15 y 25 m^3/d), el pozo inyector de agua se localizará por debajo del pozo inyector de CO_2 en las celdas [1,1,5 – 1,1,8].

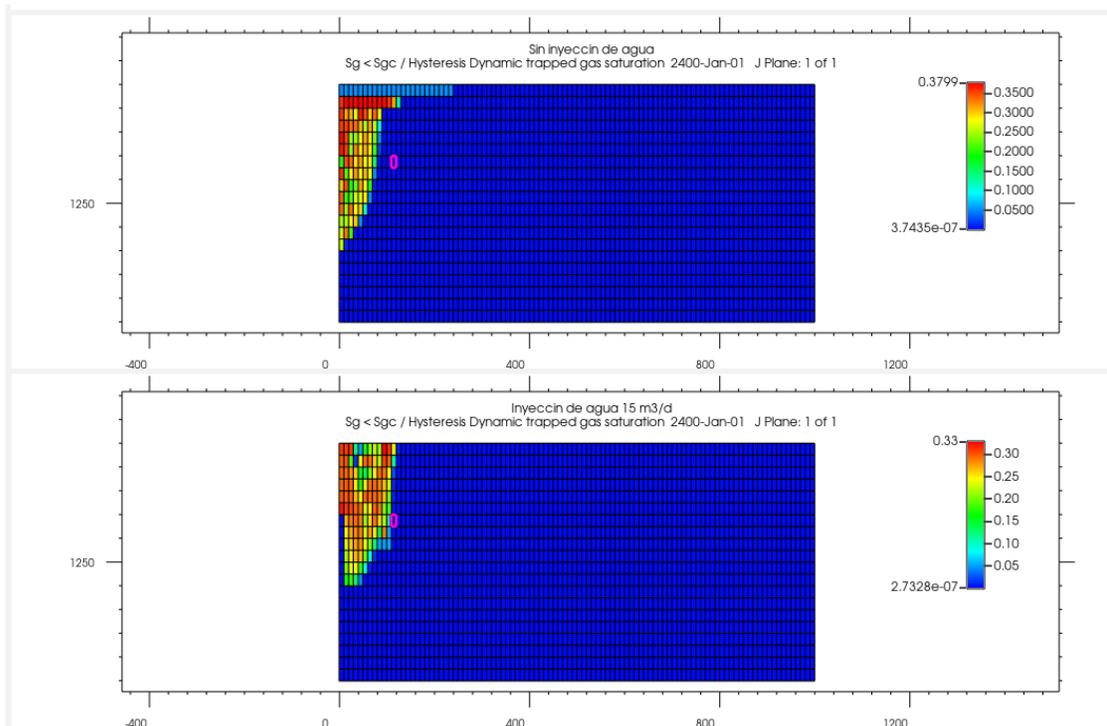
A continuación, se presenta la gráfica de (5.3.3) de entrapamiento de gas durante el periodo 2000 – 2050 para los 4 escenarios:



Gráfica 5.3.3 CO_2 atrapado en un proceso WAG a diferentes gastos de agua (10, 15 y 25 m^3/d).

Se observa que existe un incremento de CO₂ entrampado para los casos de inyección de agua de 10 y 15 m³/d comparado con el caso “Sin inyección agua”. En el caso de 25 m³/d existe una disminución del CO₂ entrampado, debido a efectos operativos donde la presión de inyección se iguala más rápido con la presión de yacimiento por los que el tiempo y la masa de CO₂ inyectado es menor en comparación con el caso de “Sin inyección de agua”.

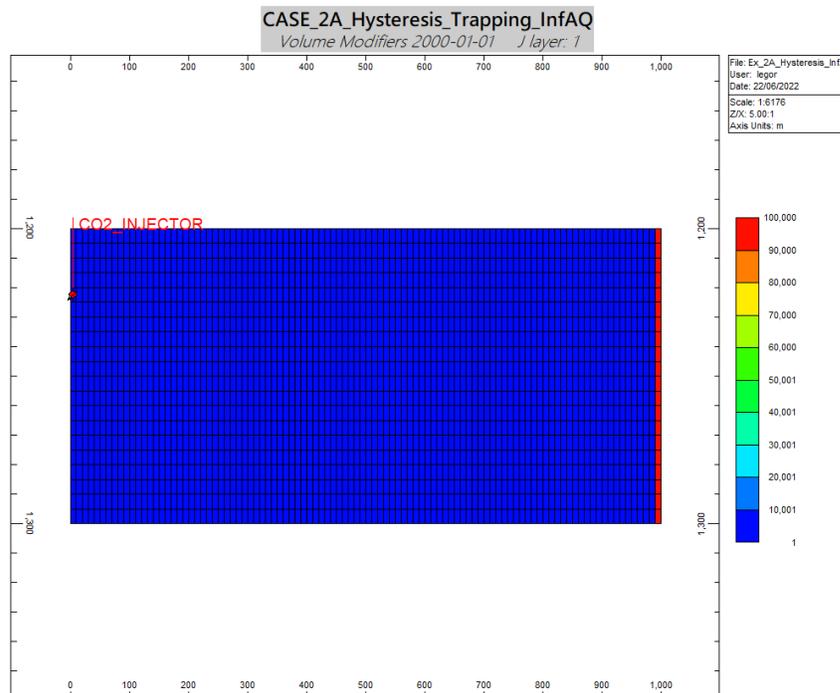
También, se comparan los casos “Sin inyección de agua” e “Inyección de agua 15 m³/d” en la fecha final (2400, gráfica 5.3.4), con la propiedad “Sg < Sgc / Hysteresis Dynamic trapped gas saturation”, esta propiedad registra la saturación de gas entrampado, dependerá del método de utilizado (normalmente el método de Land) y la saturación de entrampamiento máxima.



Gráfica 5.3.4 Inyección de CO₂, sin inyección posterior de agua (superior) e inyección de agua 15 m³/d (inferior).

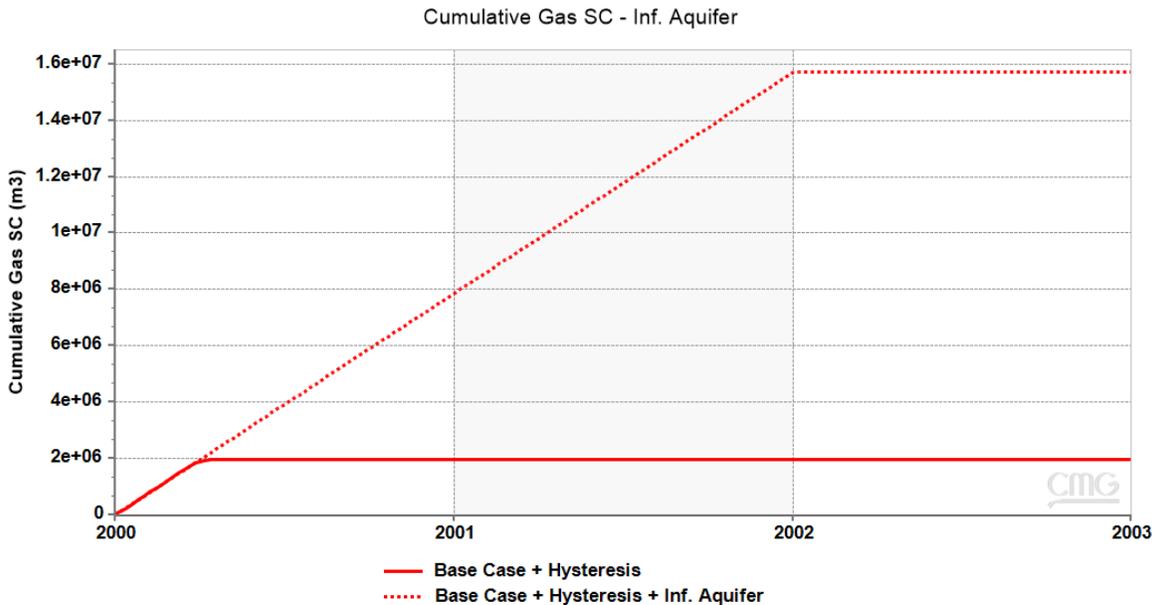
Se observa que en el caso “Sin inyección de agua” el mayor entrapamiento se da muy cercano a la cima, mientras que para el caso “Inyección de agua 15 m3/d”, el entrapamiento es más uniforme.

Adicionalmente, se desea modelar el caso de un acuífero infinito a partir del caso base donde la histéresis es considerada. Para ello se integrarán modificadores de volumen en las fronteras del yacimiento, esto permitirá representar un mayor espacio de almacenamiento para el CO2, en la siguiente imagen se observa el modelo de simulación con las fronteras modificadas, nótese que los bloques de color azul representan las celdas sin modificar y las celdas en color rojo representan las celdas con modificadores de volumen (con un valor de 1E3), en ambos tipos de bloques la presión es constante.



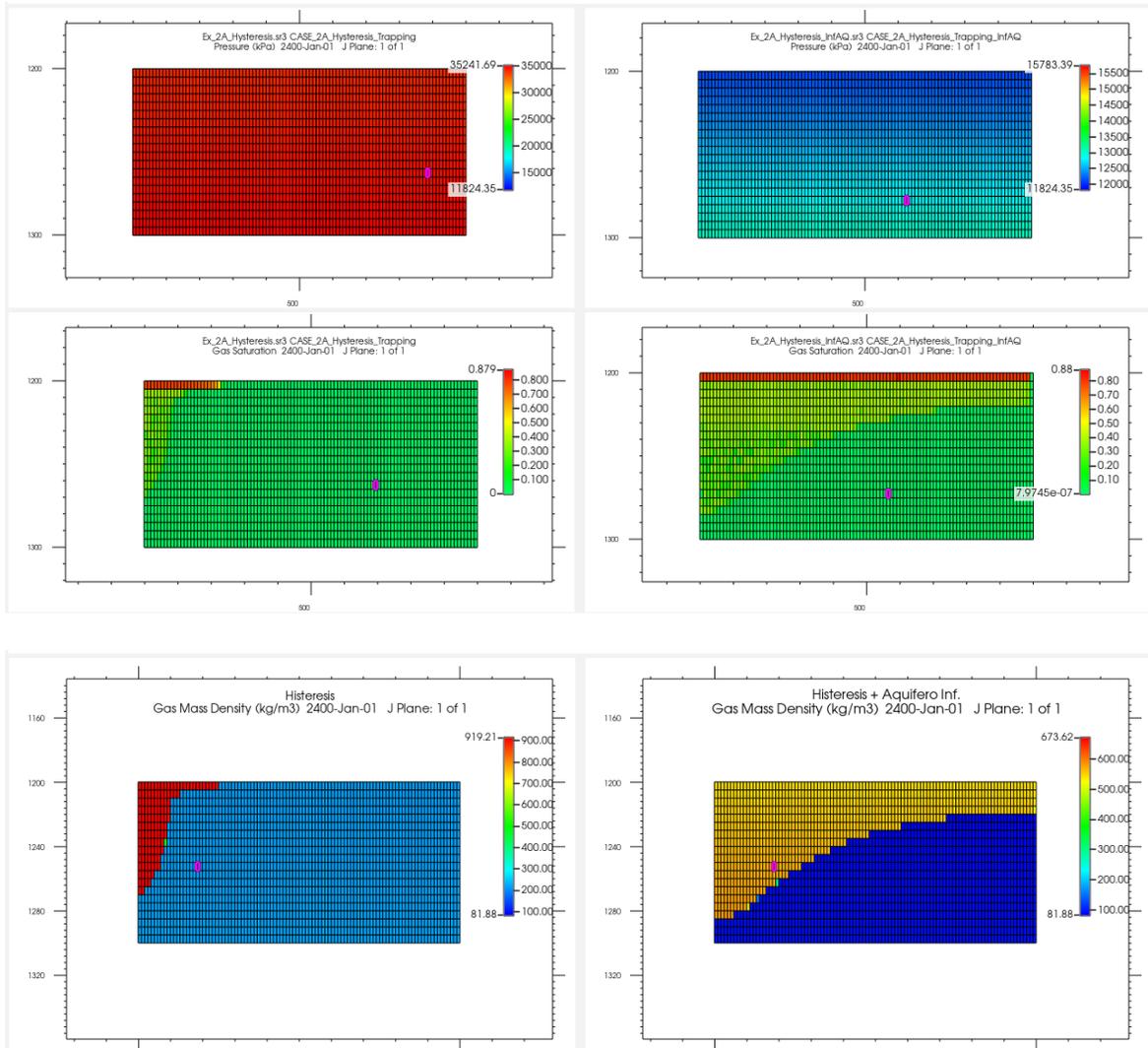
Gráfica 5.3.5 Malla con modificador de volumen en la frontera del yacimiento para representar un acuífero infinito.

A continuación, se presentan los resultados obtenidos donde se compara el caso donde se considera el efecto de histéresis y el mismo caso, pero considerando el acuífero infinito en las fronteras del yacimiento:



Gráfica 5.3.6 Comparación del volumen acumulado de gas para el Caso Base y Con acuífero infinito.

En el caso de acuífero infinito, la inyección de CO₂ logra mantenerse hasta el segundo año donde se estableció el cierre del pozo, permitiendo inyectar un mayor volumen de CO₂. Adicionalmente, en la siguiente imagen se comparan ambos casos para los parámetros de presión, saturación de gas y densidad del gas para el año 2400. Nótese que para el caso base, la presión se incrementa rápidamente, mientras que en el caso donde se considera un acuífero infinito el incremento de presión es considerablemente menor que en el caso anterior.



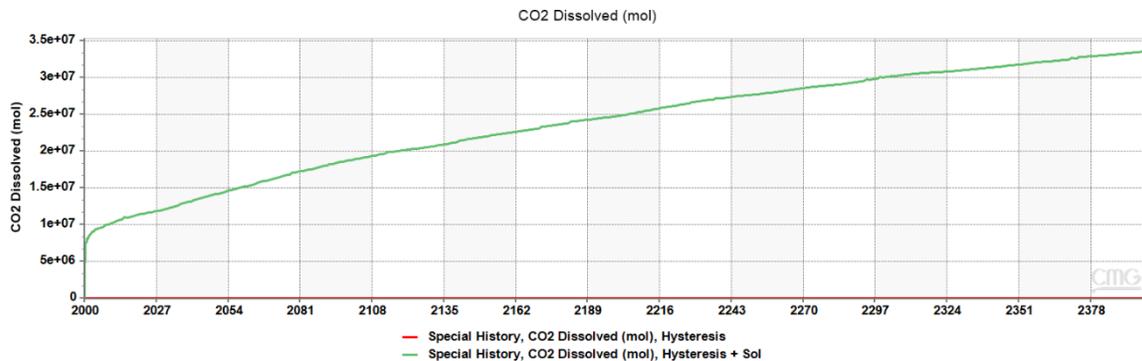
Gráfica 5.3.7 Comparativa de presión del acuífero, saturación de gas y densidad molar del CO₂ para el Caso Base y con Acuífero Infinito en el año 2400.

Observamos que en el caso de acuífero infinito el incremento de presión es menor que en el caso base y se logra correlacionar con el parámetro de densidad, ya que también es menor que en el caso base. También, la capacidad de almacenamiento es mayor debido a que existe un mayor volumen para almacenar CO₂.

5.4 Efecto de entrapamiento por solubilidad del CO2 en la fase acuosa

En el siguiente estudio se analizarán los casos anteriores incorporando el efecto de entrapamiento por solubilidad. Este método utiliza los cambios composicionales de CO2 en la fase acuosa a determinadas condiciones de presión y temperatura, este fenómeno tarda más tiempo en ocurrir que el entrapamiento por saturación de gas residual, depende en gran medida de la presión, la temperatura y el contacto con el área superficial de la fase acuosa. Para el siguiente caso utilizaremos el método de Li- Nghiem.

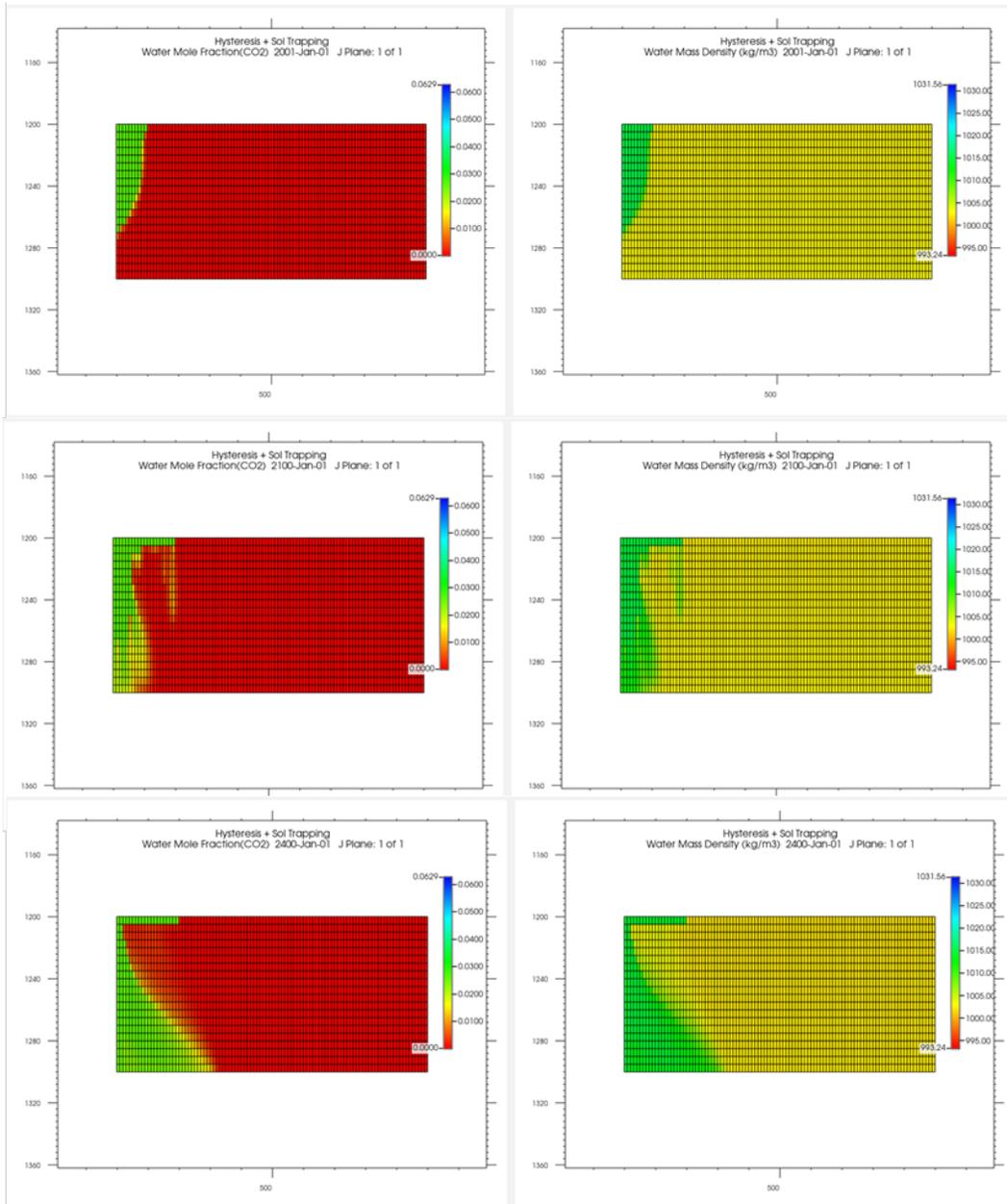
En la gráfica siguiente (gráfica 7.4.1) se presenta el comportamiento del CO2 disuelto a lo largo del tiempo (2000 – 2400) para los casos donde se considera el fenómeno de histéresis (curva roja) y donde se considera la histéresis y la solubilidad del CO2 (curva verde).



Gráfica 5.4.1 CO2 disuelto vs. Tiempo para los casos que consideran solo histéresis e histéresis con solubilidad.

En el caso donde se consideran los fenómenos de histéresis y solubilidad de CO2 (curva verde), se observa que el CO2 disuelto va incrementando a lo largo del tiempo hasta alcanzar una masa molar de 3.35×10^7 [mol], mientras que el caso de histéresis se mantiene en cero.

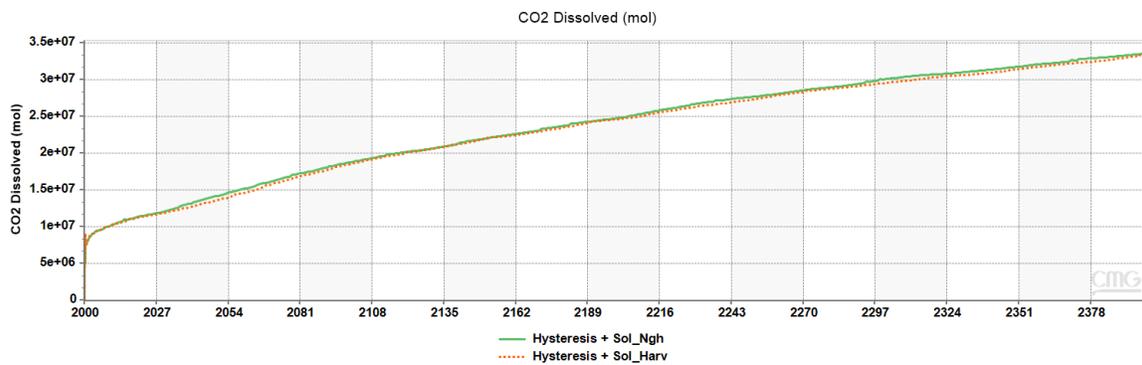
A continuación, se muestran los resultados (gráfica 5.4.2) de los parámetros de la fracción molar del CO₂ en fase acuosa (izquierda) y los cambios de la densidad del agua para los años 2001, 2100 y 2400.



Gráfica 5.4.2 Visualización del plano "J" para las propiedades fracción del CO₂ disuelto en agua, densidad del agua vs. tiempo (años 2001, 2100 y 2400).

En la gráfica anterior (5.4.2) se observa como varía la solubilidad del CO₂ a lo largo del tiempo y como se mencionó anteriormente, dicho fenómeno tarda más tiempo en ocurrir a diferencia del entrapamiento por saturación de gas residual. Por consecuencia la distribución de CO₂ soluble en agua es diferente en los 3 periodos de tiempo mostrados.

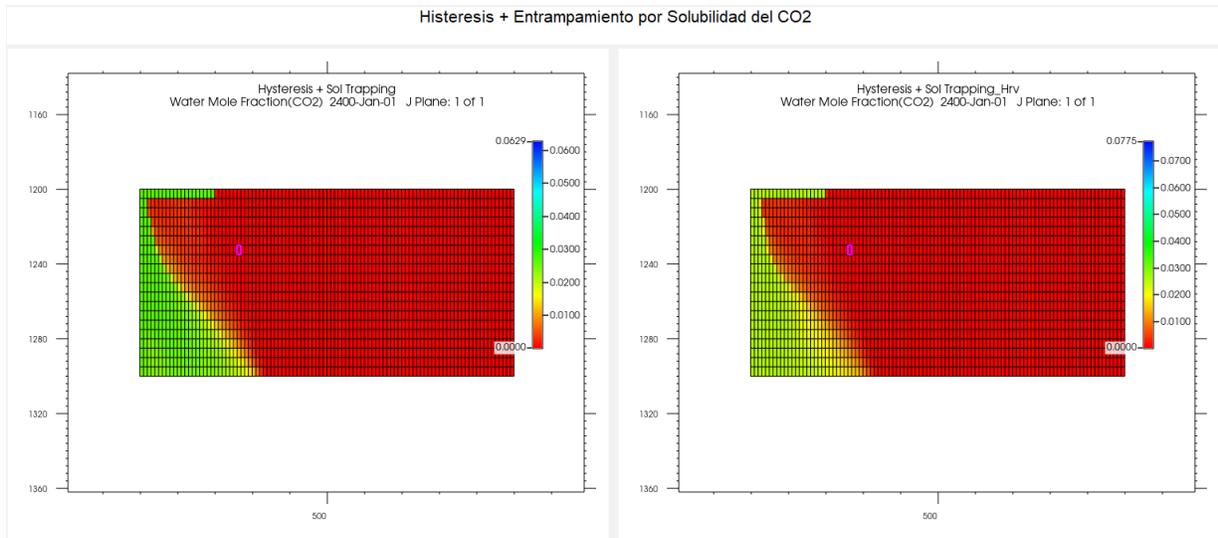
Para el siguiente caso se utilizará el método de Harvey, para modelar la solubilidad del CO₂. A continuación, se presenta la siguiente gráfica (5.4.3) donde se compara el método de Li-Nghiem (curva verde) y el método de Harvey (curva roja) para representar la solubilidad del CO₂.



Gráfica 5.4.3 Modelado de la solubilidad del CO₂ mediante el método de Li-Nghiem (verde) y Harvey (rojo).

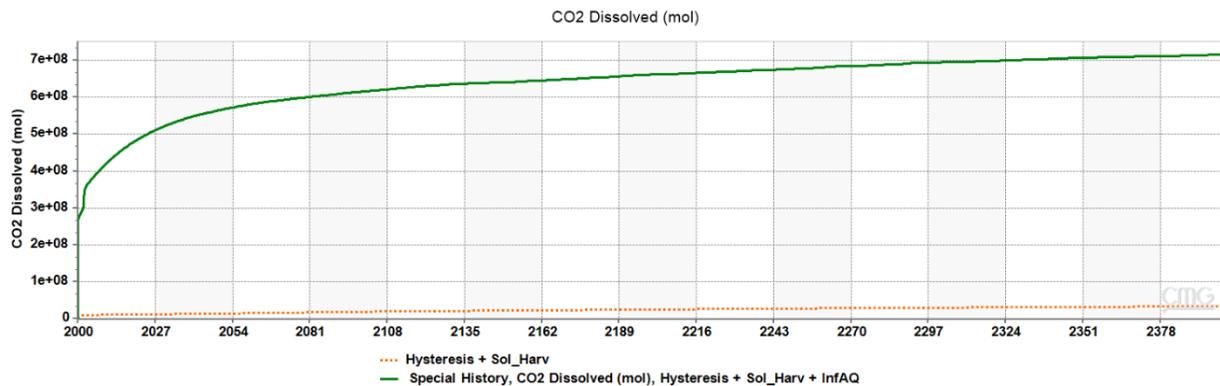
Se observa que ambos métodos presentan comportamientos similares, aunque el método de Harvey usa una correlación para estimar la constante de Harvey que es más adecuado donde se desean modelar efectos térmicos. Para el año 2400 el método de Li-Nghiem obtiene una masa molar de 3.36×10^7 [mol], mientras que para el método de Harvey se obtiene una masa molar de 3.33×10^7 [mol].

En la siguiente gráfica (5.4.4) se presenta el plano j , comparando ambos métodos, también se observa un comportamiento y concentración similar.



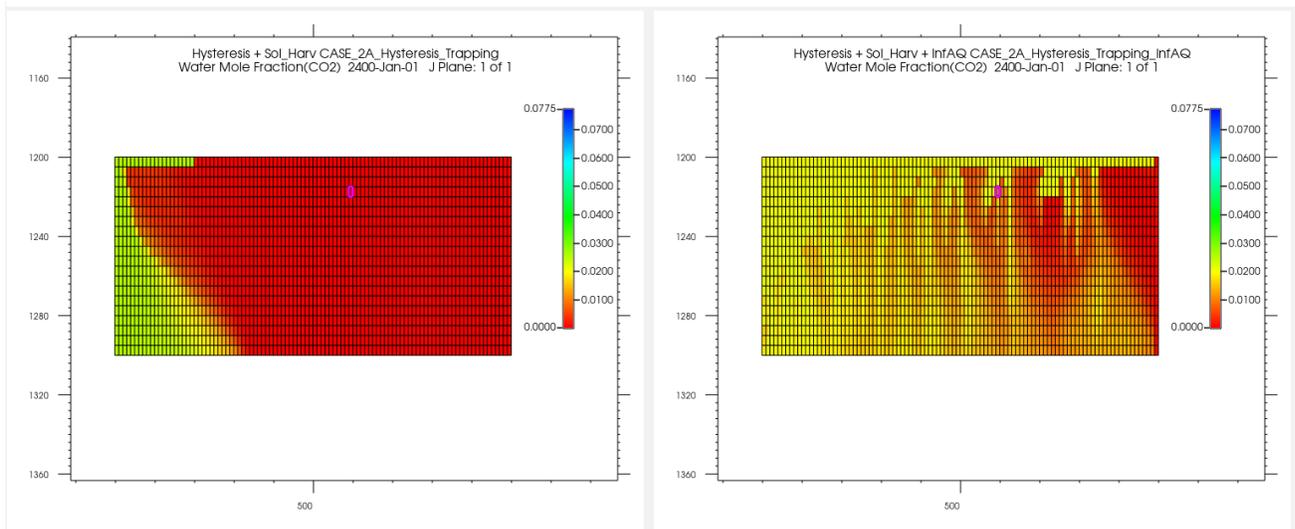
Gráfica 5.4.4 Plano “J” comparando el método de Li-Nghiem (izquierdo) y Harvey (derecho), para el año 2400.

Ahora se analizará el efecto de entrapamiento por solubilidad del CO₂ comparando el caso anterior y el caso con “acuífero infinito”, utilizando el método de Harvey. A continuación, se muestra la gráfica (5.4.5) de CO₂ disuelto comparando ambos casos:



Gráfica 5.4.5 CO₂ disuelto para el caso base y el caso con acuífero infinito mediante el método de Harvey.

El caso con “acuífero infinito” (curva verde) presenta una mayor masa molar de CO₂ disuelta en el agua (7.16×10^8) comparada con el caso anterior, ocasionado por un mayor volumen de inyección. En la siguiente gráfica (5.4.6) que es una vista del plano *j* comparamos ambos casos, para el año 2400, el caso con “acuífero infinito” (imagen de la derecha) presenta una mayor masa molar que se encuentra distribuido en la mayoría de los bloques.



Gráfica 5.4.6 Plano “J” visualizando el CO₂ disuelto para el caso base y el caso con acuífero infinito mediante el método de Harvey.

5.5 Entrampamiento mineral

Se analizarán los casos anteriores que incorporan entrapamiento estructural, por gas residual y por disolución y se agregará el efecto de entrapamiento por mineralización debido a la inyección de CO₂, siendo la forma más segura de almacenamiento, pero requiere mayor tiempo que los mecanismos anteriores. Una de las razones es que el CO₂ primero debe disolverse antes de precipitarse en forma mineralizada.

A continuación, se presentan los datos requeridos que alimentaran al modelo geoquímico, tomados a partir del artículo SPE-89474:

Reacción	Constantes de equilibrio químico ($\log K_{eq}^a$)
1. $H_2O = H^+ + OH^-$	-13.2631
2. $CO_{2(aq)} + H_2O = H^+ + HCO_3^-$	-6.3221
3. $HCO_3^- = H^+ + CO_3^{--}$	-10.2342
4. $CaHCO_3^+ = Ca^{++} + HCO_3^-$	-1.037
5. $MgHCO_3^+ = Mg^{++} + HCO_3^-$	-1.0812
6. $CaCl^+ = Ca^{++} + Cl^-$	-0.55
7. $MgCl^+ = Mg^{++} + Cl^-$	-0.0616
8. $Al(OH)_4^- + 4H^+ = Al^{+++} + 4H_2O$	19.8454

Tabla 5.5.1 Reacciones de equilibrio químico para la fase acuosa.

Reacción	$\log K_{eq}^a$ (50 °C)	$\log k_\beta$ [mol/(m ² s)] (25 °C)
9. $Kaolinita + 6H^+ = 5H_2O + 2SiO_2 + 2Al^{+++}$	5.4706	-13.0
10. $Calcita + H^+ = Ca^{++} + HCO_3^-$	1.3560	-8.79588
11. $Anortita + 8H^+ = Ca^{++} + 2Al^{+++} + 2SiO_{2(aq)} + 4H_2O$	23.0603	-12.0
12. $Dolomita + 2H^+ = Ca^{++} + Mg^{++} + 2HCO_3^-$	1.6727	-9.2218
13. $Ilita + 8H^+ = 5H_2O + 0.6K^+ + 0.25Mg^{++} + 2.3Al^{+++}$	7.4855	-14.0
14. $Cuarzo = SiO_{2(aq)}$	-3.6285	-13.9
15. $K - Feldespato + 4H^+ = 2H_2O + K^+ + Al^{+++} + 3SiO_{2(aq)}$	-0.3439	-12.0

Tabla 5.5.2 Reacciones de disolución/precipitación mineral.

Reacción	\hat{A}_β [m ² /m ³]	$E_{a\beta}$ [J/mol]	Fracción volumétrica inicial
9. $Kaolinita + 6H^+ = 5H_2O + 2SiO_2 + 2Al^{+++}$	17,600	62,760	0.0176
10. $Calcita + H^+ = Ca^{++} + HCO_3^-$	88	41,870	0.0088
11. $Anortita + 8H^+ = Ca^{++} + 2Al^{+++} + 2SiO_{2(aq)} + 4H_2O$	88	67,830	0.0088
12. $Dolomita + 2H^+ = Ca^{++} + Mg^{++} + 2HCO_3^-$	88	41,870	0.0088
13. $Ilita + 8H^+ = 5H_2O + 0.6K^+ + 0.25Mg^{++} + 2.3Al^{+++}$	26400	58,620	0.0264
14. $Cuarzo = SiO_{2(aq)}$	7128	87,500	0.7128
15. $K - Feldespato + 4H^+ = 2H_2O + K^+ + Al^{+++} + 3SiO_{2(aq)}$	176	67,830	0.0176

Tabla 5.5.3 Reacciones de disolución/precipitación mineral (Continuación).

Especie acuosa	Molalidad
$CO_{2(aq)}$	6.87E-04
Na^+	0.5
Cl^-	0.5
H^+	1.0E-07
Ca^{++}	9.118492E-05
$SiO_{2(aq)}$	2.345433E-08
Al^{+++}	2.317806E-11
Mg^{++}	8.329578E-06
K^+	3.74E-04
OH^-	5.456322E-07
HCO_3^-	2.489299E-02
CO_3^{--}	1.170273E-05
$CaHCO_3^+$	4.60787E-05
$MgHCO_3^+$	2.49977E-06
$CaCl^+$	1.61768E-04
$MgCl^+$	4.79947E-06
$Al(OH)_4^-$	3.31E-E03

Tabla 5.5.4 Concentración inicial de minerales en la Fase Acuosa

Se utilizará el modelo del punto B (conocido como "B-Dot") como modelo de actividad, La versión 2021 de la interfase de preprocesamiento de CMG cuenta con un asistente el cual, contiene librerías de reacciones de las especies acuosas y reacciones de las especies minerales, por lo que los parámetros de pesos moleculares, densidades, coeficientes de equilibrio químico, tamaños iónicos (usados en los modelos B-Dot y Debye-Hückel) se incluyen automáticamente al seleccionar la reacción.

A continuación, se describen las palabras claves requeridas en el archivo de entrada al simulador para el módulo geoquímico.

Palabra clave	Función
*CO2-AQU-FACT	Representa el número de moléculas de CO2 de cada componente acuoso, por ejemplo, el factor correspondiente al HCO_3^- es 1.
*CO2-MNR-FACT	Representa el número de moléculas de CO2 de cada componente mineral, por ejemplo, el factor correspondiente a la Calcita ($CaCO_3$) es 1 mientras que el número correspondiente a la Dolomita ($CaMg(CO_3)_2$) es 2.

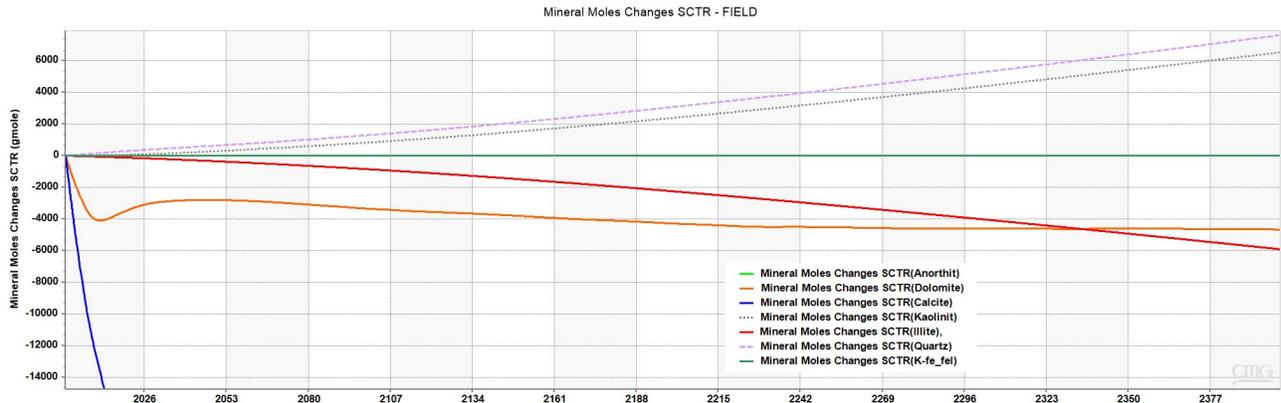
*YAQU-RATE- CUTOFF	La velocidad de disolución/precipitación se establece en cero si la fracción molar del componente gaseoso en la fase acuosa es menor que el límite especificado.
*DER-CHEM-EQUIL	Método de cálculo las derivadas de la ecuación de equilibrio químico. Debe ir seguido de *NUMERICAL o *ANALITICAL, para derivadas numéricas o analíticas, respectivamente.
*DER-REACT-RATE	Método para el cálculo de las derivadas de las tasas de disolución o precipitación de minerales. Debe ir seguido de *NUMERICAL o *ANALITICAL, para derivadas numéricas o analíticas, respectivamente.
*RFCALC	Especifique el cálculo del factor de resistencia de fase causado por el cambio en la porosidad del fluido debido a la deposición de sólidos y/o la precipitación o disolución de minerales.
*ACTIVITY-MODEL	Modelo de actividad para la fase acuosa. Debe ir seguido de *IDEAL, *DEBYE-HUCKEL o B-DOT.
*AQUEOUS-DENSITY	Esta palabra clave se utiliza para especificar el modelo para la densidad de la fase acuosa. Debe ir seguido de *LINEAR o *ROWE-CHOU.
*SALINITY-CALC	Cálculo de la salinidad (en molalidad). Debe ir seguido de *ON o *OFF.
*AQUEOUS-VISCOSITY	Modelo de viscosidad para la fase acuosa. Debe ir seguido de *KESTIN para Kestin et al. correlación.
*AQFILL	Esta palabra clave especifica que el acuífero está completamente lleno de agua. Debe ir seguido de *ON o *OFF. Si no se usa esta palabra clave o se ingresa *OFF, siempre hay una pequeña traza de una fase de hidrocarburo presente en el acuífero.
*N-CHEM-EQUIL	Número de reacciones de equilibrio químico en la fase acuosa.
*N-RATE-REACT	Número de reacciones de disolución y precipitación dependientes de la velocidad.
*LOG-CHEM-EQUIL-COEFs	El $\log(K_{eq})$ se calcula con un polinomio de cuarto orden en T, es decir $\log(K_{eq}) = a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_3T^3 + a_4T^4$. Debe ir seguido de 5 valores.
*REACTIVE-SURFACE-AREA	\hat{A}_0 , área superficial reactiva inicial en m^2/m^3 de volumen aparente de roca.
*LOG-TST-RATE- CONSTANT	$\log k_0$ [$mol/(m^2 s)$], constante de velocidad TST estándar.
REF-TEMP-RATE-CONST	t^ ($^{\circ}C$), temperatura de referencia para la constante de velocidad.
*OGW_FLASH	Se utilizan para modelar la vaporización de H ₂ O.
*TRACE-COMP	Define trazas de un componente y evita que el flujo de dicha fase (gas o petróleo) desaparezca por completo en la zona de agua cuando se activa la solubilidad del gas.
*DIFFC-AQU	Coefficientes que especifican las tasas de difusión molecular.

Tabla 5.5.5 Principales "Keywords" para modelar los efectos geoquímicos del almacenamiento de CO₂ en el simulador composicional GEM®.

Resultados:

En la siguiente gráfica (5.5.1) se muestran los resultados del modelado geoquímico donde se grafican los cambios molares de los minerales, anortita (verde), dolomita (naranja), calcita

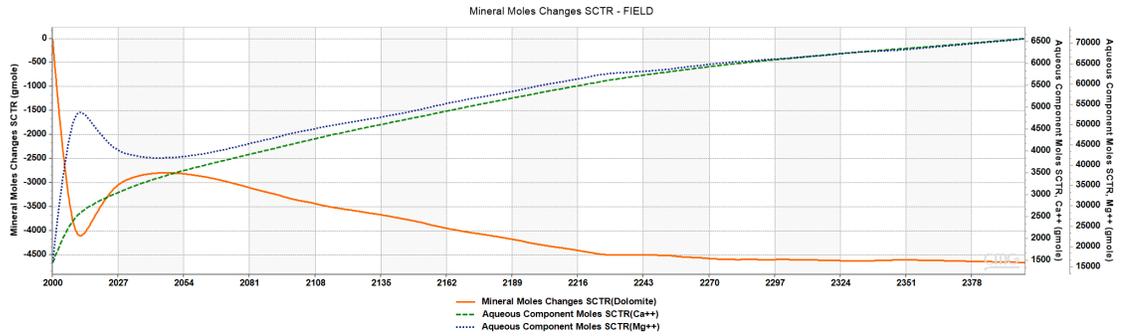
(azul), caolinita (línea discontinua verde), ilita (rojo), cuarzo (línea morada discontinua) y feldespato (verde opaco), para el caso base, entendiéndose que un valor positivo corresponde a la precipitación y un valor negativo corresponde a la disolución.



Gráfica 5.5.1 Cambios molares de los minerales, anortita, dolomita, calcita, caolinita, ilita, cuarzo y feldespato.

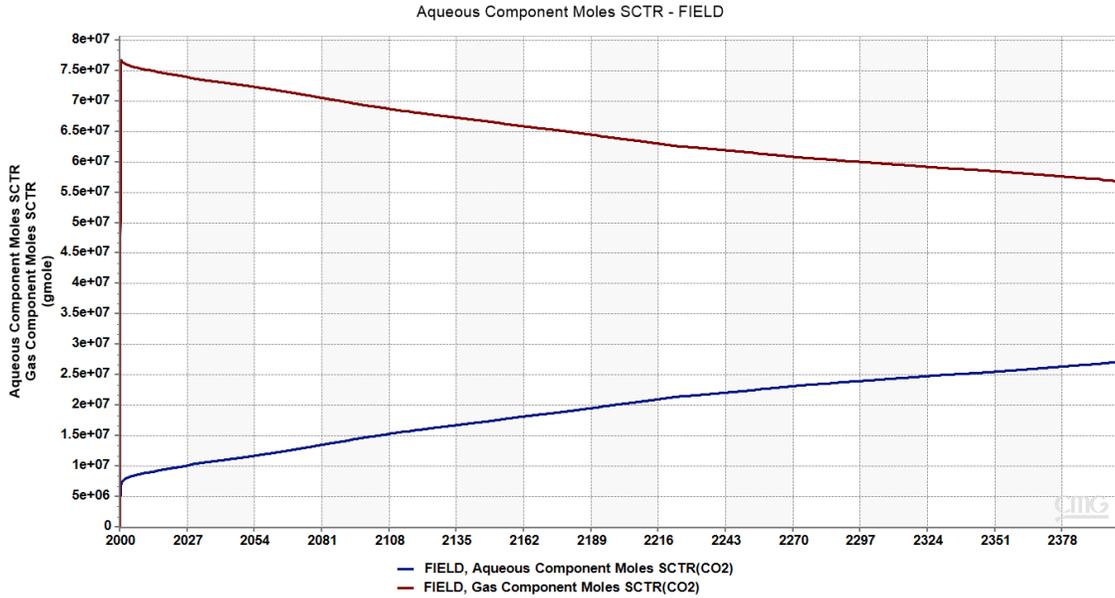
Los minerales anortita y feldespato presentan una tendencia próxima a cero por lo que se considera que no existe precipitación o disolución. Los minerales cuarzo y caolinita presentan una pendiente positiva en su comportamiento por lo que tienden a precipitarse con el paso del tiempo. Los minerales ilita y calcita presentan una pendiente negativa en todo momento, por lo que tienden a diluirse, siendo la calcita el que presenta una mayor pendiente a corto plazo considerándose el mineral que tiende a diluirse más rápidamente.

En la siguiente gráfica 5.5.2, se tiene a la dolomita (línea naranja), a corto plazo presenta una pendiente negativa (disolución) y del periodo 2011 a 2044 presenta una pendiente positiva (precipitación) y del 2044 en adelante presenta una pendiente negativa (disolución), su comportamiento se asocia a la concentración de iones Ca^{++} (línea verde discontinua) y Mg^{++} (línea azul discontinua) en la fase acuosa:



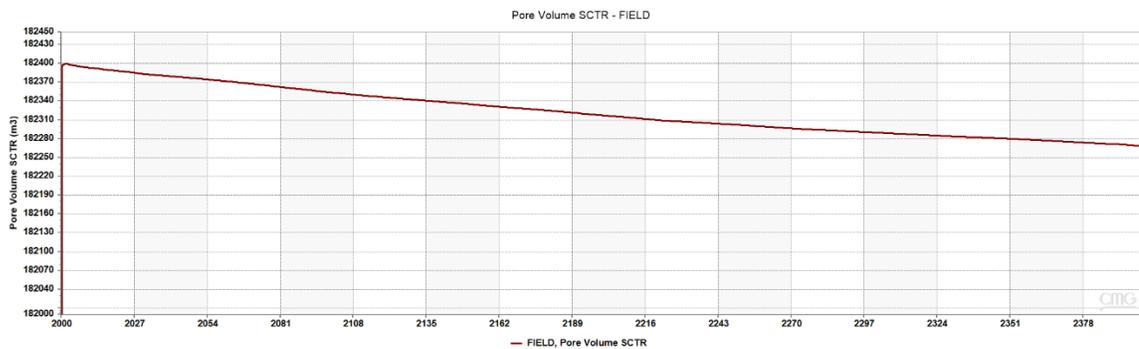
Gráfica 5.5.2 Concentración de iones Ca^{++} y Mg^{++} en la fase acuosa.

En la siguiente gráfica (5.5.3), se presenta el comportamiento de la masa molar del CO_2 en fase acuosa y en fase gaseosa para el periodo total de 400 años. Durante la fase de inyección de CO_2 , la masa molar para la fase gaseosa tiene un comportamiento incremental hasta alcanzar una masa molar de 6.25×10^8 [gmol], posteriormente, su comportamiento tiene una pendiente negativa para finalmente alcanzar 2.59×10^8 [gmol]. Este comportamiento es debido a la disolución del CO_2 en la fase acuosa que en todo momento presenta un comportamiento ascendente alcanzando al final del periodo 2.71×10^8 [gmol].



Gráfica 5.5.3 Comportamiento de la masa molar del CO2 en fase acuosa y en fase gaseosa.

En la siguiente gráfica (5.5.4) se presenta el comportamiento del volumen poroso, inicialmente, se tiene un volumen poroso de 182,398 [m³] y con el paso de los años el volumen poroso va disminuyendo hasta finalmente presentar un volumen de 182,269 [m³], ocasionado por la precipitación de minerales, principalmente, cuarzo y caolinita.



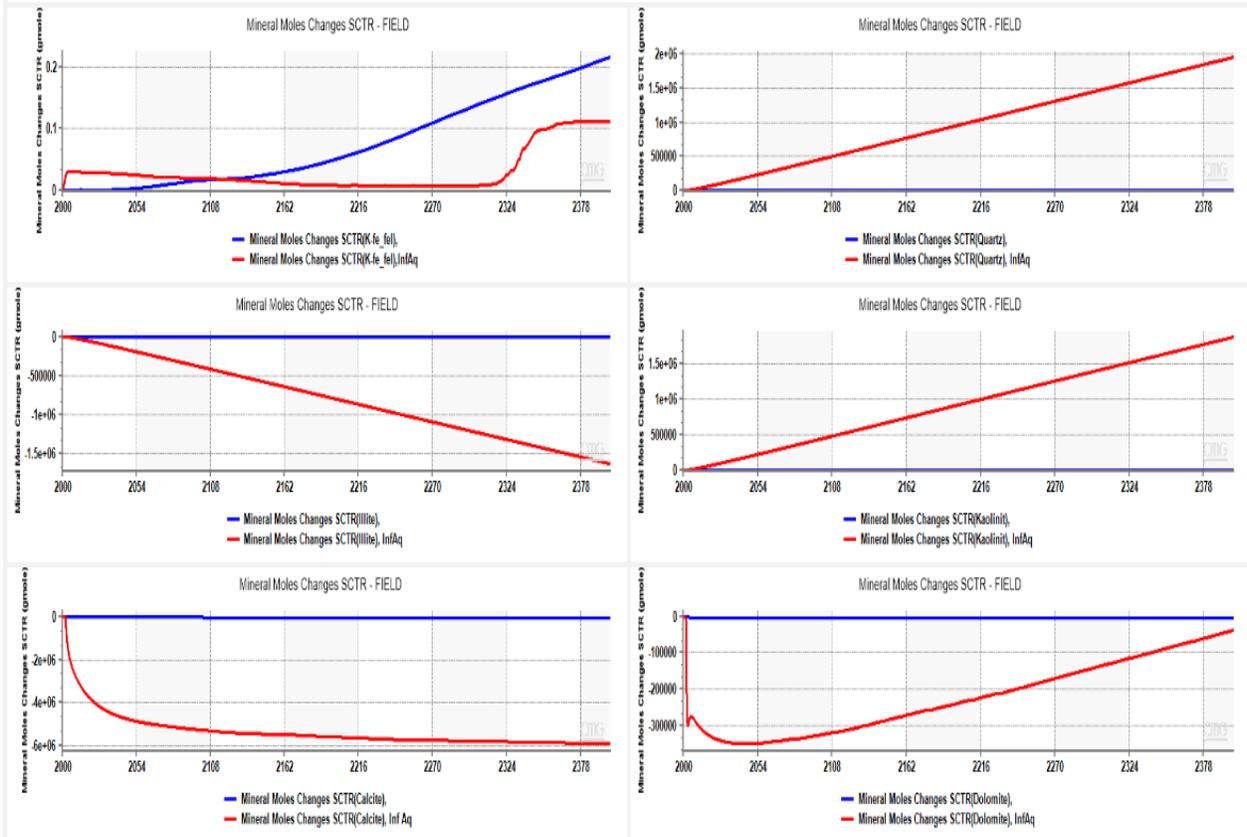
Gráfica 5.5.4 Comportamiento del volumen poroso.

Resultados acuífero infinito:

A continuación, en las siguientes gráficas (5.5.5) se presentan las comparativas de los cambios molares de los minerales, feldespato (superior izquierda), cuarzo (superior derecha), illita (intermedia izquierda), caolinita (intermedia derecha), calcita (inferior izquierda) y dolomita (inferior derecha), entre el caso base (color azul) y el caso con acuífero infinito (color rojo).

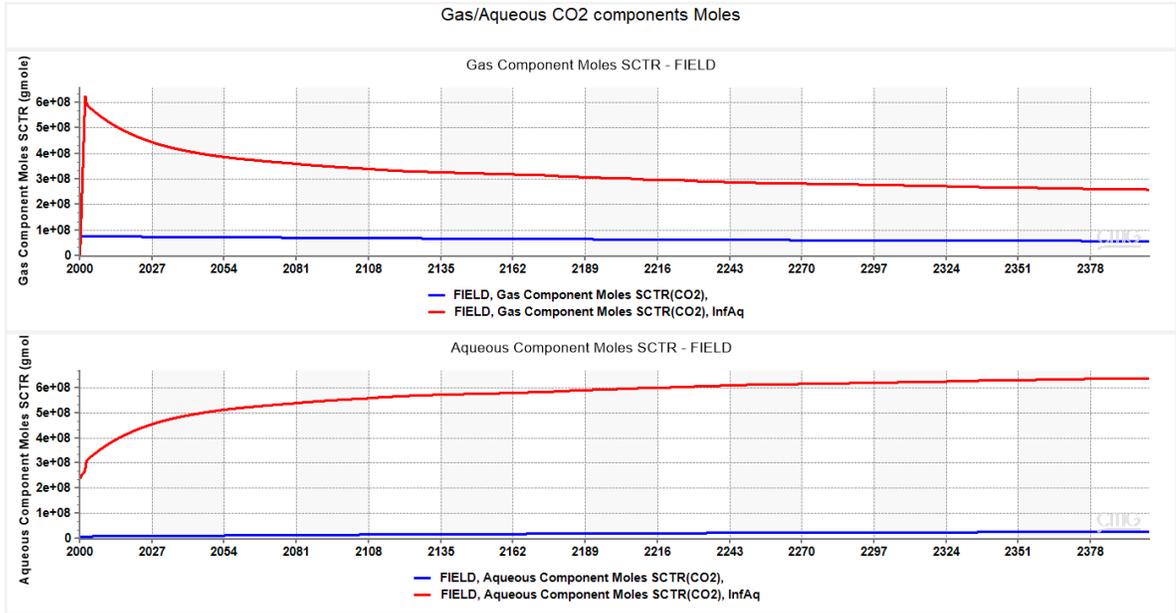
El mineral feldespato presenta mínimas o nulas variaciones para ambos casos por lo que se considera que no existe precipitación o disolución. Los minerales caolinita y cuarzo presentan considerables variaciones, siendo el caso con acuífero infinito el que presenta una mayor precipitación de estos minerales (1.95×10^6 [gmol] y 1.87×10^6 [gmol], respectivamente). Los minerales illita y calcita para el caso con acuífero infinito también presentan un comportamiento considerablemente mayor con un comportamiento decreciente; sin embargo, el primero presenta una tendencia lineal mientras que el segundo presenta un comportamiento logarítmico, ambos tienden a disolverse (-1.62×10^6 [gmol] y -5.9×10^6 [gmol], respectivamente). El mineral dolomita presenta un doble comportamiento en ambos casos, siendo mayor el caso con acuífero infinito, se observa que en los primeros años existe efecto de disolución (hasta 244), posteriormente, presenta una tendencia a precipitarse hasta el final del tiempo (39,510 [gmol]).

Mineral Mole Changes



Gráfica 5.5.5 Comparativas de los cambios molares de los minerales, feldespato, cuarzo, illita, caolinita, calcita y dolomita, entre el caso base (color azul) y el caso con acuífero infinito (color rojo).

En las gráficas siguientes, (5.5.6), también, se compara el caso base (azul) con el caso con acuífero infinito (azul), para los volúmenes molares del CO₂ en fase gaseosa y en fase acuosa, en ambos casos se observan volúmenes considerablemente mayores si se compara con el caso base, debido al periodo de inyección de CO₂, que en el caso de acuífero infinito fue de 2 años mientras que para el caso base solo fue de 89 días, debido al represionamiento asociado a la inyección, sin embargo, ambos casos presentan tendencias similares, disminución de masa molar para el CO₂ en fase gaseosa, 2.59×10^8 [gmol] e incremento de masa molar del CO₂ disuelto en la fase acuosa 6.37×10^8 [gmol].



Gráfica 5.5.6 Volúmenes molares del CO₂ en fase gaseosa (superior) y en fase acuosa (inferior), para el caso base (azul) y el caso con acuífero infinito (rojo).

En la siguiente gráfica (5.5.7) se presenta el comportamiento del volumen poroso para el caso base (azul) y el caso con acuífero infinito (rojo), se observa una diferencia considerable, debido al multiplicador de volumen que se adiciona en la última celda (frontera), para el segundo caso (con acuífero infinito), también se observa una tendencia decreciente debido a los efectos de precipitación de minerales.



Gráfica 5.5.7 Comportamiento del volumen poroso, caso base (rojo) y caso con acuífero infinito (azul).

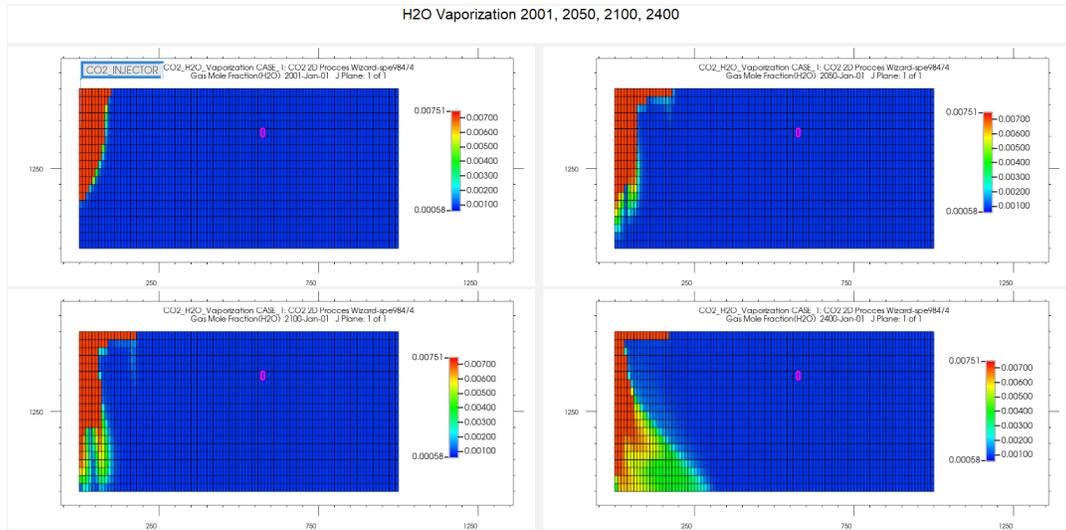
5.6 Vaporización del agua

A continuación, se modela el fenómeno de vaporización del agua, que es muy común cuando se inyecta CO₂ y que puede afectar la inyectividad del pozo. La pérdida de inyectividad puede presentarse debido a los cambios de presión y temperatura provocados por dicha inyección, promoviendo la vaporización del agua en la zona vecina, lo que incrementa la concentración de minerales disueltos en la fase acuosa tendiendo a precipitarse en la zona vecina al pozo.

Para modelar el efecto de vaporización es necesario definir el componente H₂O, permitiendo así modelar el cambio de fase del agua dentro de la ecuación de estado.

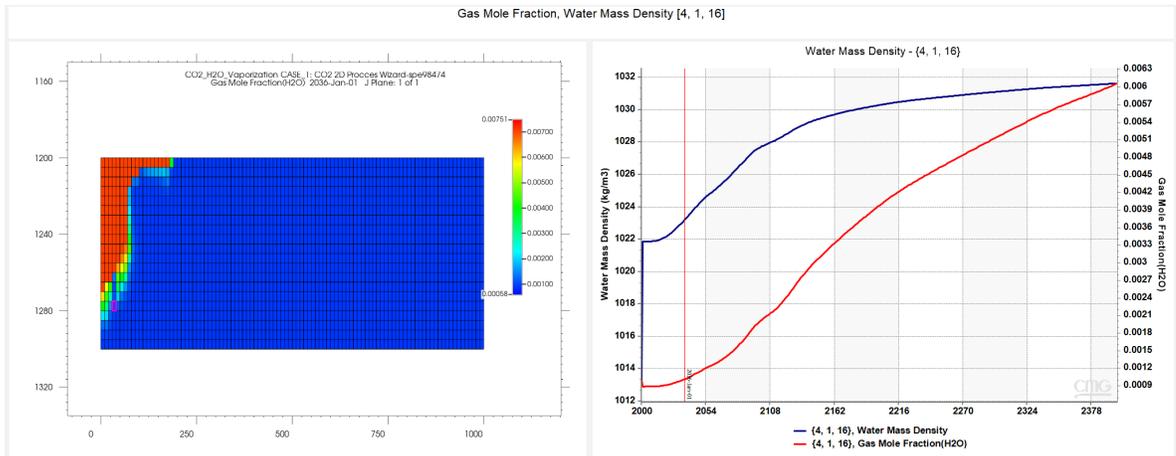
Resultados, caso base.

En la siguiente gráfica (5.6.1), se presentan los resultados de la fracción molar del componente H₂O en fase vapor para el caso base en los años 2001, 2050, 2100 y 2400, se observa que la máxima fracción molar de H₂O en fase vapor es de 0.75%, la máxima concentración la podemos encontrar en la zona vecina al intervalo de inyección.



Gráfica 5.6.1 Fracción molar del componente H2O en fase vapor para el caso base en los años 2001, 2050, 2100 y 2400.

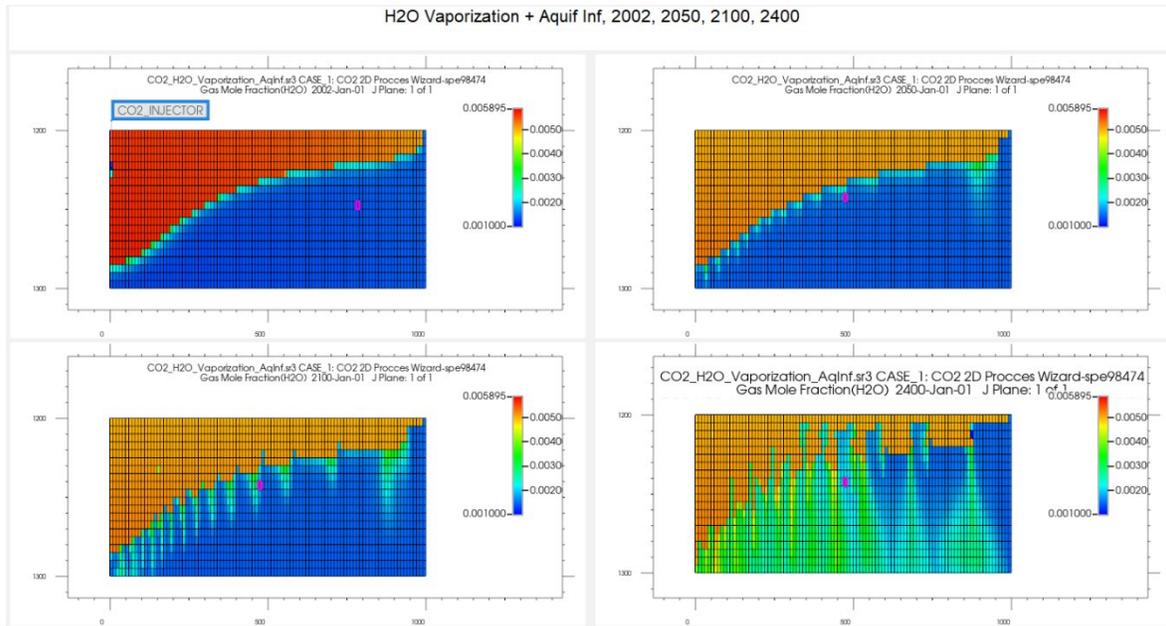
Con el paso del tiempo (años 2100 y 2400) se genera en la base del yacimiento una zona de concentración de vapor, menor que la zona vecina del intervalo de inyección. En el siguiente gráfico (5.6.2) se monitorean los parámetros de densidad del agua y la fracción molar del componente H2O en fase gaseosa de la celda [4, 1, 16]. Se observa, el incremento de la densidad de la fase acuosa ocasionado por el CO2 en solución y también un incremento en la fracción de H2O en fase vapor.



Gráfica 5.6.2 parámetros de densidad del agua y la fracción molar del componente H₂O en fase gaseosa de la celda [4, 1, 16].

Caso acuífero infinito.

A continuación, se presenta la fracción molar del componente H₂O en fase gaseosa, similar al caso anterior, sin embargo, se encuentran influenciado por el modificador de volumen localizado en las últimas celdas verticales. Se presenta el plano “j” para las fechas 2002, 2050, 2100 y 2400.



Gráfica 5.6.3 Fracción molar del componente H2O en fase gaseosa, años 2002, 2050, 2100 y 2400.

Se observa una saturación de la fracción H2O en fase gaseosa más uniforme si se compara con el caso base, sin embargo, el valor máximo de este parámetro es menor que el caso base (0.58%), debido a un mayor flujo de fluidos en el yacimiento. También, se genera una saturación de la fracción H2O en fase gaseosa en la base del yacimiento, pero logra ser más uniforme. En ambos casos la fracción del componente H2O en fase gas no alcanza a ser lo suficientemente grande para que se precipite algún tipo de mineral en la zona vecina al pozo.

5.7 Acoplamiento geomecánico para evaluar el comportamiento de la roca sello

El objetivo de este ejemplo es acoplar el modelo de Simulación de Yacimientos Composicional con el módulo geomecánico, para comprender el comportamiento de esfuerzos durante la inyección de CO2. Una de las principales causas por las que se desea realizar el acoplamiento, es estudiar la integridad de las rocas sello (superiores) durante la inyección y verificar si existe migración de fluidos hacia las capas superiores.

Se utilizará el modelo de Barton-Bandis (Descrito en el Apéndice A), que modela la apertura y cierre de fracturas conductivas, ocasionadas cuando la presión de poro incrementa bajo un esfuerzo total constante y el esfuerzo normal efectivo asociado a la roca disminuye. Una vez que el esfuerzo normal efectivo disminuye lo suficiente, se producirá la falla donde la roca se separa a nivel de granos de roca, generando nuevos canales e incrementando la permeabilidad.

El estudio descrito a continuación toma como base el artículo SPE-125167 que analiza la sección transversal (modelo 2-D) de un yacimiento de doble permeabilidad, donde el factor de forma es descrito a través del modelo de Gillman y Kazemi, a continuación, se presentan las dimensiones y en número de bloques del yacimiento (tabla 5.7.1).

Yacimiento			
Grid	101 x 1 x 33		
Dimensiones	Lx [m]	Ly [m]	Lz [m]
	12,000	100	322

Tabla 5.7.1 Propiedades de la malla de simulación

Las celdas en la dirección *i* presentan un aumento de longitud en los límites izquierdo y derecho, tal como se muestra en la siguiente figura (5.7.1) y tabla (5.7.2), también, los colores representan la profundidad de la fila de celdas siendo el color azul la fila de bloques con menor profundidad y el color rojo la fila de bloques con mayor profundidad:

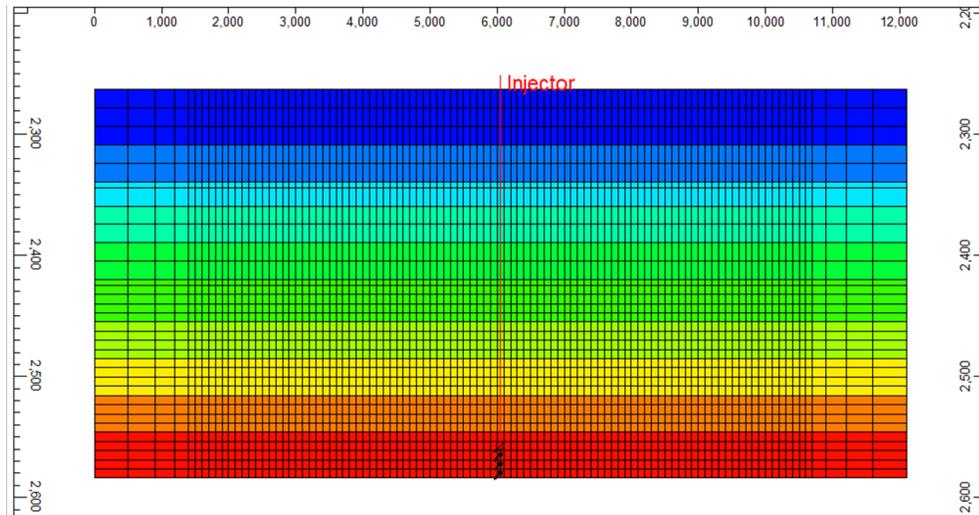


Figura 5.7.1 Configuración de la malla de simulación.

Longitudes en i	
Δx [m]	Celdas
500	2
400	2
300	2
200	2
100	93

Tabla 5.7.2 Espaciamiento de celdas en la dirección "i".

Se representan 3 intervalos porosos y permeables con capacidad para transportar fluidos y 2 intervalos que representan rocas sello (shale) con los siguientes espesores y números de celdas (Tabla 5.7.3).

Capa	Capas	Espesor [m]	Espesor/Capa [m]
Intervalo - 1	5	76	15.24
Rocas Sello - 1	1	5	4.572
Intervalo - 2	5	76	15.24
Rocas Sello - 2	1	5	4.572
Acuífero	21	160	7.62

Tabla 5.7.3 Configuración y espesor de intervalos.

En la siguiente figura (5.7.2) se presenta la configuración del modelo estático que se va a representar, se considera un acuífero en la base del yacimiento y dos intervalos superiores aislados hidráulicamente por dos capas de rocas sello.



Figura. 5.7.2 Configuración del modelo estático representado por tres intervalos porosos y permeables y dos rocas sello (shale).

En la siguiente tabla (5.7.4) se presentan el valor de la cima del intervalo – 1, las porosidades en matriz y en fractura y el espaciamiento entre fracturas que es constante para las 3 direcciones.

Cima [m]	Porosidad [frac]		Espaciamiento de fracturas i, j, k [m]
	Matriz	Fractura	
2263	0.13	0.13	10

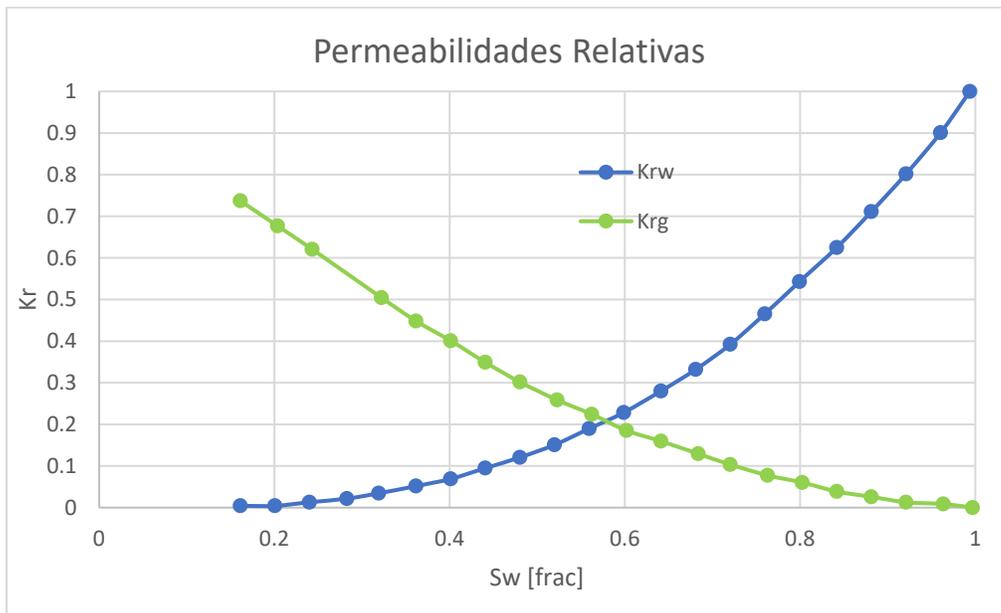
Tabla 5.7.4 Cima, porosidad en matriz y fractura y espaciamiento de fracturas.

También, se presentan los valores de permeabilidad para las diferentes capas (Tabla 5.7.5), siendo iguales en la dirección i y j , en la dirección k el valor es 0.25 veces el valor de la dirección i tanto para matriz como para fractura.

Permeabilidad				
Capa	Matriz		Fractura	
	K_x, K_y	K_z	K_{fx}, K_{fy}	K_{fz}
Intervalo - 1	25	6.25	1.5	0.375
Rocas Sello - 1	1E-07	2.5E-08	1E-07	2.5E-08
Intervalo - 2	20	5	1	0.25
Rocas Sello - 2	1E-07	2.5E-08	1E-07	2.5E-08
Acuífero	15	3.75	15	3.75

Tabla 5.7.5 Permeabilidades de matriz y de fractura por intervalo y roca sello.

En la gráfica siguiente (5.7.1) se presentan los valores de permeabilidades relativas de la fase gaseosa y la fase acuosa.



Gráfica 5.7.1 Permeabilidades relativas para ambos sistemas matriz y fractura.

Las propiedades del CO₂ se presentan en la tabla (5.7.6), Peng-Robinson es la ecuación de estado que describe el comportamiento del CO₂.

Propiedades del Componente CO2		
Pc	72.8	[atm]
Vc	0.094	[1/mol]
Tc	304.2	[°K]
Factor Acéntrico	0.225	[ad]
Peso molar	44.01	[ad]
Omega A	0.45723553	[ad]
Omega B	0.07796074	[ad]
Parachor	78	[ad]
EOS	Peng- Robinson	

Tabla 5.7.6 propiedades del CO2 modeladas por la EOS de PR.

A continuación, se presenta la presión y la profundidad de referencia utilizadas para inicializar el modelo numérico.

Condiciones iniciales		
Presión de Referencia	24476	kPa
Profundidad	2286	[m]

Tabla 5.7.7 Parámetros de presión y profundidad.

Para inicializar el módulo geomecánico, se toman los datos de referencia del artículo SPE-125167, los datos se proponen para cada capa en particular (Tabla 5.7.8):

Geomecánica		
Capa	Módulo de Young [kPa]	Relación de Poisson [ad]
Intervalo - 1	5.00E+06	0.25
Rocas Sello - 1	5.00E+06	0.25
Intervalo - 2	8.62E+05	0.30
Rocas Sello - 2	5.00E+06	0.25
Acuífero	5.00E+06	0.25

Tabla 5.7.8 Propiedades geomecánicas, Módulo de Young y Relación de Poisson.

El modelo de Barton-Bandis, es propuesto únicamente para las capas de rocas sello (Tabla 5.7.9):

Modelo de Barton-Bandis (Rocas Sello 1 y 2)		
Apertura inicial de fractura	2.1E-04	[m]
Rigidez inicial normal de fractura	6.8E+05	[kPa/m]
Esfuerzo de apertura de fractura	0	[kPa]
Permeabilidad de fractura hidráulica k_{fmax}	35	[md]
Permeabilidad residual al cierre de la fractura k_{fmin}	5	[md]

Tabla 5.7.9 Parámetros requeridos para inicializar el modelo de Barton-Bandis.

Las propiedades de compactación/dilatación son iguales para los intervalos 1, 2 y el acuífero, para el sistema de rocas sello las propiedades son diferentes (Tabla 5.7.10).

Compactación/Dilatación		
Acuífero e intervalos 1 y 2		
Compresibilidad de la roca (Matriz) dependiente de la presión	1.28E-06	[1/kPa]
Compresibilidad de la roca (Fractura) dependiente de la presión	1.28E-06	[1/kPa]
Presión de referencia para calcular la compresibilidad de la roca (Matriz)	24476.4	[kPa]
Presión de referencia para calcular la compresibilidad de la roca (Fractura)	24477.4	[kPa]
Rocas sello 1 y 2		
Compresibilidad de la roca (Matriz) dependiente de la presión	1.28E-05	[1/kPa]
Compresibilidad de la roca (Fractura) dependiente de la presión	1.28E-05	[1/kPa]
Presión de referencia para calcular la compresibilidad de la roca (Matriz)	24476.4	[kPa]
Presión de referencia para calcular la compresibilidad de la roca (Fractura)	24477.4	[kPa]

Tabla 5.7.10 Parámetros de compactación y dilatación.

En la tabla (Tabla 5.7.11), se muestra el coeficiente de expansión térmica, que es igual para todas las capas, y se presenta la temperatura de yacimiento, útil para los casos donde la temperatura es considerada:

Coeficiente de expansión térmica	5.48E-05	[1/°F]
Temperatura de Yacimiento	148.89	[°C]

Tabla 5.7.11 Coeficiente de expansión térmica y Temperatura de yacimiento.

En las tablas, (Tabla 5.7.12) se presentan las distribuciones iniciales de esfuerzos y los gradientes de esfuerzos.

Distribución inicial de esfuerzos		
Esfuerzo efectivo dirección i	3447.5	[kPa]
Esfuerzo efectivo dirección j	3447.5	[kPa]
Esfuerzo efectivo dirección k	6895	[kPa]
Esfuerzo de corte en el plano X-Y	0	[kPa]
Esfuerzo de corte en el plano Y-Z	0	[kPa]
Esfuerzo de corte en el plano X-Z	0	[kPa]

Tabla 5.7.12 Distribución de esfuerzos

Gradientes de esfuerzo		
Gradiente de esfuerzo efectivo dirección i	10.47	[kPa/m]
Gradiente de esfuerzo efectivo dirección j	10.47	[kPa/m]
Gradiente de esfuerzo efectivo dirección k	20.94	[kPa/m]
Gradiente de esfuerzo efectivo plano X-Y	0	[kPa/m]
Gradiente de esfuerzo efectivo plano Y-Z	0	[kPa/m]
Gradiente de esfuerzo efectivo plano X-Z	0	[kPa/m]

Tabla 5.7.13 Gradientes de esfuerzos.

A continuación, se muestran los datos relacionados, el periodo de simulación, inyección de CO₂ y la configuración del intervalo inyector.

Periodo de Simulación	10	[años]
-----------------------	----	--------

Tabla 5.7.14 Tiempo de simulación.

Pozo		
Intervalo	[197, 1, 30:33]	
Longitud del Intervalo	30.4	[m]
Periodo de Inyección	5	[años]
Fracción mol del CO2	1	[frac]

Tabla 5.7.15 Propiedades del pozo inyector de CO2.

Se proponen evaluar 6 escenarios, los dos primeros se consideran isotérmicos con gastos de inyección diferentes, los últimos 4 casos consideran dos gastos diferentes y dos temperaturas de inyección de CO2 diferentes. (Tabla 5.7.16)

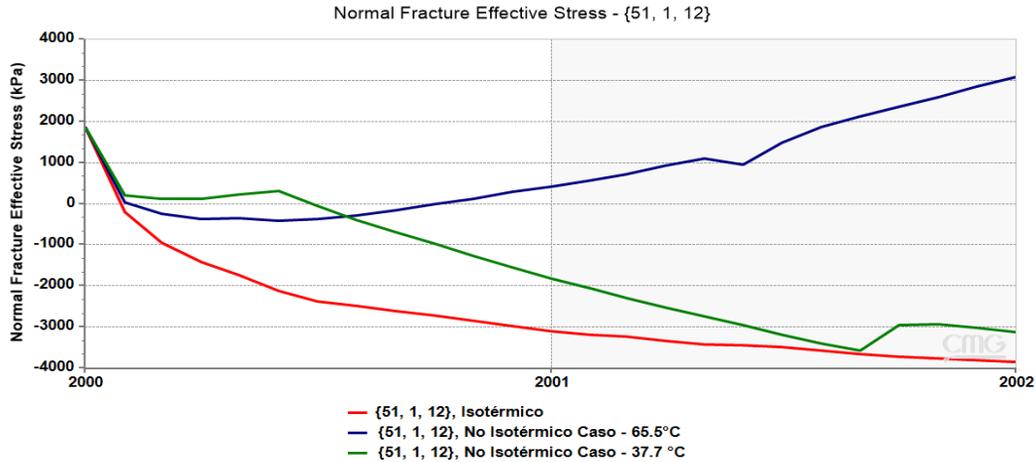
Escenarios	Gasto [m3/d]	Temperatura de Inyección [°C]
Isotérmicos		
Caso 1	3E+05	-
Caso 2	5E+4	-
No isotérmicos		
Caso 3	3E+05	65.5
Caso 4	3E+05	65.5
Caso 5	5E+04	37.7
Caso 6	5E+04	37.7

Tabla 5.7.16 Escenarios propuestos.

A continuación, se presentan los resultados de los primeros dos casos.

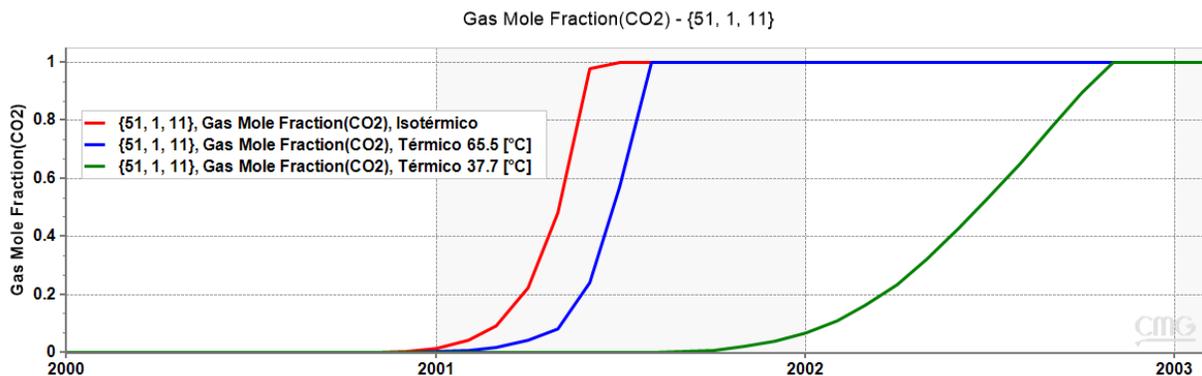
Para evaluar el esfuerzo normal efectivo en el sistema de fracturas naturales de las rocas sello se toman como referencia las celdas [51, 1, 6] y [51, 1, 12] que son las celdas localizadas por arriba del pozo inyector de CO2 (figura 5.7.3).

También, se observa que a menor temperatura de inyección (37.77 °C) la apertura del sistema de fracturas naturales que se genera en la roca sello requiere mayor tiempo para generarse si se compara con el modelo donde el CO2 es inyectado a una temperatura de 65.5 °C.



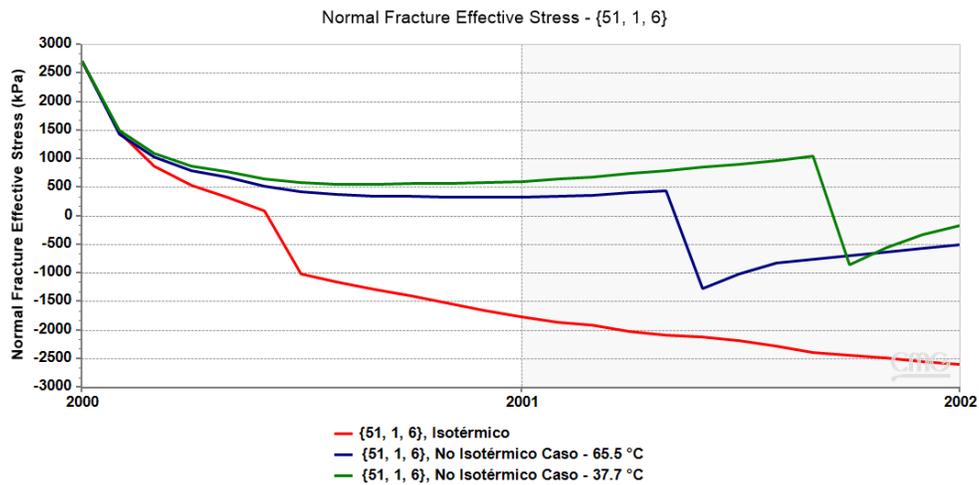
Gráfica 5.7.2 Esfuerzo efectivo normal en la roca sello – 2 (Bloque [51,1,12]) vs. tiempo, para los casos de alto gasto de inyección de CO2.

Para el caso isotérmico el tiempo para que ocurra la apertura del sistema de fracturas en la celda [51,1,12] es de 245 días mientras que para los casos donde el CO2 es inyectado a 65.5 °C y 37.77 °C es de 277 y 446 días, respectivamente (Gráfica 5.7.3).

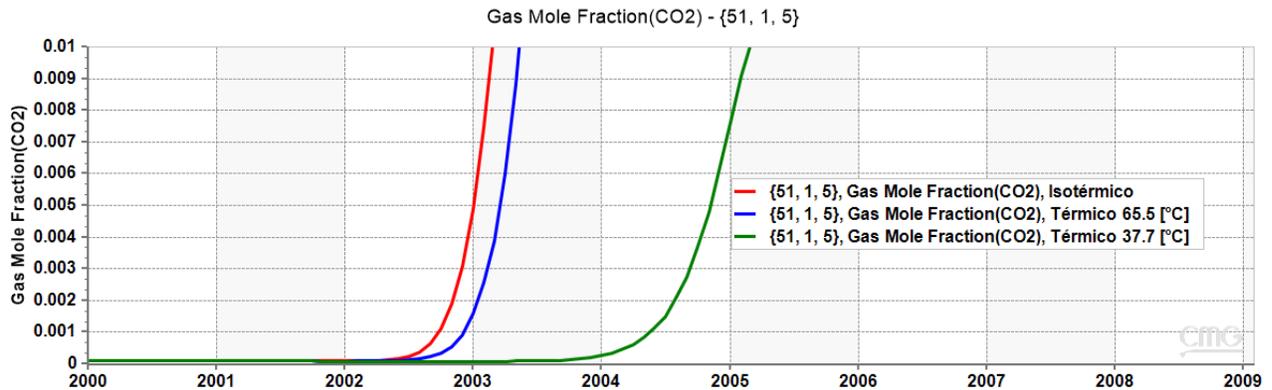


Gráfica 5.7.3 Fracción molar del CO2 para el bloque [51,1,11], Al existir una apertura de las fracturas en la roca sello el intervalo-2 asociado al bloque empieza a saturarse de CO2.

A continuación, se presentan los resultados relacionados al bloque [51, 1, 6] (gráfica 5.7.4), donde la apertura del sistema de fracturas ocurre tiempo después del bloque [51, 1, 12]. Para los casos isotérmicos y no isotérmicos, el comportamiento es muy similar. Para el caso isotérmico el tiempo para que ocurra la fisura es de 812 días mientras que para los casos no isotérmicos donde el CO₂ es inyectado a 65.5 °C y 37.77 °C son de 874 y 1306 días, respectivamente (Gráfica 5.7.5).

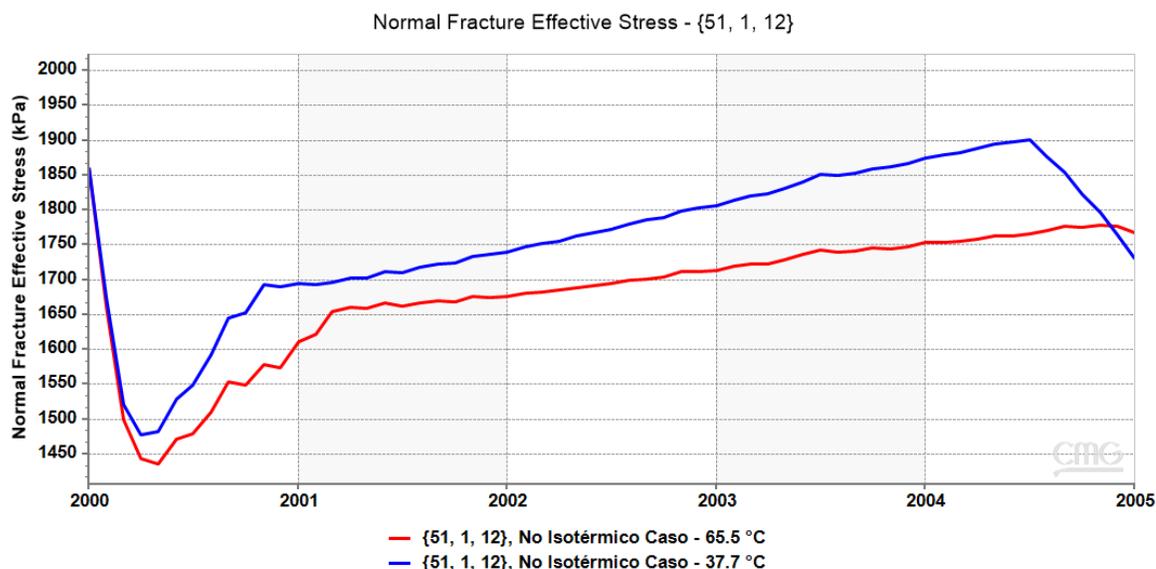


Gráfica 5.7.4 Esfuerzo efectivo normal en la roca sello – 2 (Bloque [51,1,6]) vs. tiempo, para los casos de alto gasto de inyección de CO₂.



Gráfica 5.7.5 Fracción molar del CO₂ para el bloque [51,1,5], Al existir una apertura de las fracturas en la roca sello-1 el intervalo-1 asociado al bloque empieza a saturarse de CO₂.

Para los casos donde se inyecta el CO2 a un gasto bajo (5E4 m³/día), el esfuerzo efectivo normal siempre permanece positivo por lo que no ocurre un fracturamiento en ninguna de las rocas sello.



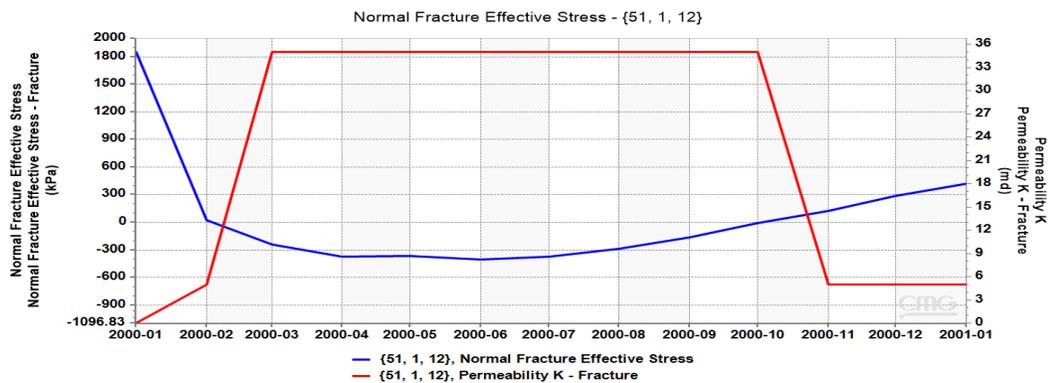
Gráfica 5.7.6 Esfuerzo efectivo normal en la roca sello – 2, bloque [51,1,12] vs. tiempo, para los casos de bajo gasto de inyección de CO2.

El gasto de inyección de CO2 de 3E5 m³/día en la roca sello – 2, representados por el bloque [51,1,12] permiten que exista el efecto de apertura de las fracturas naturales que ocurre cuando el esfuerzo normal efectivo es menor que cero.

La permeabilidad de la fractura aumenta abruptamente de 2.5E-8 [md] a 35 [md] cuando se presenta el fenómeno de fracturamiento. La fractura continúa abriéndose y la permeabilidad permanece constante mientras el CO2 continúa inyectándose. Después del periodo de inyección, el CO2 continúa disolviéndose en el acuífero, la alta presión de la región superior se disipa

gradualmente provocando que la apertura de la fractura se cierra lentamente, lo que lleva a una disminución de la permeabilidad de la fractura.

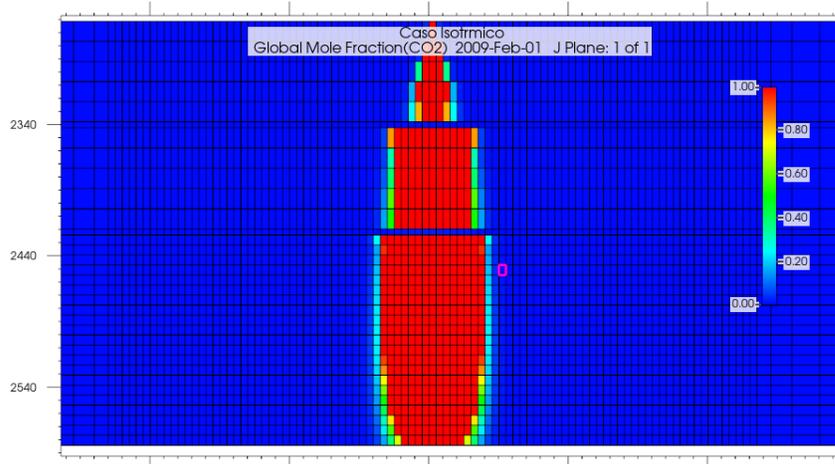
La siguiente gráfica (7.7.5) representa el efecto de Barton-Bandis, la permeabilidad de la fractura (línea roja) en la dirección “k”, representa la apertura y el cierre de la fractura con respecto del tiempo y el esfuerzo normal efectivo (línea azul). Después del cierre de la fractura la permeabilidad en la fractura disminuye, sin embargo, no alcanza el valor original (2.5E-8 [md]), esto implica que la fractura una vez creada siempre persistirá, en caso de inyectar nuevamente CO₂, la permeabilidad aumentará a lo largo de la curva roja para permitir que el gas se escape a las formaciones suprayacentes, aunque la fractura sea normal. En esta etapa el esfuerzo efectivo puede ser positivo.



Gráfica 5.7.7 Esfuerzo efectivo, Permeabilidad en la dirección “k” vs. tiempo, para el bloque [51, 1, 12].

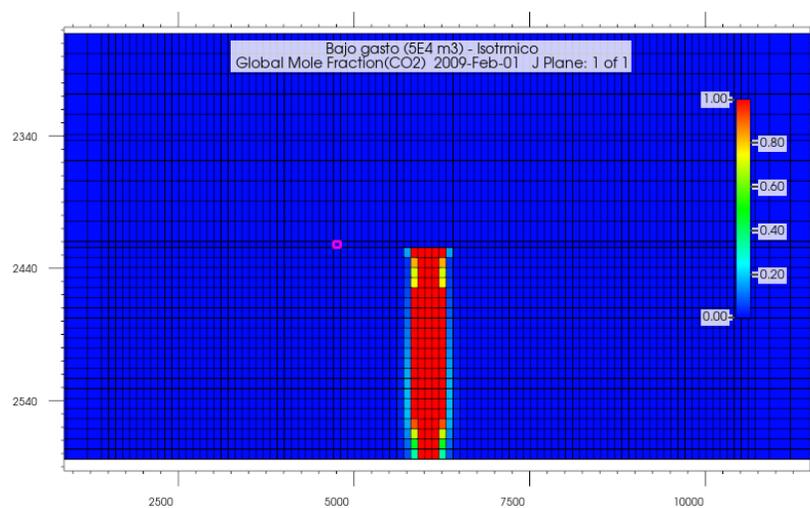
La siguiente gráfica (5.7.8) muestra la fuga de CO₂ a través de las fracturas naturales de la roca sello – 2 y la roca sello – 1 hacia las formaciones superiores al acuífero, se observa a continuación, el caso isotérmico a alto gasto de inyección cuando se tiene acoplado el módulo geomecánico. Como se puede observar en la gráfica (7.7.6), la saturación del gas aparece en las

formaciones superiores donde ambas rocas sello han sufrido de la apertura de las fracturas naturales.



Gráfica 5.7.8 Fracción molar del CO2 en fase gaseosa del plano "j" para el caso isotérmico, con 5 años de inyección de CO2 a alto gasto y tiempo total de simulación 9 años.

La gráfica (5.7.9), muestra una distribución similar sin acoplar los efectos geomecánicos, se observa que la saturación del gas queda confinado al acuífero y su columna es más ancha con respecto al caso que acopla el módulo geomecánico.



Gráfica 5.7.9 Fracción molar del CO2 en fase gaseosa del plano "j" para el caso isotérmico, con 5 años de inyección de CO2 a bajo gasto y tiempo total de simulación 9 años.

6 Conclusiones

Existen cuatro opciones para almacenamiento de CO₂ en formaciones geológicas, yacimientos de aceite y gas depresionados, acuíferos salinos profundos, yacimientos profundos de carbón y cavernas de sal. Sin embargo, los acuíferos salinos pueden proveer una gran capacidad de almacenamiento debido a su extensión y abundancia con respecto a las demás, sin embargo, es importante evaluar sus condiciones de presión, temperatura, profundidad, propiedades geomecánicas y capacidad inyectoria de los pozos.

Principalmente, existen dos grandes retos para almacenar CO₂ en acuíferos salinos, fugas hacia la superficie y el costo total de la tecnología, sin embargo, dichos retos están ampliamente discutidos en la literatura, sin embargo, aún existen retos por desarrollar relacionados a la inyección de CO₂ con mezcla de gases hidrocarburos y gases amargos y su relación directa con la disolución/precipitación de minerales.

Entender los mecanismos de entrapamiento del CO₂ durante y después de su inyección en acuíferos salinos es crucial, principalmente los mecanismos predominantes, como los entrapamientos; hidrodinámico, por solubilidad, y mineral. Dichos mecanismos aseguran el almacenamiento de CO₂ y se vuelven más importantes conforme el tiempo se incrementa. El mecanismo de entrapamiento más prometedor a largo plazo es la precipitación mineral del CO₂ ya que permite almacenarlo en fase sólida.

Existen diferentes modelos de solubilidad por lo que es esencial asegurar que el modelo utilizado represente el comportamiento entre el CO₂ y el agua a diferentes condiciones de presión y de temperatura. Cuando un modelo de solubilidad sobrestima las condiciones reales de particionamiento entre el CO₂ libre y el CO₂ disuelto, los efectos de entrapamiento mineral del CO₂ también son sobrestimados.

Para estudiar el comportamiento geoquímico se utilizó un simulador composicional que modela el transporte convectivo y dispersivo de componentes, equilibrio de fases entre la fase gaseosa y la fase acuosa, el equilibrio químico de las reacciones en la fase acuosa y las reacciones de precipitación/disolución mineral. El sistema de ecuaciones es totalmente implícito.

Se lograron describir los siguientes fenómenos; incremento de la densidad del agua debido a la disolución del CO₂, la migración descendente de plumas altamente densas, mineralización del CO₂. Los efectos asociados a la mineralización se logran observar en largos periodos de tiempo (400 años), disminuyendo la porosidad y la permeabilidad en las zonas cercanas al pozo inyector.

Existen varios simuladores que pueden describir el comportamiento geoquímico, sin embargo, el proceso es muy complejo por lo que las predicciones realizadas en largos periodos de tiempo podrían asociar diferentes incertidumbres. Las principales incertidumbres asociadas son; velocidades cinéticas de mineralización/precipitación, la obtención de datos geoquímicos y los anteriormente mencionados modelos de solubilidad.

Los modelos de transporte reactivo son herramientas poderosas para evaluar el comportamiento de las reacciones a largo plazo y a escala de campo, donde los modelos de laboratorio por si solos no podrían responder al comportamiento en dicha escala. Sin embargo, los resultados obtenidos solo pueden asegurar en el mismo grado y complejidad del modelo conceptual y de los datos de entrada.

Se estudió un simulador geomecánico acoplado a un simulador composicional para evaluar el impacto del gasto de inyección de CO₂, presión y temperaturas sobre las rocas sello. Se utilizó el modelo de Barton-Bandis para representar la fractura en las rocas sello y el incremento de permeabilidad. Los dos principales factores que afectan el fracturamiento en la roca sello es el gasto de inyección de CO₂ y la temperatura (la diferencia entre el pozo y el yacimiento). El principal factor que causa el fracturamiento en las rocas sello es el esfuerzo efectivo.

Para asegurar la integridad de la roca sello es necesario evaluar la inyección del CO₂ a bajos gastos y la temperatura baja comparada con la temperatura de yacimiento. La falla de la roca también puede ocurrir debido a la fuerza de corte y fallas en las formaciones geológicas, que no son consideradas en este estudio.

Referencias

1. Bakker, R.J., "Package FLUIDS 1, Computer programs for Analysis of Fluid Inclusion Data and for Modeling Bulk Fluid Properties," Chemical Geology Vol 194, pp 3-23, 2003.
2. Basbug. B., Gumrah, F., Oz, B., "Simulating the Effect of Deep Saline Aquifer Properties for CO₂ Sequestration," Journal of Canadian Petroleum Technology, Vol 46, No. 10, October 2007.
3. Bennion, B., Bachu, S., "Relative Permeability Characteristics for Supercritical CO₂ Displacing Water in a Variety of Potential Sequestration Zones in the Western Canada Sedimentary Basin," paper SPE 95547 presented at the 2005 SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Dallas, Texas, October 2005.
4. Chang, Y., et al., "A Compositional Model for CO₂ Floods Including CO₂ Solubility in Water," paper SPE 35164 presented at the 1996 SPE Permian Basin Oil and Gas Recovery Conference, Midland, Texas, March 1996.
5. Davison, J., "Capturing CO₂ Report. IEA Greenhouse Gas R&D Programme 2007," 23p, May 2007.
6. Dirik, I., Altintas, A., Bulbul, S., Gumrah, F., "Analytical Modeling of CO₂ Sequestration in Saline Aquifers" paper SPE 2004-248 presented at the Petroleum Society's 5th Canadian International Petroleum Conference, Calgary, Alberta, June 2004.
7. Economides, M.J., "Sequestering Carbon Dioxide in a Closed Underground Volume," paper SPE 124430 presented at the 2009 SPE Annual Technical Conference and Exhibition, New Orleans, Louisiana, October 2009.

8. Espie, A.A., "CO₂ Capture and Storage: Contributing to Sustainable World Growth," paper SPE 10936 presented at the International Petroleum Technology Conference, Doha, Qatar, November 2005.
9. Freeman, W., Glenn, V., "Stratigraphic Analysis of the Navajo sandstone. Journal of Sedimentary Petrology," Vol. 45, No. 3, pp 651-668, September 1975.
10. Greenhouse Gas R&D Programme IEA. Geological Storage of CO₂. <http://www.ieagreen.org.uk>.
11. Greenhouse Gas R&D Programme IEA. <http://www.ieagreen.org.uk>.
12. Hall, H.N., "Compressibility of Reservoir Rocks," Trans., AIME No.198, pp 309311, 1953.
13. Harvey, A.H., "Semiempirical Correlation for Henry's Constants over a Large Temperature Ranges," AIChE Journal, Vol.42, No.5, pp 1491-1494, May 1996.
14. Holtz, M.H., "Residual Gas Saturation to Aquifer Influx: A Calculation Method for 3-D Computer Reservoir Model Construction," paper SPE 75502 presented at the SPE Gas Technology Symposium, Calgary, Alberta, May 2002.
15. Kumar, A., Noh, M., Pope, G.A., Sepehrnoori, K., "Reservoir Simulation of CO₂ Storage in Deep Saline Aquifers," SPE paper 89343 presented at the 2004 SPE/DOE Fourteenth Symposium on Improved Oil Recovery, Tulsa, Oklahoma, April 2004.
16. Kartikasurja, D., et al., "Study of Produced CO₂ Storage into Aquifer in an Offshore Field, Malaysia," Paper SPE 114553 presented at the 2008 SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition, Perth, Germany, October 2008.
17. Land, C.S.: "Calculation of Imbibitions Relative Permeability for Two and Three- phase Flow from Rock Properties," Soc. Pet. Eng. J Vol.8, No. 2, pp 149-156, June1968.

18. Li, Y., Nghiem, L.X., "Phase Equilibrium of Oil, Gas and Water/Brine mixtures from a Cubic Equation of State and Henry's Law," Canadian J. Chem. Eng, pp 486-496, June 1986.
19. Mo, S., Akervoll, I., "Modeling Long-Term CO₂ Storage in Aquifer with a Black- Oil Reservoir Simulator," paper SPE 93951 presented at the 2005 SPE/EPA/DOE Exploration and Precaution Environmental Conference, Galveston, Texas, March 2005.
20. Nghiem, L. et al., "Modeling CO₂ Storage in Aquifers with a Fully-Coupled Geomechanical EOS Compositional Simulator," paper SPE 89474 presented at the 2004 SPE/DOE 14th Symposium on Improved Oil Recovery, Tulsa, Oklahoma, April 2004.
21. Nghiem, L. et al., "Simulation of CO₂ Storage in Saline Aquifers," paper SPE 125848 presented at the 2009 SPE/EAGE Reservoir Characterization and Simulation Conference, Abu Dhabi, UAE, October 2009.
22. Ozah, R.C., et al., "Numerical Simulation of the Storage of Pure CO₂ and CO₂- H₂S Gas Mixtures in Deep Saline Aquifer," paper SPE 97255 presented at the 2005 SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Dallas, Texas, October 2005.
23. Ortovela, P., Merino, E., Moore, C. and Chadam, J., "Geochemical Self- Organization I: Reaction-Transport Feedbacks and modeling Approach," American. Sci, Vol. 287, pp 979-1007, 1987.
24. Parry, W.T et al., "Diagenetic Characteristics of the Jurassic Navajo Sandstone in the Covenant oil field, central Utah Thrust belt," AAPG Bulletin, Vol. 93, No. 8, pp 1039-1061, August 2009.
25. Peng, D.Y. and Robinson, D.B.: "A new Two-Constant Equation of State," Ind.Eng.Chem. Fundam., Vol.15, pp 59-64, 1976.

26. Richards, H.G., "Cyclic Deposition in the Jurassic Carmel Formation of Eastern Utah," *Journal of Sedimentary Petrology*, Vol. 28, No. 1, pp 40-45, March 1958.
27. Sengul, M., "CO₂ Sequestration, A Safe Transition Technology," paper SPE 98617 presented at the SPE International Conference on Health, Safety, and Environmental in Oil and Gas Exploration and Production, Abu Dhabi, April 2006.
28. Xie, X., Economides, M., "The impact of Carbon Geological Sequestration," paper SPE 120333 presented at the 2009 SPE Americas E&P Environmental & Safety Conference, San Antonio, Texas, March 2009.
29. Xu, T., Apps, J.A and Pruess, K., "Analysis of Mineral Trapping for CO₂ Disposal in Deep Aquifers," Lawrence Berkeley National Laboratory Report LBLN-46992, Berkeley, California, 2000.
30. Gunter, W.D., Wong, S., Cheel, D.B. and Sjostrom, G.: "Large CO₂ Sinks: Their Role in the Mitigation of Greenhouse Gases from and International, National (Canadian) and Provincial (Alberta) Perspective," *Applied Energy*, Vol. 61 (1998) 209-227.
31. Bachu, S., Gunter, W.D. and Perkins, E.H.: "Carbon Dioxide Disposal," *Aquifer Disposal of Carbon Dioxide*, Brian Hitchon Editor, Geoscience Publishing Ltd., Edmonton, Alberta, 1996, 11-22.
32. Hitchon, B., Gunter, W.D., Genthiz, T. and Bailey, R.T.: "Sedimentary Basins and Greenhouse Gases: A Serendipitous Association," *Energy Convers. Mgmt.*, Vol. 40 (1999) 825-843.
33. Tanaka, S., Koide H. and Sasagawa, A.: "Possibility of Underground CO₂ Sequestration in Japan," *Energy Convers. Mgmt.*, Vol. 36 (1995) 527-530.

34. Koide, H., Takahashi, M. and Tsukamoto, H.: "Self-Trapping Mechanisms of Carbon Dioxide in the Aquifer Disposal, Energy Conversion and Management, Vol. 36 (1995) 505-508.
35. Koide, H.: "Prospect of Geological Sequestration of CO₂ for Greenhouse Gas Mitigation and Natural Gas Recovery," Int. J. Soc. Mat. Eng. for Resources, Vol. 7 (1999) 4-10.
36. Baklid, A., Korbol, R. and Owren, G.: "Sleipner Vest CO₂ Disposal, CO₂ Injection Into a Shallow Underground Aquifer," paper SPE 36600, Proceedings 1996 SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Denver, Colorado, 6-9 October 1996.
37. Kongsjorden, H., Kárstad, O. and Torp, T.A.: "Saline Aquifer Storage of Carbon Dioxide in the Sleipner Project," Waste Management, Vol. 17 (1997) 303-308.
38. Chadwick, R.A., Zweigel, P., Gregersen, U., Kirby, G.A.,
39. Holloway, S. and Johannessen, P.N.: "Geological
40. Characterization of CO₂ Storage Sites: Lesson from Sleipner, Northern North Sea," Proceedings 6th Greenhouse Gas Technologies Conference (GHGT6), Kyoto, Japan, 1-4 October 2002.
41. Emberley, S., Hutcheon, I., Shevalier, M., Durocher, K., Gunter, W.D. and Perkins, E.H.: "Geochemical Monitoring of Fluid-Rock Interaction and CO₂ Storage at the Weyburn CO₂-Injection Enhanced Oil Recovery Site, Saskatchewan, Canada," Proceedings 6th Greenhouse Gas Technologies Conference (GHGT6), Kyoto, Japan, 1-4 October 2002.
42. van der Meer, L.G.H.: "CO₂ Storage in the Subsurface," Proceedings 6th Greenhouse Gas Technologies Conference (GHGT6), Kyoto, Japan, 1-4 October 2002.

43. Wawersik, W.R., Rudnicki, J.W., Dove, P., Harris, J., Pyrak- Nolte, L., Orr, Jr., F.M., Ortoleva, P.J., Richter, F., Warpinski, N.R., Wilson, J.L. and Wong, T.-F.: "Terrestrial Sequestration of CO₂: An Assessment of Research Needs," *Advances in Geophysics*, Vol. 43 (2001) 97-177.
44. Lasaga, A.C.: "Fluid Flow and Chemical Reaction Kinetics in Metamorphic Systems: A New Simple Model," *Earth and Planetary Science Letters*, Vol. 94 (1989) 417-424.
45. Lasaga, A.C. and Rye, D.M.: "Fluid Flow and Chemical Reaction Kinetics in Metamorphic Systems," *American J. of Science*, Vol. 293 (1993) 361-404.
46. Lewis, F.M., Voss, C.I. and Rubin, J.: "Solute Transport with Equilibrium Aqueous Complexation and Either Sorption or Ion Exchange: Simulation Methodology and Applications," *J. of Hydrology*, Vol. 90 (1987) 81-115.
47. Lichtner, P.C.: "Continuum Model for Simultaneous Chemical Reactions and Mass Transport in Hydrothermal Systems," *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 49 (1985) 779-800.
48. Lichtner, P.C.: "The Quasi-Stationary State Approximation to Coupled Mass Transport and Fluid-Rock Interactions in a Porous Medium," *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 52 (1988) 143-165.
49. Lichtner, P.C.: "The Quasi-Stationary State Approximation of Fluid/Rock Interaction: Local Equilibrium Revisited," *Diffusion, Atomic Ordering and Mass Transport*, J. Ganguly Editor; *Advances in Physical Geochemistry* 8; Springer-Verlag, New York (1991) 452-557.
50. 19. Lichtner, P.C.: "Time-Space Continuum Description of
51. Fluid/Rock Interaction in Permeable Media, *Water Resour. Res.*, Vol. 28 (1992) 3135-3155.
52. Lichtner, P.C.: "Scaling Properties of Time-Space Kinetic Mass Transport Equations and the Local Equilibrium Limit," *Ameri. J. Sci.*, Vol. 293 (1993) 257-296.

53. Liu, X. and Ortoleva, P.: "A General-Purpose Geochemical Reservoir Simulator," paper SPE 36700, Proceedings SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Denver, Colorado, 6-9 October 1996.
54. Liu, X. and Ortoleva, P.: "A Coupled Reaction and Transport Model for Assessing the Injection, Migration and Fate of Waste Fluids," paper SPE 36640, Proceedings SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Denver, Colorado, 6-9 October 1996.
55. Liu, X., Ormond, A., Bartko, K., Li, Y. and Ortoleva, P.: "A Geochemical Reaction-Transport Simulator for Matrix Acidizing Analysis and Design," J. Petroleum Science and Engineering, Vol. 17 (1997) 181-196.
56. Mangold, D.C. and Tsang, C.-F.: "A Summary of Subsurface Hydrological and Hydrochemical Models," Review of Geophysics, Vol. 29 (1991) 51-79. Ortoleva, P., Merino, E., Moore, C. and Chadam, J.: "Geochemical Self-Organization I: Reaction-Transport Feedbacks and Modelling Approach, Ameri. J. Sci., Vol. 287 (1987) 979-1007.
57. Reeves, H.W. and Abriola, L.M.: "An Iterative Compositional Model for Subsurface Multiphase Flow," Journal of Contaminant Hydrology, Vol. 14 (1994) 249-276.
58. Sevougian, S.D., Lake, L.W. and Schechter, R.S.: "A New Geochemical Simulator to Design More Effective Sandstone Acidizing Treatments," paper SPE 24780, Proceedings 67th SPE
59. Annual Technical Conference and Exhibition, Washington, DC, October 4-7, 1992.
60. Sevougian S.D., Schechter, R.S. and Lake, L.W.: "Effect of Partial Local Equilibrium on the Propagation of Precipitation/Dissolution Waves," Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 32 (1993) 2281-2304.

61. Steefel, C.I. and Lasaga, A.C.: "Putting Transport Into Water- Rock Interaction Models," *Geology*, Vol. 20 (1992) 680-684.
62. Yeh, G.T. and Tripathi, V.S.: "A Model for Simulating Transport of Reactive Multispecies Components: Model Development and Demonstration, *Water Resources Res.*, Vol. 27 (1991) 3075-3094.
63. Yeh, G.T. and Tripathi, V.S.: "A Critical Evaluation of Recent Developments in Hydrogeochemical Transport Models of Reactive Multichemical Components," *Water Resources Res.*, Vol. 25 (1989) 93-108.
64. Pruess, K., Xu. T., Apps, J.A. and Garcia, J.: "Numerical Modeling of Aquifer Disposal of CO₂," paper SPE 66537, Proceedings SPE/EPA/DOE Exploration and Production Environmental Conference, San Antonio, Texas, February 26-28, 2001.
65. White, S.P.: "Multiphase Nonisothermal Transport of Systems of Reacting Chemicals," *Water Resources Research*, Vol. 31, No. 7 (July 1995) 1761-1772.
66. Nghiem, L.X. and Rozon, B.J.: "A Unified Approach for Handling and Solving Large Systems of Equations in Reservoir Simulation," Proceedings of the First and Second International Forum on Reservoir Simulation, Alpbach, Austria, September 1988 & 1989, Paul Steiner Publisher, Leoben, Austria.
67. Collins, D.A., Nghiem, L.X., Li, Y.-K. and Grabenstetter, J.E.: "An Efficient Approach to Adaptive-Implicit Compositional Simulation With an Equation of State," *SPE Reservoir Engineering*, Vol. 7, No. 2 (May 1992) 259-264.
68. Peng, D.Y. and Robinson, D.B.: "A New Two-Constant Equation of State," *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, Vol. 15 (1976) 59-64.

69. Li, Y.-K. and Nghiem, L.X.: "Phase Equilibria of Oil, Gas and Water/Brine Mixtures from a Cubic Equation of State and Henry's Law," *Can. J. Chem. Eng.* (June 1986) 486-496.
70. Poling, B.E., Prausnitz, J.M. and O'Connell": *The Properties of Gases and Liquids*, Fifth Edition, McGraw-Hill, New York, NY, 2001, p. 9.38.
71. Rowe, A.M. and Chou, J.C.S.: "Pressure-Volume-Temperature- Concentration Relation of Aqueous NaCl Solutions", *J. Chem. Eng. Data*, Vol. 15 (1970) 61-66.
72. Kestin, J., Khalifa, H.E. and Correia, R.J.: "Tables of the Dynamic and Kinematic Viscosity of Aqueous NaCl Solutions in the Temperature Range 20-150°C and Pressure Range 0.1-35 MPa," *J. Phys. Chem. Ref Data*, Vol. 10 (1981) 71-87.
73. Bethke, C.M.: *Geochemical Reaction Modeling*, Oxford University Press, New York, 1996.
74. Kharaka, Y.K., Gunter, W.D., Aggarwal, P.K., Perkins, E. and DeBraal, J.D.: "SOLMINEQ.88: A Computer Program for Geochemical Modeling of Water-Rock Reactions," U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 88-4227, Menlo Park, California, 1989.
75. Delany, J.M. and Lundeen, S.R.: "The LLNL Thermochemical Database," Lawrence Livermore National Laboratory Report UCRL-21658.
76. Xu, T., Apps, J.A. and Pruess, K.: "Analysis of Mineral Trapping for CO₂ Disposal in Deep Aquifers," Lawrence Berkeley National Laboratory Report LBLN-46992 (2000), Berkeley, California.
77. Lindeberg, E. and Bergmo, P.: "The Long-Term Fate of CO₂ Injected into an Aquifer," *Proceedings 6th Greenhouse Gas Technologies Conference (GHGT6)*, Kyoto, Japan, 1-4 October 2002.

78. Ennis-King, J. and Paterson, L.: "Role of Convective Mixing in the Long-Term Storage of Carbon Dioxide in Deep Saline Formations," paper SPE 84344, Proceedings SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Denver, Colorado, 5-8 October 2003.
79. Thibeau, S., Nghiem, L.X. and Ohkuma, H.: "A Modeling Study of the Role of Selected Minerals in Enhancing CO₂ Mineralization During CO₂ Aquifer Storage", paper SPE 109739 presented at the 2007 SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Anaheim, California, USA, November 2007.
80. Nghiem, L., Yang, C., Shrivastava, V., Kohse, B., Hassam, M., Chen, D. and Card, C.: "Optimization of Residual Gas and Solubility Trapping for CO₂ Storage in Saline Aquifers", paper SPE 119080 presented at the 2009 SPE Reservoir Simulation Symposium, The Woodlands, Texas, USA, February 2009.
81. Rutqvist, J., Birkholzer, J.T. and Tsang, C.F.: "Coupled Reservoir-Geomechanical Analysis of the Potential for Tensile and Shear Failure Associated With CO₂ Injection in Multilayered Reservoir-Caprock Systems", International Journal of Rock Mechanics & Mining Sciences, Vol.45, pp. 132-143, 2008.
82. Lucier, A., Zoback, M., Gupta, N. and Ramakrishnan, T.S.: "Geomechanical Aspects of CO₂ Sequestration in a Deep Saline Reservoir in the Ohio River Valley Region", Environmental Geosciences, Vol. 13 (2), pp. 85-103, 2006.
83. Zoback, M. D., Ross, H. and Lucier, A.: "Geomechanics and CO₂ Sequestration", GCEP Technical Report, pp. 1 - 12, 2006.

84. Comerlati, A., Ferronato, M., Gambolati, G., Putti, M. and Teatini, P.: "Fluid-Dynamic and Geomechanical Effects of CO₂ Sequestration below the Venice Lagoon", *Environmental & Engineering Geoscience*", Vol. 12 (3), pp. 211-226, 2006.
85. Kim, J., Tchelepi, H.A. and Juanes, R.: "Stability, Accuracy and Efficiency of Sequential Methods for Coupled Flow and Geomechanics", paper SPE 119084 presented at the 2009 SPE Reservoir Simulation Symposium, The Woodlands, Texas, USA, February 2009.
86. Tran, D., Nghiem, L. and Buchanan L.: "Aspects of Coupling between Petroleum Reservoir Flow and Geomechanics", paper ARMA 09-08 presented at the 43rd US Rock Mechanics Symposium and 4th US-Canada Rock Mechanics Symposium, Asheville, NC, USA, June 28-July 1, 2009.
87. Pan, F., Sepehrnoori, K. and Chin, L.: "A New Solution Procedure for a Fully Coupled Geomechanics and Compositional Reservoir Simulator", paper SPE 119029 presented at the 2009 SPE Reservoir Simulation Symposium, The Woodlands, Texas, USA, February 2009.
88. Nghiem, L., Sammon, P., Grabenstetter, J. and Ohkuma, H.: "Modeling CO₂ Storage in Aquifers with a Fully-Coupled Geochemical EOS Compositional Simulator", paper SPE 89474 presented at the 2004 SPE/DOE Fourteenth Symposium on Improved Oil Recovery, Tulsa, Oklahoma, USA, April 2004.
89. Tran, D., Nghiem, L. and Buchanan, L.: "An Overview of Iterative Coupling Between Geomechanical Deformation and Reservoir Flow", paper SPE 97879 presented at the 2005 International Thermal Operations and Heavy Oil Symposium, Calgary, November 2005.

90. Tran, D., Buchanan, L. and Nghiem, L.: "Improved Gridding Technique for Coupling Geomechanics to Reservoir Flow", paper SPE 115514-PP presented at the 2008 SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Denver, September 2008.
91. Settari, A. and Walters, D.A.: "Advances in Coupled Geomechanical and Reservoir Modeling with Application to Reservoir Compaction," paper SPE 51927 presented at the 1999 SPE Reservoir Simulation Symposium, Houston, February, 1999.
92. Chin, L. Y., Thomas, L.K., Sylte, J.E. and Pierson, R.G.: "Iterative Coupled Analysis of Geomechanics and Fluid Flow for Rock Compaction in Reservoir Simulation", Oil & Gas Science Technology - Rev. IFP, Vol. 57 (5), pp. 485-497, 2002.
93. Samier, P. and De Gennaro, S.: "Practical Iterative Coupling of Geomechanics With Reservoir Simulation", paper SPE 106188 presented at the 2007 SPE Reservoir Simulation Symposium, Houston, February, 2007.
94. Dean, R.H., Gai, X., Stone, C.M. and Minkoff, S.E.: "A Comparison of Techniques for Coupling Porous Flow and geomechanics", paper SPE 79709 presented at the 2003 SPE Reservoir Simulation Symposium, Houston, February, 2003.
95. Tran, D., Nghiem, L., Buchanan, L., Geilikman, M., Leshchyshyn, T., Hannan, S. and Wong, S.W.: "Modelling Thermal Geomechanical Effects on Simulation Porosity", in Proceedings of the 42nd US Rock Mechanics Symposium and 2nd US-Canada Rock Mechanics Symposium, San Francisco, June 29- July 2, 2008.
96. Tran, D. Settari, A. and Nghiem, L.: "New Iterative Coupling between a Reservoir Simulator and a Geomechanics Module", SPE Journal, Vol. 9 (3), pp. 362-369, 2004.
97. GEM User's Guide - Version 2022.10, Computer Modelling Group Ltd., Calgary, AB, Canada.

98. Harvey, A.H.: "Semi-empirical Correlation for Henry's Constants over Large Temperature Ranges," *AIChE J.*, Vol. 42, No. 5 (May 1996) pp. 1491-1494.

Apéndice A. Geomecánica aplicada al almacenamiento de CO2

Ap. A.1. Fuga en rocas sello

Uno de los principales riesgos asociados con el secuestro de CO2 en acuíferos, es la posible fuga de este gas a través de las rocas sello y los problemas que podrían generarse debido a la migración del CO2 en acuíferos potables más someros o a la atmósfera. Es indispensable estudiar los factores responsables de la migración en este tipo de estratos antes de iniciar un programa de inyección para evitar posibles problemas por migración. Los factores potenciales de fuga no solo son dependientes del tipo de formación, la integridad de la roca sello, los mecanismos de atrapamiento y las posibles alteraciones geoquímicas, también, de los gastos de inyección, las cargas externas que actúan sobre la formación almacenadora y los efectos geomecánicos resultantes.

Ap. A.1.1. Conceptos básicos de la mecánica de rocas

Las rocas del subsuelo están sujetas a fuerzas internas y externas, como la presión de poro, los esfuerzos de sobrecarga y los esfuerzos tectónicos. Las variaciones de estas fuerzas a través del tiempo geológico pueden ocasionar diferentes deformaciones en las rocas, dependiendo de la magnitud y dirección en que se apliquen estos cambios, así como los materiales que se deformen. Los yacimientos petroleros y los acuíferos salinos también pueden experimentar deformaciones una vez que entren a producción o inyección. En este caso, la alteración de la estructura interna de la roca (por ejemplo, el colapso de los poros, la falla de la roca, cambios en la apertura de las fracturas) transforma las propiedades estáticas y dinámicas

de la roca como la porosidad y la permeabilidad que eventualmente afectarán el rendimiento de producción y/o inyección en los pozos.

Es importante conocer o estimar las propiedades mecánicas de los yacimientos sensibles a los esfuerzos, la magnitud inicial, la dirección de los esfuerzos y la evolución de dichos parámetros durante los periodos sujetos a estudio. A continuación, se presenta una descripción teórica básica de la geomecánica de este tipo de formaciones y de las principales propiedades de las rocas que están involucradas. Cabe recalcar que para efectos prácticos se considerará una notación positiva de esfuerzo/deformación para compresión y negativa para extensión.

Ap. A.1.1.1 Gradiente de fractura

El gradiente de fractura es el punto en el que la roca puede fracturarse a determinada profundidad, puede ser muy cercano al valor máximo de esfuerzo. La presión de inyección no debe exceder la presión de fractura (Figura A.1.2.1).

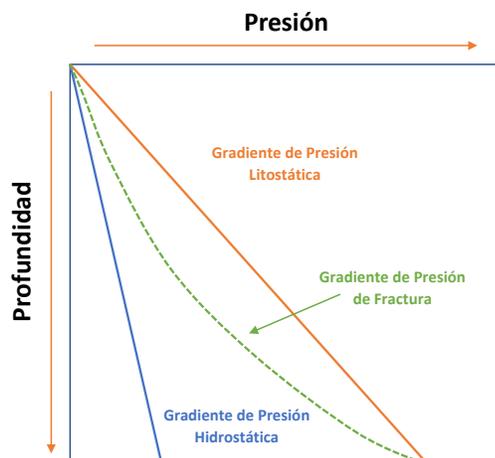


Figura. Ap. A.1.1.1 Comportamiento del gradiente de fractura.

Ap. A.1.1.2 Poroelasticidad

La teoría de poroelasticidad es basada en la Ley de Hook (también llamada Ley de Esfuerzo – Deformación), se usa para describir el comportamiento elástico lineal de muchos materiales sólidos debido a la aplicación de fuerzas. La modificación realizada a la fórmula original es debido a que se introduce un término de presión que se muestra en las ecuaciones (A.1.1) para el caso de un sistema de coordenadas en 3 dimensiones, alineado con los esfuerzos ortogonales principales (Biot, 1941).

$$\left. \begin{aligned} E_{\varepsilon_1} &= \sigma_1 - \nu(\sigma_2 + \sigma_3) - \frac{PE}{3H} \\ E_{\varepsilon_2} &= \sigma_2 - \nu(\sigma_1 + \sigma_3) - \frac{PE}{3H} \\ E_{\varepsilon_3} &= \sigma_3 - \nu(\sigma_1 + \sigma_2) - \frac{PE}{3H} \end{aligned} \right\} \text{Ec. Ap. A.1.1.1}$$

Donde

E : Módulo de Young

ν : Relación de Poisson

ε : Esfuerzo (deformación normal)

P : Presión de poro

H : Constante poroelástica

$$H = 1/(C_b - C_s)$$

Ec. Ap. A.1.1.2

Donde C_b es la compresibilidad de la roca y C_s es la compresibilidad de los granos de roca.

La fórmula antes presentada se desarrolló considerando un material isotrópico, condiciones reversibles de esfuerzo - deformación y en equilibrio, relación esfuerzo - deformación lineal y en deformaciones pequeñas.

Es recomendable seleccionar el sistema de coordenadas en la dirección de los esfuerzos principales para simplificar el número de parámetros en las condiciones iniciales, ya que los esfuerzos y las deformaciones cortantes son iguales a cero. Por lo tanto, la matriz que se muestra en la figura. Ap. A.1.1.2, se puede simplificar a esfuerzos normales ($\sigma_{xx}, \sigma_{yy}, \sigma_{zz}$). El caso general de un sistema de coordenadas arbitrario (esfuerzo cortante y esfuerzo diferente de cero) y la influencia de los cambios de temperatura en el estado de esfuerzos se describen a detalle en el libro Jaeger et al. (2007). El equilibrio de esfuerzos en coordenadas cilíndricas y esféricas para casos tales como esfuerzos alrededor del pozo (coordenadas cilíndricas), e inclusiones o cavidades (coordenadas esféricas) está documentado en la misma referencia.

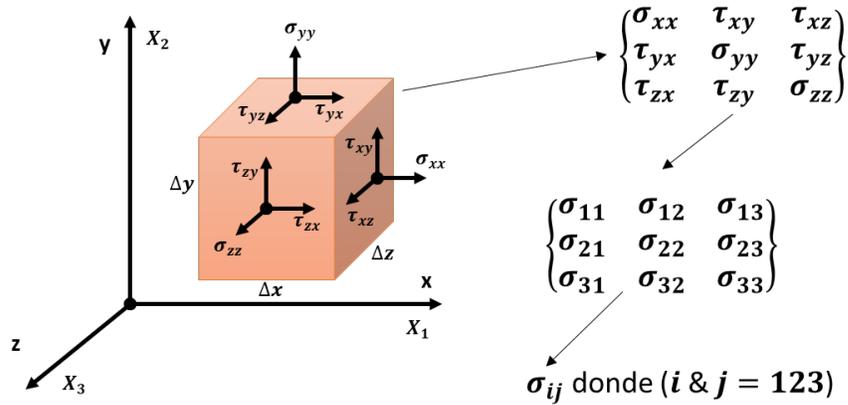


Figura. Ap. A.1.1.2 Tensor en 3D de esfuerzo normal y de corte para un sistema coordenado arbitrario. El símbolo σ se refiere a un esfuerzo normal mientras que τ se refiere a un esfuerzo de corte (Fuente: <http://www.sv.vt.edu/classes/ESM4714/methods/EEG.html>).

La ecuación anterior (Ec. Ap. A.1.1.1) muestra los cambios de deformación en función de los esfuerzos, pero puede expresarse de diferentes maneras, como el esfuerzo en función de la deformación (Ec. Ap. A.1.1.3).

$$\sigma_l = \lambda \varepsilon_v + 2G \varepsilon_l + \alpha P$$

Ec. Ap. A.1.1.3

Donde, l refiere a la dirección del esfuerzo – deformación y $\varepsilon_v = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3$, que es llamada deformación volumétrica.

Las constantes de elasticidad también son llamados parámetros de Lamé, λ y G dados por:

$$\lambda = E\nu / [(1 + \nu)(1 - 2\nu)]$$

Ec. Ap. A.1.1.4

$$G = E/[2(1 + \nu)]$$

Ec. Ap. A.1.1.5

La constante de poroelasticidad de Biot (α) viene dada por:

$$\alpha = 1 - C_s/C_b$$

Ec. Ap. A.1.1.6

Donde:

C_s : Compresibilidad del grano de roca.

C_b : Compresibilidad de la estructura rocosa

También, es comúnmente relacionada con el esfuerzo principal (σ_m) que es función del esfuerzo volumétrico (ε_v) como es descrito por Jaeger et al. (2007):

$$\sigma_m = K\varepsilon_v$$

Ec. Ap. A.1.1.7

El término K es llamado módulo volumétrico y es definido de la siguiente forma:

$$K = \lambda + \frac{2}{3}G$$

Ec. Ap. A.1.1.8

En cualquier caso, únicamente son necesarios dos parámetros independientes para definir el comportamiento lineal elástico. Davis y Selvadurai (1996) presentan treinta relaciones diferentes derivadas de los parámetros elásticos E , ν , λ , G y K .

Como ejemplo, se considera un sistema uniaxial donde los parámetros elásticos módulo de Young (E) y la relación de Poisson (ν) se utilizan para definir el comportamiento elástico de un material sólido isotrópico. En este caso, la ecuación (Ec. Ap. A.1.1.1) se convierte en $E\varepsilon_1 = \sigma_1$. Luego se utiliza la figura (Ap. A.1.1.3) para analizar la deformación lineal axial del material según la evolución del esfuerzo normal.

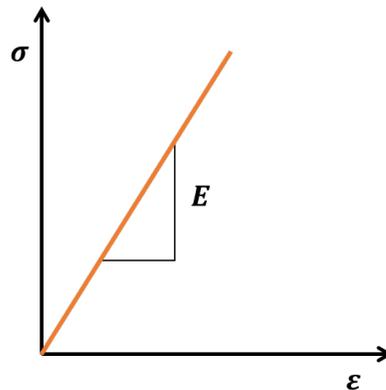


Figura. Ap. A.1.1.3 Comportamiento esfuerzo – deformación lineal para un material sólido isotrópico.

Ap. A.1.1.3 Módulo de Young

Es definido como la relación entre el esfuerzo aplicado (σ) y la deformación resultante (ε) en la misma dirección. Se puede considerar como la rigidez de la roca (Jaeger et al. 1997). La ecuación general que define a E es la siguiente:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon}$$

Ec. Ap. A.1.1.9

Ap. A.1.1.4 Relación de Poisson

Cuando una roca se comprime en una dirección, no solo se acorta a lo largo de la dirección de carga, sino que también se expande en las direcciones laterales. Dicho efecto se cuantifica mediante la introducción de la relación de Poisson, que se define en la ecuación (Ec. Ap. A.1.1.10) como la relación entre la expansión lateral (ε_2) y la contracción longitudinal (ε_1), se muestra esquemáticamente en la siguiente figura. Ap. A.1.1.4:

$$\nu = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}$$

Ec. Ap. A.1.1.10

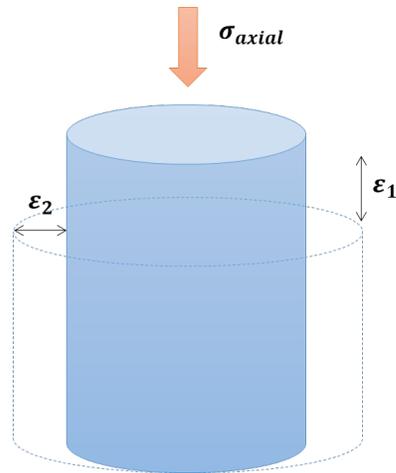


Figura. Ap. A.1.1.4 Deformación axial y transversal debido a los esfuerzos axiales. ϵ_1 representa la deformación axial mientras que ϵ_2 corresponde a la expansión total del material debido a la tensión axial.

Ap. A.1.1.5 Módulo de Corte

El módulo de corte, también llamado módulo de rigidez relaciona esfuerzo y deformación en un estado de corte puro. Mide la resistencia del material al cambiar de forma, este parámetro está relacionado con los parámetros elásticos E , λ y K .

Ap. A.1.1.6 Módulo volumétrico

Es básicamente el inverso de la compresibilidad de la roca y mide la resistencia del material contra la compresión hidrostática (Fjaer et al. 2008). Esta deformación está relacionada con el esfuerzo volumétrico ($\epsilon_v = \epsilon_x + \epsilon_y + \epsilon_z$) más que con la deformación lineal (Settari, 2011). La relación axial entre K y los parámetros elásticos λ y G se muestran arriba en la ecuación (Ec. Ap. A.1.1.4). Este parámetro a menudo se expresa en términos del módulo de Young y la relación de Poisson de la siguiente forma:

$$K = E/[3(1 - 2\nu)]$$

Ec. Ap. A.1.1.11

Ap. A.1.1.7 Esfuerzo efectivo

Como se mencionó anteriormente, el estado tensorial se expresa comúnmente por sus tres esfuerzos perpendiculares principales (esfuerzos horizontales máximos y mínimos y esfuerzos verticales), que corresponden a los esfuerzos totales ortogonales que actúan en el límite del elemento. Sin embargo, en el medio poroso, solo una parte del esfuerzo total, llamado esfuerzo efectivo (σ') afecta la resistencia de los granos de roca sólida. El esfuerzo total (σ) y el esfuerzo efectivo (σ') se relacionan de la siguiente forma:

$$\sigma' = \sigma - \alpha * P$$

Ec. Ap. A.1.1.12

Donde

α : Coeficiente poroelástico de Biot o constante de Biot.

P : Presión de Poro.

La constante de Biot (α) generalmente varía entre 0 y 1 para rocas cuya donde solo existe solo una fase mineral, ya que describe la eficiencia de la presión del fluido para contrarrestar el esfuerzo total aplicado. Sin embargo, Zoback y Byerlee (1975) demostraron que la constante de Biot de algunas areniscas ricas en arcilla puede llegar a 3 o 4. Walls y Nur (1979), encontraron que puede variar de 1.2 para algunas areniscas limpias a 7.1 para areniscas que contienen 20% de arcilla. Los valores de Biot mayores de la unidad podrían atribuirse al hecho de que la mayoría

de las areniscas no están compuestas por un solo mineral. La constante de Biot depende de la geometría de los poros y de las propiedades físicas de los constituyentes del sistema sólido y de la carga aplicada (Thiercelin, 2007). Se observa a partir de la ecuación Ec. Ap. A.1.1.12 que a medida que disminuye la presión de poro aumenta el esfuerzo efectivo y aumenta el riesgo de falla de la roca. La figura. Ap. A.1.1.5 muestra la relación entre la presión intersticial, el esfuerzo efectivo y el esfuerzo total.

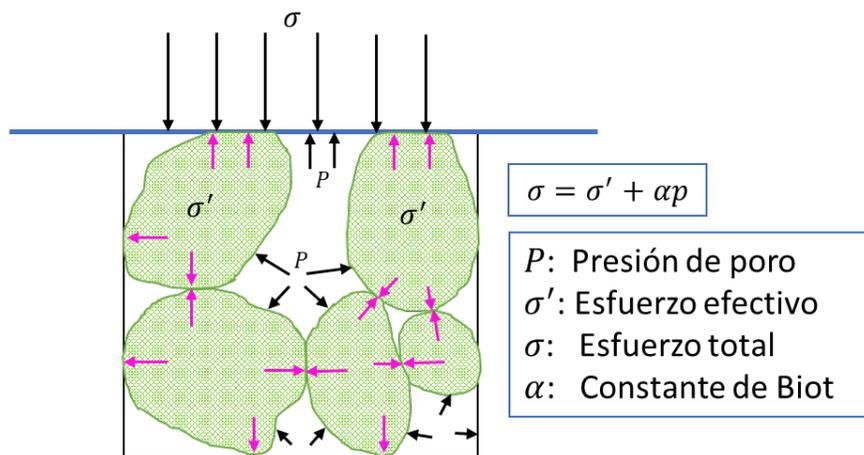


Figura. Ap. A.1.1.5 Presión de poro, esfuerzo efectivo y total actuando en el medio poroso (Tran et al. 2005).

Ap. A.1.1.8 Comportamiento no elástico

Hasta ahora se ha descrito el comportamiento lineal del esfuerzo y la deformación, sin embargo, en cierto punto de carga, las rocas y otros materiales experimentan una deformación irreversible y permanente, aunque la carga se elimine por completo. Este comportamiento se denomina, comportamiento no elástico o plástico. Cuando se retira la carga el material tiende a recuperar parcialmente su estructura original siguiendo una trayectoria paralela a la región

elástica, pero partiendo del valor donde se retiró la carga (histéresis). Un ejemplo de esta situación es la compactación de rocas debido a la producción, en cuyo caso no es posible revertir totalmente esta compactación aun que se llegara a recuperar la presión inicial, como un proceso de mantenimiento de presión mediante inyección de agua.

En una prueba de esfuerzo axial, el punto de esfuerzo donde la deformación de la roca se vuelve irreversible se llama punto de fluencia, y el punto de esfuerzo máximo donde la deformación de la roca se vuelve irreversible se le llama punto de fluencia y el punto de esfuerzo máximo donde la roca falla se llama resistencia de la compresión uniaxial (UCS). La deformación después de este punto dependerá de las propiedades mecánicas del material, pero esencialmente cualquier tipo de roca pierde su capacidad de soportar cargas; por lo tanto, si se excede el UCS se requiere de menos esfuerzo para generar la deformación adicional del material.

La siguiente figura. Ap. A.1.1.6, muestra tres caminos diferentes de esfuerzo – deformación después de la falla del material. El comportamiento elástico presentado en la figura (Ap. A.1.1.3) también se observa en la siguiente figura. En la ruta de endurecimiento por deformación, el material aun resiste la carga, pero la deformación adicional requiere menos esfuerzo (la pendiente o el módulo de Young “E” disminuye). En el caso de trayectorias perfectamente plástica el esfuerzo de desviación ($\sigma_1 - \sigma_3$) permanecerá constante para cualquier deformación adicional, este caso de comportamiento perfectamente plástico es usado para modelar la deformación de la roca en túneles y cavidades (Jaeger et al. 2007). Este último caso, frágil o ablandamiento por deformación corresponde a rocas que se fracturan después de cierta carga. La deformación aumenta y la roca no puede resistir la carga y como resultado, el

esfuerzo disminuye, dicho comportamiento generalmente es asociado a arenas cementadas, calizas y rocas como el granito (Marsden, 1997).

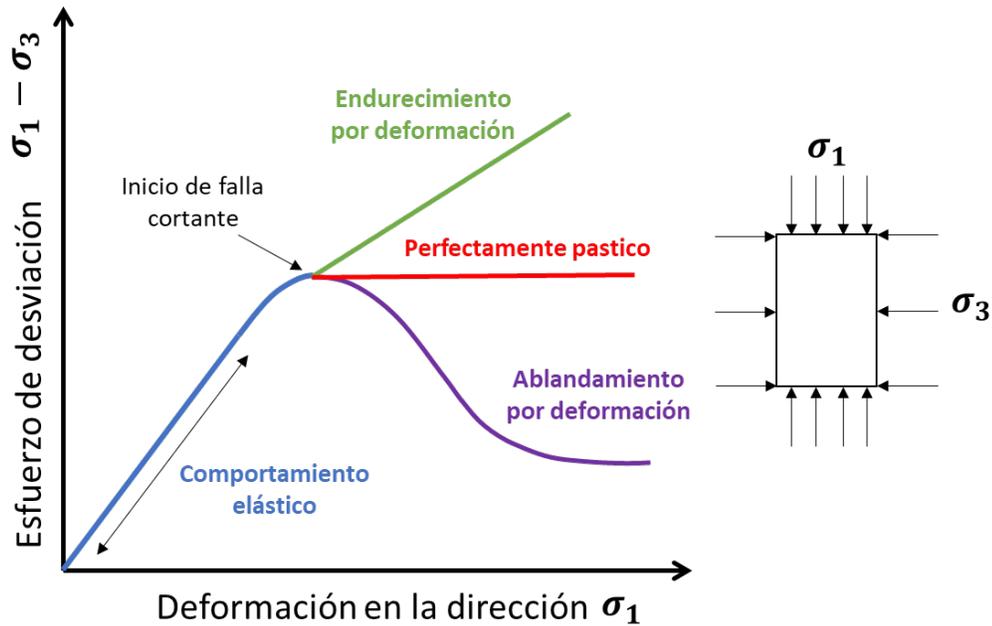


Figura. Ap. A.1.1.6 Comportamiento no-elástico para materiales con diferentes propiedades mecánicas (Marsden, 2007).

Ap. A.1.1.9 Modelo de Mohor-Coulomb

Considera que las fallas en las rocas se producen en un plano donde se aplica el esfuerzo cortante, debe ser lo suficientemente grande como para exceder un parámetro denominado cohesión, que está relacionado con la fuerza interna del material que evita la falla y el esfuerzo normal, actúa perpendicularmente al plano. La siguiente ecuación (Ec. Ap. A.1.1.13) se utiliza para determinar el esfuerzo cortante (τ) requerido para promover la falla.

$$\tau = C + \sigma_n * \tan(\phi)$$

Ec. Ap. A.1.1.13

Donde

C : Cohesión

σ_n : Esfuerzo normal al plano

ϕ : Ángulo de fricción

El criterio de Mohor-Coulomb se representa, para un caso de esfuerzo 2D, como un semicírculo (o círculo de Mohr) en un gráfico de esfuerzo cortante (τ) contra esfuerzo normal (σ) como se muestra en la siguiente figura. Ap. A.1.1.7. En esta gráfica la línea discontinua indica la envolvente de falla y el diámetro del semicírculo se define como la diferencia entre los esfuerzos máximos y mínimos (también llamado esfuerzo desviador), que se puede ver como el esfuerzo axial (σ_1) y el esfuerzo lateral o esfuerzo de confinamiento (σ_3) en una prueba de laboratorio de una pieza cilíndrica.

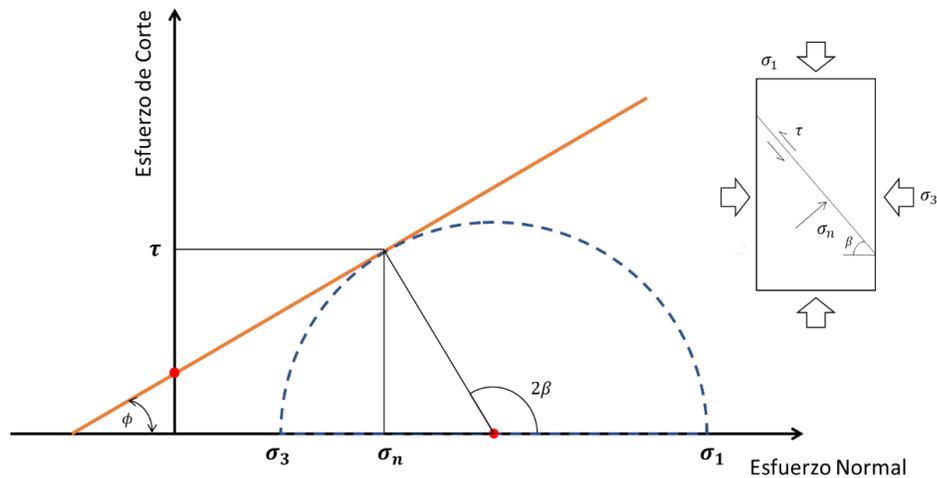


Figura. Ap. A.1.1.7 Diagrama Semicircular de Mohr. σ_1 y σ_3 representan el esfuerzo máximo y mínimo respectivamente. σ_n es el esfuerzo normal en el momento de la falla, C indica la fuerza de fricción interna del material (cohesión), ϕ es el ángulo de fricción, β , es el ángulo en el que se inicia la rotura media desde la dirección del máximo esfuerzo normal.

El esfuerzo cortante (τ) y el esfuerzo efectivo normal (σ'_n) en cualquier plano del ángulo (β) desde el esfuerzo efectivo principal máximo se pueden determinar de la siguiente forma:

$$\tau = \frac{1}{2} * (\sigma'_1 - \sigma'_2) * \text{sen}(2\beta) \quad \text{Ec. Ap. A.1.1.14}$$

$$\sigma'_n = \frac{1}{2} * (\sigma'_1 - \sigma'_3) * (1 + \text{cos}(2\beta)) \quad \text{Ec. Ap. A.1.1.15}$$

La figura anterior (Ap. A.1.1.7) muestra que existen muchas posibilidades de que el círculo toque la envolvente de falla debido a los cambios de esfuerzo normal. Por ejemplo, si el esfuerzo axial (σ_1) aumenta y el esfuerzo de confinamiento (σ_3) se mantiene constante, el diámetro del círculo aumentará y habrá más posibilidad de alcanzar la envolvente de falla (línea discontinua). Otra posibilidad sería reducir el esfuerzo normal de confinamiento (σ_1) manteniendo constante el esfuerzo normal axial o reduciendo la presión intersticial, en cuyo caso el diámetro del círculo de Mohr permanecerá constante, pero se desplaza hacia la izquierda, por otro lado, también es posible alejar el círculo de la envolvente de falla aumentando, por ejemplo, la presión intersticial o aumentando proporcionalmente el esfuerzo axial y de confinamiento.

En el caso de que el esfuerzo axial y el de confinamiento sean similares, también se puede llegar a la falla (comportamiento plástico), pero esta vez está relacionado con el colapso del poro o la compactación. En este punto, los límites de grano de roca, los contactos y el material de cementación pueden aplastarse. La siguiente figura Ap. A.1.1.8, muestra ejemplos de promover o prevenir fallas en un material, manipulando el esfuerzo normal máximo y mínimo en un caso

2D. Aunque el criterio Mohr Coulomb se utiliza para representar muchas situaciones reales, también se ha desarrollado un modelo para el caso 3D (Fjaer et al. 2008).

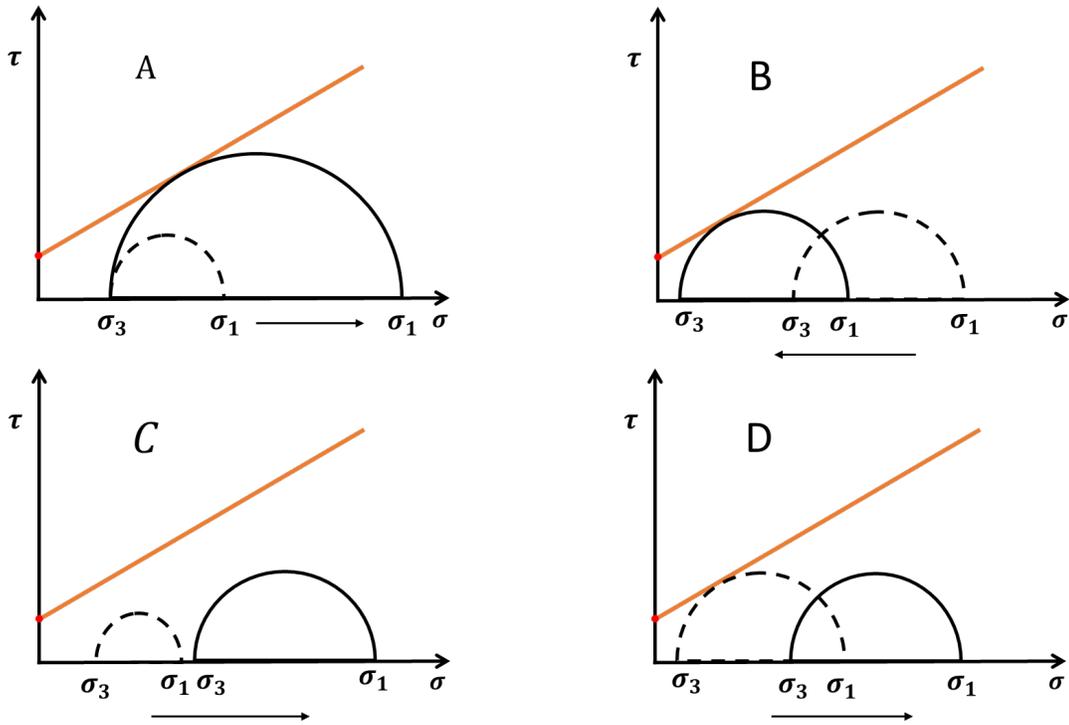


Figura. Ap. A.1.1.8 Algunas formas de promover o prevenir las fallas. A) La falla se alcanza aumentando el esfuerzo axial, B) El incremento de la presión provoca la falla, C) La falla se evita aumentando ambos esfuerzos, aunque el esfuerzo desviado también aumenta y D) El material se aleja de la falla disminuyendo la presión de poro.

Ap. A.2. Ecuaciones básicas

Las ecuaciones básicas de flujo de fluidos en medios porosos consisten en las ecuaciones de conservación de masa, la ecuación de conservación de energía, la ley de Darcy, y las ecuaciones de estado que modelan el comportamiento de los fluidos. Para desarrollar estas ecuaciones de conservación, se emplea un enfoque continuo. Considera tres escalas espaciales, escala microscópica, escala macroscópica y escala mesoscópica.

La escala microscópica se define como la escala de longitud en la que se descarta la estructura molecular de la materia de modo que pueda conceptualizarse sin espacios vacíos. Las funciones que describen el sistema a esta escala son continuas y tienen derivadas continuas. La escala mesoscópica es la magnitud más grande y tiene una escala de longitud del orden de las dimensiones del sistema (yacimientos). En la escala macroscópica (media), las diferentes fases en un medio poroso se describen como continuas, perpetuas y cada fase ocupa una fracción de espacio en un punto.

Considerando la porosidad promediada sobre las diferentes escalas (figura Ap. A.2.1). En la región de macro escala la porosidad promedio permanece constante, mientras que en la región de microescala la porosidad promedio fluctúa debido a la estructura de los poros y en la región de mega escala la porosidad promedio varía debido a las heterogeneidades en el medio poroso.

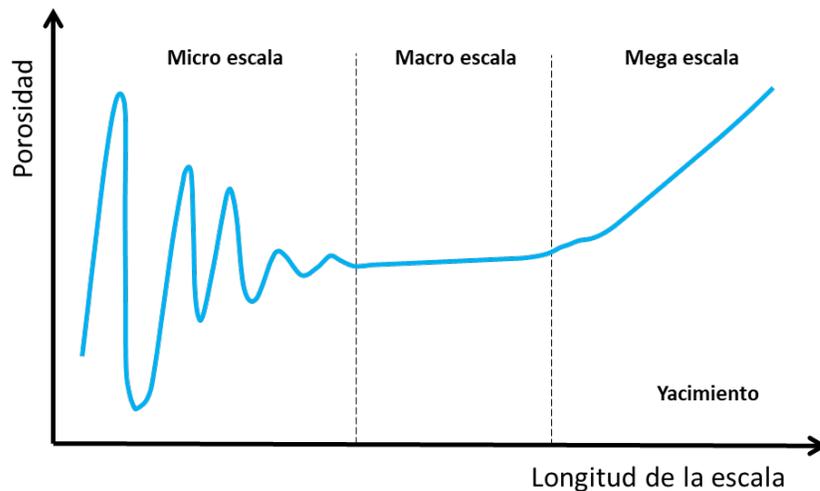


Figura. Ap. A.2.1 Variación de la porosidad con respecto de la longitud de escala.

Entre estas tres escalas, tanto la simulación de yacimientos como la mecánica continua suelen utilizar la escala macroscópica para describir la distribución continua de los constituyentes

en el espacio de control que se analiza. En esta escala, una cantidad se define como el promedio de su cantidad microscópica sobre un volumen de integración que también se llama Volumen de Elemento Representativo (REV, Siguiendo figura. Ap. A.2.2). Si bien, esto no corresponde exactamente, si corresponde muy aproximadamente con el concepto de bloque de simulación de yacimiento, que resulta de la discretización espacial de las ecuaciones de flujo de fluidos. Por ejemplo, la porosidad de un bloque es un valor único que se considera aplicable a toda la celda.

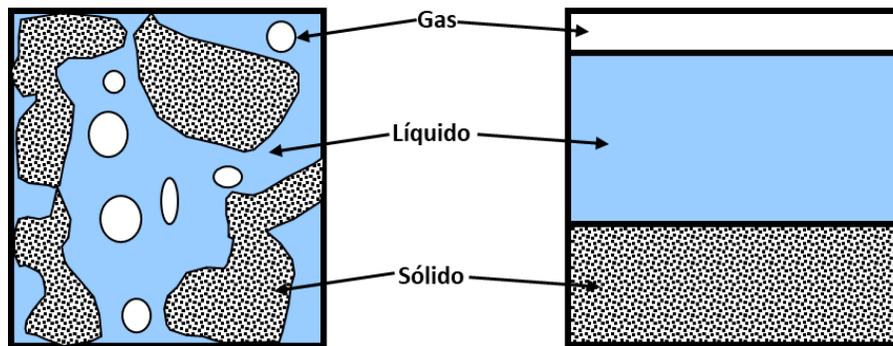


Figura. Ap. A.2.2 Ejemplo de un Volumen de Elemento Representativo (REV).

Un simulador convencional asume que el medio poroso y por lo tanto la malla no se deforma ni modifica su masa, es decir el volumen de roca inicial, permanecerá constante. Por lo tanto, el simulador ignora cualquier movimiento del medio poroso, expansión o contracción de la roca. Por otro lado, un simulador numérico acoplado a un simulador geomecánico, considera que el medio poroso se puede deformar y se modifica en cierta medida.

La idea general de la deformación local del medio poroso tanto a escala de poros como macroscópica se expresa como un cambio en el volumen aparente V_b y, por lo tanto, en la deformación volumétrica $\varepsilon_V = (V_b^0 - V_b)/V_b$.

La ecuación de conservación de fluidos en un medio poroso deformable se puede expresar a partir de la siguiente ecuación Ap. 2.1:

$$\frac{\partial}{\partial t} [\phi \rho_f (1 - \varepsilon_v)] - \nabla \cdot \left(\rho_f \frac{k}{\mu} \cdot [\nabla p - \rho_f \mathbf{b}] \right) = Q_f \quad \text{Ec. Ap. A.2.1}$$

Donde:

\mathbf{b} : kgf por unidad de masa de fluido (m/s^2)

ρ_f : Densidad del fluido (Kg/m^3)

p : Presión (Pa)

k : Tensor de permeabilidad absoluta (m^2)

μ : Viscosidad del fluido ($\text{Pa}\cdot\text{s}$)

ε_v : Deformación volumétrica (m/m)

ϕ : Porosidad verdadera

Q_f : Gasto del fluido de la fuente o sumidero (m^3/s)

La porosidad verdadera se define de la siguiente forma:

$$\phi = \frac{V_p}{V_b}$$

Ec. Ap. A.2.2

Donde:

V_p : Volumen poroso actual

V_b : Volumen de roca actual

La deformación volumétrica ε_v describe los cambios en volumen aparente del medio poroso. Por otro lado, un simulador sin acoplamiento geomecánico asume que el volumen total no cambia con el tiempo y por lo tanto se ignora ε_v . Para modelar ε_v con un simulador convencional es necesario definir otra porosidad ligeramente diferente, definida como porosidad de yacimiento.

$$\phi^* = \frac{V_p}{V_b^0}$$

Ec. Ap. A.2.3

Donde:

V_b^0 : Volumen inicial de roca

A continuación, se presenta la ecuación que relaciona ambas porosidades.

$$\phi^* = (1 - \varepsilon_v)\phi$$

Ec. Ap. A.2.4

Sustituyendo la Ecuación (Ap. A.2.4) en la ecuación de continuidad (Ec. Ap. A.2.1):

$$\frac{\partial}{\partial t} [\phi^* \rho_f] - \nabla \cdot \left(\rho_f \frac{k}{\mu} \cdot [\nabla p - \rho_f \mathbf{b}] \right) = Q_f \quad \text{Ec. Ap. A.2.5}$$

La ecuación anterior (Ec. Ap. A.2.5) puede ser manejada por un simulador convencional, pero los efectos geomecánicos que se incluyen a través de la porosidad de un yacimiento ϕ^* calculada a partir de la porosidad real ϕ y la deformación volumétrica ε_v desde el punto de vista del simulador de flujo de fluidos, los efectos geomecánicos son considerados como parte de la porosidad.

6.1.1 Ecuación de equilibrio

A continuación, se presenta la ecuación (Ap. A.2.6) de equilibrio:

$$\nabla \cdot \sigma - \rho_r \mathbf{B} = 0 \quad \text{Ec. Ap. A.2.6}$$

Donde:

σ : Tensor total de esfuerzo (Pa)

ρ_r : Densidad de la roca (kg/m³)

\mathbf{B} : Kgf por unidad de masa de roca (m/s²)

Ap. A.2.1. Relación Desplazamiento-Deformación

Siendo \mathbf{U} el vector de desplazamiento que conecta con la posición de una partícula definida (ejemplo, roca, arena), en la condición de referencia y su nueva posición deformada. El gradiente del vector \mathbf{U} se puede descomponer como:

$$\nabla\mathbf{U} = \frac{1}{2}[\nabla\mathbf{U} + (\nabla\mathbf{U})^T] + \frac{1}{2}[\nabla\mathbf{U} - (\nabla\mathbf{U})^T] \quad \text{Ec. Ap. A.2.7}$$

Donde el superíndice \mathbf{T} denota la matriz transpuesta, el término del lado derecho es una matriz simétrica, equivale al tensor de deformación ($\boldsymbol{\varepsilon}$), que es el resultado de cambiar la longitud o la forma dentro de un cuerpo, el segundo término es una matriz simétrica oblicua que equivale al tensor de rotación (\mathbf{R}), que es el resultado del movimiento de un cuerpo rígido:

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \frac{1}{2}[\nabla\mathbf{U} + (\nabla\mathbf{U})^T] \quad \text{Ec. Ap. A.2.8}$$

$$\mathbf{R} = \frac{1}{2}[\nabla\mathbf{U} - (\nabla\mathbf{U})^T] \quad \text{Ec. Ap. A.2.9}$$

Ap. A.2.2. Relación constitutiva para rocas

Retomando la ecuación (Ap. A.1.1.2), puede ser escrita de forma vectorial:

$$\sigma = \sigma' + \alpha * P * I$$

Ec. Ap. A.2.10

Donde I , hace referencia a la matriz identidad y la convención de signos tomada para el esfuerzo; positivo para la compresión y negativo para la tensión.

La relación constitutiva entre esfuerzo, deformación y temperatura es clave para modelar los efectos geomecánicos y para un medio termo-poroso la ecuación lineal se puede escribir de la siguiente forma (Ec. Ap. A.2.11) para un sistema unidimensional.

$$\sigma' = E(\varepsilon - \beta_r \Delta T)$$

Ec. Ap. A.2.11

Donde:

E: hace referencia al módulo de Young (Pa)

β_r : Coeficiente de expansión térmico lineal de la roca (1/°C)

ε : Tensor de esfuerzos (m/m)

T: Temperatura (°C)

Para múltiples dimensiones la relación constitutiva general:

$$\sigma' = C: \varepsilon - \eta \Delta T I$$

Ec. Ap. A.2.12

Donde:

C : Tensor de rigidez tangencial (equivalente al módulo de Young en el caso de un sistema 1D)

I : Matriz identidad

$$\eta = \begin{cases} \frac{E\beta_r}{(1-2\nu)} & \text{para sistemas 3D y planos de deformación} \\ \frac{E\beta_r}{(1-\nu)} & \text{para planos de esfuerzo} \end{cases}$$

Ec. Ap. A.2.13

Substituyendo las ecuaciones anteriores (Poroelasticidad vectorial, la anterior y tensor de deformación (ε)), en la ec de equilibrio ($EC \nabla \cdot \sigma - \rho_r \mathbf{B} = 0$), permite establecer la ecuación de desplazamiento.

$$\nabla \cdot \left[C: \frac{1}{2} [\nabla \mathbf{U} + (\nabla \mathbf{U})^T] \right] + \nabla \cdot [(\alpha P - \eta \Delta T) I] = \rho_r \mathbf{B} \quad \text{Ec. Ap. A.2.14}$$

En resumen, el sistema de ecuaciones de flujo de fluidos, energía y desplazamiento dependen de las incógnitas primarias p , T y el vector \mathbf{U} , junto con incógnitas intermedias como la porosidad del yacimiento ϕ^* , y el tensor de permeabilidades \mathbf{k} .

Ap. A.2.3. Efectos geomecánicos en la porosidad

Como se describió previamente, la porosidad (ϕ^*) es tratada como una variable intermedia desconocida y es expresada en términos de la porosidad real (ϕ) y la deformación volumétrica (ε_v). Puede considerarse como una transferencia de información de las ecuaciones geomecánicas a las ecuaciones de flujo de fluidos en medios porosos. Por otra parte, la introducción de (T) y el fluido p en la ecuación (Ec. Ap. A.2.14) requiere transferir información de las ecuaciones de flujo de fluidos a las ecuaciones geomecánicas. En el caso más general existe un acoplamiento o retroalimentación bidireccional entre ambos modelos.

En el caso de acoplamiento restringido la porosidad del yacimiento (ϕ^*) se calcula únicamente en función de la presión y la temperatura, pero no de la deformación volumétrica (ε_v). Esto puede ocurrir de un simulador de flujo de fluidos convencional a un simulador geomecánico para dar solución a la ecuación (Ec. Ap. A.2.14). En este caso el acoplamiento es unidireccional, ya que los cálculos del flujo de fluidos son independientes de las respuestas geomecánicas. El enfoque acoplado unidireccional también se denomina enfoque acoplado explícito. Si la porosidad del yacimiento se expresa mediante la ecuación (Ec. Ap. A.2.4) el acoplamiento se considera como bidireccional ya que las respuestas geomecánicas afectan la porosidad del yacimiento a través de la deformación volumétrica.

Ap. A.2.4. Efectos geomecánicos en la permeabilidad

Los cambios de permeabilidad ocasionados por esfuerzos y deformaciones pueden ser medidos en laboratorio. Los cambios en permeabilidad pueden ser modelados de las siguientes formas.

Como función de la porosidad, el tensor de permeabilidad (\mathbf{k}) es una función indirecta de la respuesta geomecánica a partir de:

$$\phi^* = \phi^*(\phi, \varepsilon_v) \quad \text{Ec. Ap. A.2.15}$$

Y

$$\mathbf{k} = \mathbf{k}(\phi^*) \quad \text{Ec. Ap. A.2.16}$$

Como función del esfuerzo volumétrico el esfuerzo efectivo principal, la permeabilidad absoluta es expresada como una función directa del esfuerzo volumétrico y de la temperatura, o del esfuerzo efectivo principal. Li, P. and Chalaturnyk, R.J. (2004) proponen la siguiente ecuación (Ap. A.2.178):

	$\ln\left(\frac{\mathbf{k}}{\mathbf{k}_0}\right) = C_{n1} \varepsilon_v$	Ec. Ap. A.2.18
--	--	----------------

Donde k y k_0 son las permeabilidades en las condiciones actuales e iniciales ($\varepsilon_v = 0$) respectivamente, C_{n1} es un parámetro de ajuste obtenido en laboratorio.

Ap. A.3. Esquema de solución

El sistema de ecuaciones (Ap. A.2.1 y Ap. Ap.1.1.1) puede resolverse numéricamente estableciendo pasos de tiempo, una malla y resolviendo incógnitas discretas. Dichos esquemas se clasifican según el grado de todas las incógnitas que se resuelven simultáneamente. En un enfoque totalmente acoplado, todas las incógnitas primarias, $(\mathbf{U}, p, T)^T$ se resuelven simultáneamente lo que puede ser altamente costoso de ejecutar. En el enfoque iterativo acoplado, las incógnitas p y T para cada celda de la malla de simulación se resuelven primero y luego la incógnita \mathbf{U} . Como se mencionó anteriormente, en el enfoque acoplado explícito, las deformaciones calculadas por el modelo geomecánico no se utilizan para modificar las propiedades del yacimiento.

Ap. A.3.1. Método iterativo Acoplado

Este esquema iterativo acoplado se basa en la premisa de que la presión y la temperatura pueden resolverse mediante un simulador convencional que es modificado para generar ϕ^* a partir de ϕ y ε_v . Los desplazamientos de \mathbf{U} pueden resolverse a partir de un simulador geomecánico con características comunes con el simulador de flujo de fluidos en medios porosos, como la malla inicial y los efectos de frontera.

Las ecuaciones de flujo de fluidos y la función de porosidad pueden partitionarse de la siguiente forma (Ec. Ap. A.3.1 y A.3.2):

$$\begin{bmatrix} B_2 & 0 \\ C_2 & C_3 \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} p \\ T \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} D_2 \\ D_3 \end{Bmatrix} \text{Flujo de fluidos} \quad \text{Ec. Ap. A.3.1}$$

$$[A_1]\{\mathbf{u}\} = \{E_1\} \text{Modelo Geomecánico} \quad \text{Ec. Ap. A.3.2}$$

El flujo de trabajo del acoplamiento se establece en la siguiente ilustración (Figura Ap. A.3.1).

La presión y la temperatura es calculada a partir de la ecuación de Flujo de fluidos (Ec. Ap. A.2.1), dando un conjunto de valores de ϕ y ε_v . Luego, el desplazamiento \mathbf{U} , los esfuerzos y deformaciones se calculan a partir de la ecuación (Modelo geomecánico) a partir de la presión y la temperatura actualizadas hasta el término E_1 . El enfoque tiene varias ventajas:

1. Los sistemas de ecuaciones (Flujo de fluidos y Modelo geomecánico Ec. Ap. A.1.1.1), pueden resolverse por diferentes métodos numéricos, un simulador numérico de flujo de fluidos puede utilizar una malla basada en volúmenes de diferencias finitas, mientras que el simulador geomecánico puede usar una malla basado en nodos de elemento finito. Además, un simulador de yacimiento convencional se puede acoplar con el modelo geomecánico realizando algunas modificaciones en el código.
2. Las matrices construidas para cada sistema (Flujo de fluidos Ec. Ap. A.3.1 y Modelo geomecánico Ec. Ap. A.3.2) es más pequeña que la del enfoque totalmente implícito lo que requiere menos capacidad de almacenamiento y procesamiento (CPU).

3. La convergencia de las variables de flujo de fluidos p y T , suele ser mucho más lenta que los desplazamientos \mathbf{U} , especialmente para los procesos multicomponentes y multifase por lo que la solución separada permite un uso óptimo del CPU. La clave para acoplar la geomecánica al simulador de flujo de fluidos en medios porosos es la porosidad del yacimiento ϕ^* , esta función representa el resultado de resolver la ecuación (Ec. Ap. A.3.2) sobre toda la malla geomecánica. Se expresa ϕ^* en función de p , T y el esfuerzo total medio σ_m .

$$\phi^* = \phi^*(p, T, \sigma_m)$$

Ec. Ap. A.3.3

Que luego se linealiza con respecto de p y T y expresamos para cada paso de tiempo:

$$\phi_{(k)}^* = \phi_n^* + C_n^0(p_{(k)} + p_n) + C_n^1(T_{(k)} - T_n)$$

Ec. Ap. A.3.4

El subíndice n , el número del paso de tiempo y (k) es el número iterativo Newtoniano. Los coeficientes C_n^0 y C_n^1 son constantes durante la solución de p y T pero se actualiza después de que la ecuación (Ec. Ap. A.3.2) se ha resuelto. Cuando la ecuación (Ec. Ap. A.3.1) ha convergido a ϕ_{n+1}^* se le asigna el valor de $\phi_{(k)}^*$. Esto satisface automáticamente el requerimiento de conservación de masa (es decir la porosidad del yacimiento ϕ^*) y por lo tanto la masa no cambia cuando los coeficientes geomecánicos se actualizan.

Las expresiones de los coeficientes C_n^0 y C_n^1 , se presentan a continuación:

$$C_n^0 = (c_0 + c_2 a_1)_n \quad \text{Ec. Ap. A.3.5}$$

$$C_n^1 = (c_1 + c_2 a_2)_n \quad \text{Ec. Ap. A.3.6}$$

$$c_0 = \frac{1}{V_b^0} \left(\frac{dV_p}{dp} + V_b \alpha c_b \frac{d\sigma_m}{dp} + V_p \beta_p \frac{dT}{dp} \right) \quad \text{Ec. Ap. A.3.7}$$

$$c_1 = -\frac{V_p}{V_b^0} \beta_p \quad \text{Ec. Ap. A.3.8}$$

$$c_2 = -\frac{V_b}{V_b^0} \alpha c_b \quad \text{Ec. Ap. A.3.9}$$

$$a_1 = \Gamma \left\{ \frac{2}{9} \frac{E}{(1-\nu)} (c_b - c_r) \right\}$$

Ec. Ap. A.3.10

$$a_2 = \Gamma \left\{ \frac{2}{9} \frac{E}{(1-\nu)} \beta_p \right\}$$

Ec. Ap. A.3.11

Donde

α : Constante de Biot

β_p : Coeficiente de expansión térmica volumétrica del volumen poroso (1/C)

c_r : Compresibilidad de la roca (1/kPa)

c_b : Compresibilidad de bulo (1/kPa)

ν : Relación de Poisson

E : Módulo de Young

V_p : Volumen poroso

V_b^0 : Volumen inicial de roca

Nótese que los coeficientes C_n^0 y C_n^1 tienen una forma análoga a la compresibilidad de la formación y al coeficiente de expansión térmica. Estos coeficientes consideran dichos efectos, pero también consideran la respuesta geomecánica actual de la malla con relación a las

variaciones de p y T . En la Figura. Ap. A.3.1, se presenta un bucle adicional “Iteraciones de acoplamiento” que es utilizado opcionalmente para refinar la respuesta geomecánica para el paso de tiempo $n+1$.

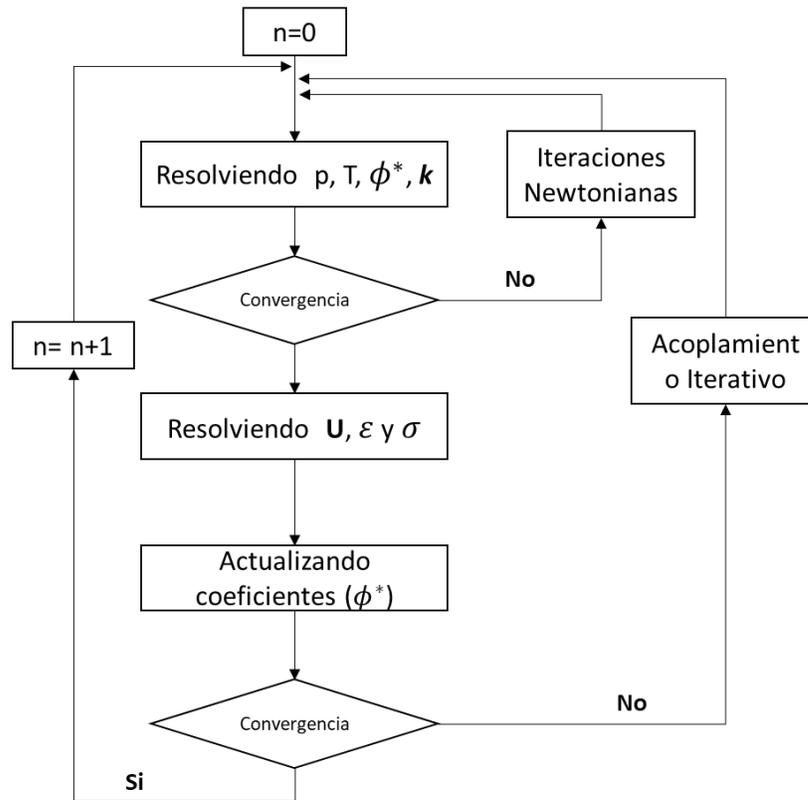


Figura. Ap. A.3.1 Aproximación de acoplamiento iterativo

Ap. A.3.2. Método iterativo acoplado explícito

Otro método de acoplamiento comúnmente utilizado se denomina método acoplado explícito o unidireccional. En dicho método, las respuestas geomecánicas se calculan a partir de p y T actualizadas, pero no afectan el flujo del yacimiento ya que se ignora el término ε_v en la ecuación de difusividad (Ap. A.2.1), figura (Ap. A.3.2). Resultando en que la transferencia de

información es en una sola vía, es decir, desde el flujo de fluidos hasta la geomecánica. Este enfoque es útil cuando se utiliza un modelo empírico de compactación/dilatación en el simulador de yacimientos para igualar el comportamiento de la presión observada en el campo, pero luego se utiliza el módulo de geomecánica para calcular la deformación real en el campo.

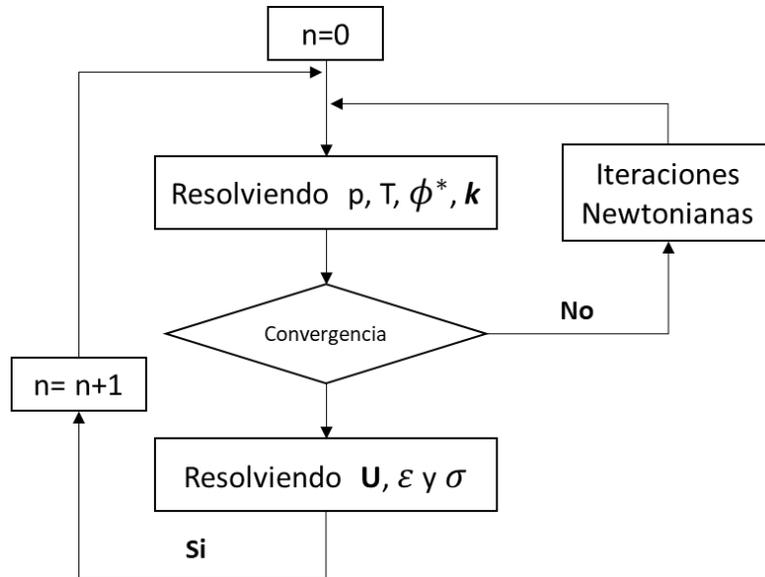


Figura. Ap. A.3.2 Aproximación de acoplamiento explícito.

Ap. A.4. Permeabilidad de fractura

Es definida como la permeabilidad que se produce debido al fracturamiento de la roca cuando la resistencia del material no logra retener la unión de sus partículas. Con la aparición de la permeabilidad de la fractura en la roca sello, el CO2 puede fluir desde el intervalo de almacenamiento a las capas superiores debido a las fracturas que se generan o activan en la roca sello.

En la siguiente figura (Ap. A.4.1) el esfuerzo normal a la fractura se denomina esfuerzo efectivo normal de fractura (σ/f_n) y el esfuerzo paralelo a la fractura se denomina esfuerzo cortante de fractura (τ). En este caso la roca falla debido al esfuerzo cortante. El esfuerzo cortante (τ) hace que las dos partes de un bloque se deslicen una en contra de la otra, mientras que el esfuerzo efectivo de fractura normal hace que la abertura en un bloque sea más estrecha si el esfuerzo (σ/f_n) es de compresión.

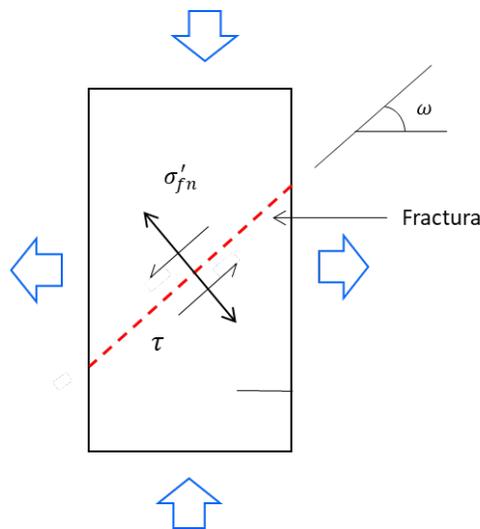


Figura. Ap. A.4.2 Apertura de Fractura y bloque sujeto a cargas.

La dirección de fractura depende de los valores de carga aplicados al bloque. Si la carga horizontal es mucho mayor que la carga vertical, el bloque tiene la posibilidad de romperse verticalmente y el ángulo (ω) es de unos 90° . De lo contrario, el ángulo (ω) se encuentra entre 0 y 90° . Para que se produzca flujo de CO_2 a través de la roca sello las fracturas en la dirección vertical son más importantes que en la dirección horizontal. Dado que el tamaño de la abertura de la fractura es muy pequeño en comparación con el tamaño de su matriz, por lo que la roca mantendría su continuidad durante el periodo de secuestro.

Ap. A.4.1. Modelo de Barton-Bandids

Para modelar la permeabilidad de la fractura normalmente se utiliza un modelo modificado de Barton-Bandis. De acuerdo con la figura que se presenta a continuación (Ap. A.4.3), no existe fractura en un inicio (punto A), la fractura aparece cuando el esfuerzo efectivo normal se encuentra por debajo del umbral punto b. El material rocoso presenta una fragilidad suficiente para agrietarse y en dicho punto el valor de la permeabilidad cambiará de cero a un valor máximo k_{fmax} en el punto C. La fractura continua su apertura hasta que se reduce la presión de la roca. La reducción de la presión hace que aumente el esfuerzo efectivo normal de fractura y que disminuya el tamaño de la abertura. Sin embargo, la abertura de la fractura no se cierra por completo. Por lo tanto, la permeabilidad de fractura no sigue el recorrido anterior (CB), recorre un camino nuevo (CD) que normalmente es una curva hiperbólica como se muestra en la figura que permite que los fluidos se desplacen a través de la fractura.

En la figura Ap. A.4.3, k_f es la permeabilidad de la fractura k_{fmax} es la permeabilidad máxima de la fractura, σ'_{fn} es el esfuerzo efectivo normal de la fractura. Para una fractura causada principalmente por un esfuerzo, el valor umbral para el esfuerzo efectivo normal de fractura se establece en cero (Punto B).

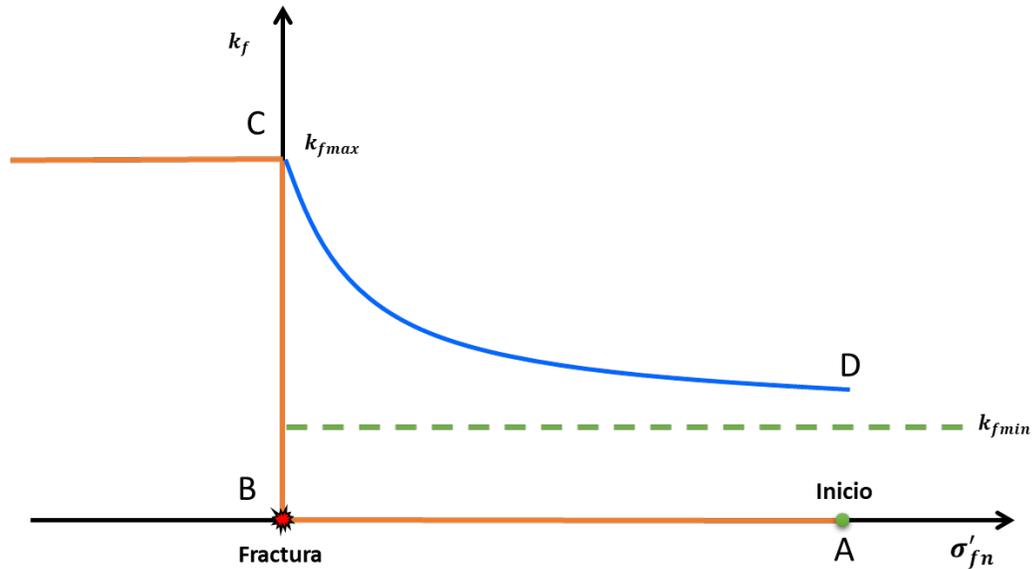


Figura. Ap. A.4.3 Modelo de Barton-Bandis modificado para la permeabilidad de fractura.

La permeabilidad de fractura seguirá la curva CD cuando el valor del esfuerzo efectivo normal de fractura cambie su dirección (de negativa a positiva). Cuando el esfuerzo efectivo normal de fractura continúa aumentando, la permeabilidad de la fractura se reducirá a un valor mínimo k_{fmin} , lo que indica que la abertura no se puede cerrar por completo. Si el esfuerzo efectivo normal de fractura disminuye nuevamente la permeabilidad de la fractura puede seguir la curva CD, si la roca se encuentra en el periodo elástico, de lo contrario se presentará histéresis. Cabe señalar que, si la fractura es causada principalmente por el esfuerzo de tensión, el valor umbral para el esfuerzo efectivo de fractura normal es cero o negativo. Desde luego, esto solo puede hacerse en el laboratorio, en la naturaleza esto no es posible. Si la fractura es causada principalmente por el esfuerzo cortante que es paralelo a la fisura, el valor umbral puede ser positivo ya que la falla puede obedecer a los criterios de Mohor-Coulomb en lugar de a los criterios de tensión. El valor umbral para una roca se puede obtener de pruebas de laboratorio bajo diferentes condiciones de carga.