GRUPO DE INVESTIGACIÓN COMPORTAMIENTO DE FASES



# EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES PETROFÍSICAS DEBIDO A LA INTERACCIÓN ENTRE EL CO<sub>2</sub>- FLUIDOS Y LA ROCA DEL YACIMIENTO

UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA FACULTAD DE INGIENERÍA PROGRAMA DE INGIENERÍA DE PETRÓLEOS NEIVA-HUILA 2014

# EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES PETROFÍSICAS DEBIDO A LA INTERACCIÓN ENTRE EL CO<sub>2</sub>- FLUIDOS Y LA ROCA DEL YACIMIENTO

JUAN DIEGO LOSADA GUZMAN

Trabajo de grado presentado como requisito para optar al Título de Ingeniero de Petróleos

# Director: MSc. JAIRO ANTONIO SEPÚLVEDA GAONA DOCENTE UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA

UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA FACULTAD DE INGIENERÍA PROGRAMA DE INGIENERÍA DE PETRÓLEOS NEIVA-HUILA 2014 Nota de aceptación:

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

Firma del director

Firma del jurado

Firma del jurado

Neiva, \_\_\_\_\_

# DEDICATORIA

A Dios por darnos la vida e iluminar nuestros caminos para lograr alcanzar nuestras metas por lejanas y difíciles que parezcan, a mi familia por estar siempre junto a mí y ser el motor de mis triunfos y a todos los seres queridos que me brindan constantemente su ayuda para ser una mejor persona.

#### AGRADECIMIENTOS

A Dios, por todas las oportunidades y bendiciones que nos otorga a lo largo de nuestras vidas, a la Virgen por estar siempre junto a mi y ser la luz que ilumina mi camino ante las dificultades y los momentos difíciles, con la ayuda de ellos seguire superando los muros y obstáculos para lograr conseguir todas las metas propuestas.

A mi director, MSc. Jairo Antonio Sepúlveda Gaona, por su colaboración y tiempo dedicado en este proyecto con el fin de brindar sus conocimientos y experiencias.

A la futura Ingeniera Brenda Rojas, por su dedicación y colaboración en este proyecto, gracias por el tiempo invertido y estar siempre dispuesta a colaborar y ayudar en todo lo necesario para lograr ver finalizado este trabajo. Dios la bendiga y llene de éxitos para cumplir con todas sus metas y caminos propuestos.

A mi familia, y todos mis seres queridos por su ánimo y apoyo incondicional durante la realización de este proyecto.

# TABLA DE CONTENIDO

# INTRODUCCIÓN

I. FUNDAMENIOS BASICOS	15
1.1 PROPIEDADES PETROFÍSICAS DE LA ROCA	15
1.1.1 Tensión interfacial	15
1.1.2 Ángulo de contacto	15
1.1.3 Mojabilidad	16
1.1.3.1 Sistemas mojados por agua	16
1.1.3.2 Mojabilidad Fraccional	17
1.1.3.3 Mojabilidad mixta	17
1.1.3.4 Sistema mojado por aceite	17
1.1.3.5 Condiciones de mojabilidad	17
1.1.4 Presión capilar	18
1.1.5 Porosidad	20
1.1.6 Permeabilidad	20
1.2 GENERALIDADES DEL CO <sub>2</sub>	21
2. INFLUENCIA DEL CO2 EN LOS FLUIDOS Y LA ROCA DEL YACIMIENTO	23
2.1 POROSIDAD Y PERMEABILIDAD	23
2.1.1. Sistema CO <sub>2</sub> - salmuera-roca	23
2.1.1.1 Interfaz CO <sub>2</sub> -salmuera o interfaz gas-líquido	23
2.1.1.2 Interfaz CO <sub>2</sub> -salmuera-mineral o interfaz líquido-solido (Formaciones de	
caliza, formaciones de areniscas)	24
2.2 ASFÁLTENOS	28
2.3 TENSION INTERFACIAL (IFT)	30
2.3.1 Interfase salmuera-CO <sub>2</sub> a condiciones supercríticas	20
2.5.1 interfuse sumidera CO <sub>2</sub> a condiciones superenticas	30
2.3.2 Sistema CO <sub>2</sub> - aceite-roca	30
<ul> <li>2.3.2 Sistema CO<sub>2</sub>- aceite-roca</li> <li>2.3.3 IFT crudo-agua, después de la interacción del CO<sub>2</sub> con el crudo</li> </ul>	30 32 32
<ul> <li>2.3.2 Sistema CO<sub>2</sub>- aceite-roca</li> <li>2.3.3 IFT crudo-agua, después de la interacción del CO<sub>2</sub> con el crudo</li> <li>2.3.4 IFT aceite-CO<sub>2</sub></li> </ul>	30 32 32 35
<ul> <li>2.3.2 Sistema CO<sub>2</sub>- aceite-roca</li> <li>2.3.3 IFT crudo-agua, después de la interacción del CO<sub>2</sub> con el crudo</li> <li>2.3.4 IFT aceite-CO<sub>2</sub></li> <li>2.3.5 Sistema CO<sub>2</sub>- salmuera-aceite-roca</li> </ul>	30 32 32 35 36
<ul> <li>2.3.2 Sistema CO<sub>2</sub>- aceite-roca</li> <li>2.3.3 IFT crudo-agua, después de la interacción del CO<sub>2</sub> con el crudo</li> <li>2.3.4 IFT aceite-CO<sub>2</sub></li> <li>2.3.5 Sistema CO<sub>2</sub>- salmuera-aceite-roca</li> <li>2.4 MOJABILIDAD</li> </ul>	30 32 32 35 36 37
<ul> <li>2.3.2 Sistema CO<sub>2</sub>- aceite-roca</li> <li>2.3.3 IFT crudo-agua, después de la interacción del CO<sub>2</sub> con el crudo</li> <li>2.3.4 IFT aceite-CO<sub>2</sub></li> <li>2.3.5 Sistema CO<sub>2</sub>- salmuera-aceite-roca</li> <li>2.4 MOJABILIDAD</li> <li>2.4.1 Sistema CO<sub>2</sub>-salmuera-roca</li> </ul>	30 32 32 35 35 36 37 37
<ul> <li>2.3.2 Sistema CO<sub>2</sub>- aceite-roca</li> <li>2.3.3 IFT crudo-agua, después de la interacción del CO<sub>2</sub> con el crudo</li> <li>2.3.4 IFT aceite-CO<sub>2</sub></li> <li>2.3.5 Sistema CO<sub>2</sub>- salmuera-aceite-roca</li> <li>2.4 MOJABILIDAD</li> <li>2.4.1 Sistema CO<sub>2</sub>-salmuera-roca</li> <li>2.4.2 Efecto de la alteración mineral</li> </ul>	30 32 32 35 36 37 37 38
<ul> <li>2.3.2 Sistema CO<sub>2</sub>- aceite-roca</li> <li>2.3.3 IFT crudo-agua, después de la interacción del CO<sub>2</sub> con el crudo</li> <li>2.3.4 IFT aceite-CO<sub>2</sub></li> <li>2.3.5 Sistema CO<sub>2</sub>- salmuera-aceite-roca</li> <li>2.4 MOJABILIDAD</li> <li>2.4.1 Sistema CO<sub>2</sub>-salmuera-roca</li> <li>2.4.2 Efecto de la alteración mineral</li> <li>2.4.3 Sistema CO<sub>2</sub>-aceite-salmuera-roca</li> </ul>	30 32 32 35 36 37 37 38 39
<ul> <li>2.3.2 Sistema CO<sub>2</sub>- aceite-roca</li> <li>2.3.3 IFT crudo-agua, después de la interacción del CO<sub>2</sub> con el crudo</li> <li>2.3.4 IFT aceite-CO<sub>2</sub></li> <li>2.3.5 Sistema CO<sub>2</sub>- salmuera-aceite-roca</li> <li>2.4 MOJABILIDAD</li> <li>2.4.1 Sistema CO<sub>2</sub>-salmuera-roca</li> <li>2.4.2 Efecto de la alteración mineral</li> <li>2.4.3 Sistema CO<sub>2</sub>-aceite-salmuera-roca</li> <li>2.4.3.1 Mojabilidad inicial= Mojado por agua</li> </ul>	30 32 32 35 36 37 37 38 39 40
<ul> <li>2.3.2 Sistema CO<sub>2</sub>- aceite-roca</li> <li>2.3.3 IFT crudo-agua, después de la interacción del CO<sub>2</sub> con el crudo</li> <li>2.3.4 IFT aceite-CO<sub>2</sub></li> <li>2.3.5 Sistema CO<sub>2</sub>- salmuera-aceite-roca</li> <li>2.4 MOJABILIDAD</li> <li>2.4.1 Sistema CO<sub>2</sub>-salmuera-roca</li> <li>2.4.2 Efecto de la alteración mineral</li> <li>2.4.3 Sistema CO<sub>2</sub>-aceite-salmuera-roca</li> <li>2.4.3 Listema CO<sub>2</sub>-aceite-salmuera-roca</li> </ul>	30 32 32 35 35 36 37 37 38 39 40 41
<ul> <li>2.3.2 Sistema CO<sub>2</sub>- aceite-roca</li> <li>2.3.3 IFT crudo-agua, después de la interacción del CO<sub>2</sub> con el crudo</li> <li>2.3.4 IFT aceite-CO<sub>2</sub></li> <li>2.3.5 Sistema CO<sub>2</sub>- salmuera-aceite-roca</li> <li>2.4 MOJABILIDAD</li> <li>2.4.1 Sistema CO<sub>2</sub>-salmuera-roca</li> <li>2.4.2 Efecto de la alteración mineral</li> <li>2.4.3 Sistema CO<sub>2</sub>-aceite-salmuera-roca</li> <li>2.4.3.1 Mojabilidad inicial= Mojado por agua</li> <li>2.4.3.2 Mojabilidad inicial= Mojado por aceite</li> <li>3. MÉTODOS PARA EVALUAR LA INTERACCIÓN DEL CO2</li> </ul>	30 32 32 35 35 36 37 37 37 38 39 40 41 42
<ul> <li>2.3.2 Sistema CO<sub>2</sub>- aceite-roca</li> <li>2.3.3 IFT crudo-agua, después de la interacción del CO<sub>2</sub> con el crudo</li> <li>2.3.4 IFT aceite-CO<sub>2</sub></li> <li>2.3.5 Sistema CO<sub>2</sub>- salmuera-aceite-roca</li> <li>2.4 MOJABILIDAD</li> <li>2.4.1 Sistema CO<sub>2</sub>-salmuera-roca</li> <li>2.4.2 Efecto de la alteración mineral</li> <li>2.4.3 Sistema CO<sub>2</sub>-aceite-salmuera-roca</li> <li>2.4.3.1 Mojabilidad inicial= Mojado por agua</li> <li>2.4.3.2 Mojabilidad inicial= Mojado por aceite</li> <li>3. MÉTODOS PARA EVALUAR LA INTERACCIÓN DEL CO2</li> <li>3.1 TÉCNICAS DE MEDICIÓN DE IFT</li> </ul>	30 32 32 35 35 36 37 37 38 39 40 41 42 42
<ul> <li>2.3.2 Sistema CO<sub>2</sub>- aceite-roca</li> <li>2.3.3 IFT crudo-agua, después de la interacción del CO<sub>2</sub> con el crudo</li> <li>2.3.4 IFT aceite-CO<sub>2</sub></li> <li>2.3.5 Sistema CO<sub>2</sub>- salmuera-aceite-roca</li> <li>2.4 MOJABILIDAD</li> <li>2.4.1 Sistema CO<sub>2</sub>-salmuera-roca</li> <li>2.4.2 Efecto de la alteración mineral</li> <li>2.4.3 Sistema CO<sub>2</sub>-aceite-salmuera-roca</li> <li>2.4.3.1 Mojabilidad inicial= Mojado por agua</li> <li>2.4.3.2 Mojabilidad inicial= Mojado por aceite</li> <li>3. MÉTODOS PARA EVALUAR LA INTERACCIÓN DEL CO2</li> <li>3.1 TÉCNICAS DE MEDICIÓN DE IFT</li> <li>3.1.1Técnica de ascenso capilar.</li> </ul>	30 32 32 35 35 36 37 37 38 39 40 41 42 42 42
<ul> <li>2.3.2 Sistema CO<sub>2</sub>- aceite-roca</li></ul>	30 32 32 32 32 33 35 37 37 37 37 38 39 40 41 42 42 42 42 43
<ul> <li>2.3.2 Sistema CO<sub>2</sub>- aceite-roca</li> <li>2.3.3 IFT crudo-agua, después de la interacción del CO<sub>2</sub> con el crudo</li> <li>2.3.4 IFT aceite-CO<sub>2</sub></li> <li>2.3.5 Sistema CO<sub>2</sub>- salmuera-aceite-roca</li> <li>2.4 MOJABILIDAD</li> <li>2.4.1 Sistema CO<sub>2</sub>-salmuera-roca</li> <li>2.4.2 Efecto de la alteración mineral</li> <li>2.4.3 Sistema CO<sub>2</sub>-aceite-salmuera-roca</li> <li>2.4.3.1 Mojabilidad inicial= Mojado por agua</li> <li>2.4.3.2 Mojabilidad inicial= Mojado por aceite</li> <li>3. MÉTODOS PARA EVALUAR LA INTERACCIÓN DEL CO2</li> <li>3.1 TÉCNICAS DE MEDICIÓN DE IFT</li> <li>3.1.1Técnica de ascenso capilar</li> <li>3.1.2 Plato de Wilhelmy</li> <li>3.1.3 Métodos basados en las medidas geométricas o de deformación de una</li> </ul>	30 32 32 35 35 36 37 37 37 38 39 40 41 42 42 42 43

3.1.3.1 Gota pendiente	44
3.1.3.2 Gota sésil	45
3.1.3.3 Gota giratoria	46
3.1.3.4 Técnica ADSA	46
3.2 MÉTODOS DE MEDICIÓN DE LA MOJABILIDAD	47
3.2.1 Índice de mojabilidad AMOTT-HARVEY	48
3.2.2 Índice de mojabilidad USBM	48
3.2.3 Medición de la mojabilidad por intermedio de las curvas de permeabilidad	
relativa	49
4. CORRELACIONES	51
4.1 PROPIEDADES FÍSICAS DEL CO2-ACEITE (EMERA Y SARMA,2006) :	51
4.1.1 Presión mínima de miscibilidad del CO <sub>2</sub> en el aceite	51
4.1.2 Solubilidad del CO <sub>2</sub>	54
4.1.2.1 Solubilidad del CO <sub>2</sub> en aceite muerto	54
4.1.2.2 Solubilidad del CO <sub>2</sub> para aceites vivos	57
4.1.3 Factor de hinchamiento del aceite	58
4.1.3.1 Crudos pesados (MW≥300)	59
4.1.3.2 Crudos livianos (MW<300)	59
4.1.4 Densidad del aceite-CO <sub>2</sub> (Para aceites vivos y muertos)	60
4.1.5 Viscosidad del aceite-CO <sub>2</sub> (Para aceites vivos y muertos)	62
4.2 CORRELACIÓN IFT SALMUERA-CO2 (CHALBAUD y ROBIN)	64
4.3 ECUACIÓN DE AMERI- SHOJAI KAVEH	66
5. METODOLOGÍA	68
6. CONCLUSIONES	71
7. RECOMENDACIONES	72
BIBLIOGRAFÍA	73

# LISTA DE TABLAS

Tabla 1 Propiedades generales del CO <sub>2</sub> , (ABDELGAWAD, 2013)
Tabla 2 Relación entre el valor del índice de Amott- Harvey y la mojabilidad de una roca porosa      48
Tabla 3 Criterios para identificar la mojabilidad de un sistema roca-fluidos a partir de las curvas de permeabilidad relativa      50
Tabla 4 Rango de datos usados para construir y validar el modelo de PMM CO2-Aceite(EMERA Y SARMA, 2006)53
Tabla 5 Rango de datos experimentales usados para construir y validar el modelo de solubilidad del CO <sub>2</sub> en aceite muerto (EMERA Y SARMA, 2006)
Tabla 6 Rango de datos experimentales usados para construir y validar el modelo de solubilidad del CO <sub>2</sub> en aceite vivo (EMERA Y SARMA, 2006)
Tabla 7 Rango de datos experimentales usados para construir y validar el modelo de factor de hinchamiento del aceite (debido al CO <sub>2</sub> ) para aceite muerto (EMERA Y SARMA, 2006)
Tabla 8 Rango de datos experimentales usados para construir y validar el modelo defactor de hinchamiento del aceite (debido al CO2) para aceite vivo (EMERA Y SARMA,2006)60
Tabla 9 Rango de datos experimentales usados para construir y validar el modelo de densidad aceite muerto-CO <sub>2</sub> (EMERA Y SARMA, 2006)
Tabla 10 Rango de datos experimentales usados para construir y validar el modelo de densidad aceite vivo-CO <sub>2</sub> (EMERA Y SARMA, 2006)
Tabla 11 Coeficientes para aceites muertos y aceites vivos para el cálculo de la viscosidadde la mezcla (EMERA Y SARMA, 2006)62
Tabla 12 Rango de datos experimentales usados para construir y validar el modelo de viscosidad aceite muerto-CO <sub>2</sub> (EMERA Y SARMA, 2006)
Tabla 13 Rango de datos experimentales usados para construir y validar el modelo de viscosidad aceite vivo-CO <sub>2</sub> (EMERA Y SARMA, 2006)
Tabla 14 Coeficientes de regresión de la ecuación (4.21) (CHALBAUD et al, 2006) 65
Tabla 15 Valores constantes usados en la ecuación (4.21) (CHALBAUD et al, 2006) 65

# LISTA DE FIGURAS

Fig. 1. a). Interacción de las fuerzas moleculares atractivas lejos de la superficie. b). en la superficie (DONALDSON, 2008)
Fig. 2. Relación entre el ángulo de contacto y la tensión interfacial
Fig. 3. Medición del ángulo de contacto para un sistema agua-aceite-roca, medido para una gota de agua rodeada por aceite (DONALDSON, 2008)
Fig. 4. Medición del ángulo de contacto para un sistema agua-aceite-roca, medido para una gota de aceite rodeada por agua.(DONALDSON, 2008)
Fig.5. Ascenso capilar del agua en un tubo capilar mojado por agua (DONALDSON, 2012) 19
Fig. 6. Casos de mojabilidades para meniscos de capilares .a) El líquido más denso moja preferentemente el sólido, $\theta < 90^{\circ}$ . b) $\theta = 0^{\circ}$ , las fuerzas moleculares están en equilibrio y los dos fluidos mojan las paredes igualmente. c) $\theta > 90^{\circ}$ , el fluido menos denso moja en mayor medida las paredes de los capilares (DONALDSON, 2012)
Fig. 7. Efectos del material de cementación de arcilla sobre la porosidad y la permeabilidad (DONALDSON, 2012)
Fig.8. Diagrama de fases del dióxido de carbono (ABDELGAWAD, 2013)
Fig. 9. Permeabilidad vs. Distancia desde la entrada, So= 30%, núcleo de caliza apretada (ZEKRI ET AL, 2007)
Fig.10 Esquema ilustrado de las partículas de arcilla liberadas por la disolución del cemento carbonatado, y su posterior acumulación en las gargantas porales reduciendo la permeabilidad (ZHICHAO YU ET AL, 2012)
Fig.11: A) Inundación de $CO_2$ por la garganta poral más grande y salmuera entrampada en los poros pequeños, B) Finos producidos debido a las reacciones entre el $CO_2$ y la roca de formación precipitando en las gargantas porales , generando mayor resistencia al flujo de $CO_2$ (incremento gradual en la caída de presión), C) Con la precipitación continua, el $CO_2$ se desviara a los poros pequeños tratando de desplazar la salmuera ( aumento repentino en la caída de presión ), D) El $CO_2$ desplaza la salmuera y comienza a fluir en los poros pequeños ( reducción en la caída de presión)( MOHAMED ET AL, 2012)
Fig.12: Fenómeno de agregación de asfáltenos a) Asfáltenos en estado coloidal peptizados por resinas. (b) Después de inyectar un solvente ionizador (representado por el color gris), las resinas abandonan los asfáltenos. (c) Si en su recorrido dos asfáltenos hacen contacto en áreas libres de resina, entonces quedan pegados formando cúmulos. (d) Cuando el tamaño de los cúmulos aumenta se vuelven menos difusivos y pesados, y tienden a depositarse en

Fig.13 Taponamiento de gargantas de poros por asfáltenos (LEONTARITIS,1994) ....... 30

Fig.18 Tensión interfacial Agua-Aceite del aceite crudo en contacto con diferentes concentraciones de CO<sub>2</sub> a 30°C (86°F) y 15 Mpa (2175,6 psi) (DONG ZHAO-XIA, 2014)

Fig.19 Medición de la Tensión interfacial de equilibrio del sistema Aceite crudo Weyburn- $CO_2$  versus presión de equilibrio a T= 27°C (YONGAN GU, 2008) ......36

 Fig.33 Solubilidad del CO<sub>2</sub> en el aceite en función de la presión de saturación (Aceite Muerto) (Datos del Crudo 1:  $\gamma$ =0,9446; MW=358; Crudo 2:  $\gamma$ =0,8586; MW=345) ...........55

Fig. 35 Solubilidad del CO<sub>2</sub> en aceite vivo en función de la presión de saturación (Crudo 1:  $\gamma$ =0,8816; MW=176,7; Pb=420,6 psi; Crudo 2:  $\gamma$ =0,8708; MW=154,2; Pb=710,68 psi) ...57

Fig. 36 Factor de hinchamiento en función de la solubilidad (Crudo liviano:  $\gamma$ =0,8708; MW=154,2; Crudo pesado=  $\gamma$ =0,9446; MW= 358) .....60

Fig. 37 Densidad de la mezcla Aceite-  $CO_2$  en función de la presión de saturación (Crudo muerto:  $\gamma=0,9529$ ; T=140°F;  $\rho=0,92417$ gm/cc; Pb= 0 psi; Crudo vivo:  $\gamma=0,8708$ ;T=145,4°F;  $\rho=0,8064$  gm/cc; Pb= 710,68 psi......61

Fig. 38 Viscosidad de la mezcla Aceite-  $CO_2$  en función de la solubilidad (Crudo muerto:  $\gamma=0,9497$ ;T=284°F;  $\mu$ i=5,5 cP; Crudo vivo:  $\gamma=0,8708$ ;T=145,4°F;  $\mu$ i=1,76 cP ......63

#### RESUMEN

#### TITULO:

# EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES PETROFÍSICAS DEBIDO A LA INTERACCIÓN ENTRE EL CO<sub>2</sub>- FLUIDOS Y LA ROCA DEL YACIMIENTO

#### **AUTOR:**

#### JUAN DIEGO LOSADA GUZMAN

**PALABRAS CLAVES:** Dióxido de carbono, propiedades petrofísicas, mojabilidad, alteración mineral, tensión interfacial, solubilidad.

#### **DESCRIPCION:**

La interacción del  $CO_2$  con los fluidos y la roca del yacimiento, genera diversos cambios en las propiedades petrofísicas de la roca y en el aceite crudo del yacimiento. El  $CO_2$  al disolverse en la salmuera, genera ácido carbónico, por lo tanto, cuando un mineral entra en contacto con salmuera saturada de  $CO_2$  que no estaba en equilibrio con anterioridad, el mineral empieza a disolverse con el fin de alcanzar el equilibrio con la salmuera. La disolución del mineral cambia la composición de la salmuera y puede conducir la precipitación de minerales secundarios. La interacción roca - fluido depende del tipo de roca de formación (carbonato, o arenisca).

La solubilidad del  $CO_2$  en la salmuera es baja comparada con la solubilidad en el aceite. Las interacciones generadas entre el  $CO_2$  - aceite, pueden producir beneficios al igual que daño a la formación. Si la relación resina –asfáltenos es baja, el aceite crudo al entrar en contacto con el  $CO_2$  causara la precipitación de asfáltenos, proporcionando un daño en la formación, que sumado a la alteración mineral producto de la interacción con el ácido carbónico, afectaran la permeabilidad y mojabilidad de la roca reservorio. Sin embargo, al incrementar la solubilidad del  $CO_2$  en el aceite, resulta en una reducción de la viscosidad del aceite y un incremento en el hinchamiento del crudo, dando como resultado una mejora en la movilidad del aceite y una disminución del Sor.

Este proyecto está basado en la recopilación de estas interacciones del  $CO_2$  con los fluidos y la roca del yacimiento. Desarrollándose una metodología que permita evaluar y conocer las alteraciones sufridas por los fluidos y la roca del yacimiento al estar en contacto con un sistema que involucre el  $CO_2$ , mediante el uso de procedimientos experimentales y correlaciones, que brindaran la posibilidad de tener una idea de lo que pueda suceder en el yacimiento.

#### ABSTRACT

#### TITLE:

# EVALUATING THE PETROPHYSICAL PROPERTIES DUE TO THE INTERACTION BETWEEN CO<sub>2</sub> - FLUIDS AND RESERVOIR ROCK

#### **AUTHOR:**

#### JUAN DIEGO LOSADA GUZMAN

**KEYWORDS:** Carbon dioxide, petrophysical properties, wettability, mineral alteration, interfacial tension, solubility.

#### **DESCRIPTION:**

The interaction of  $CO_2$  with fluids and reservoir rock generates various changes in the petrophysical properties of the rock and crude oil in the reservoir. Dissolved  $CO_2$  in the brine, generates carbonic acid, therefore, when a mineral comes in contact with a brine saturated in  $CO_2$  that was not in equilibrium previously, the mineral starts to dissolve in order to achieve equilibrium with the brine. The dissolution of mineral changes the composition of the brine and can lead precipitation of secondary minerals. Interaction rock - fluid depends on the type of formation rock (carbonate or sandstone).

The solubility of  $CO_2$  in brine is low compared to the solubility in oil. Interactions that are generates between  $CO_2$  – oil, may produce benefits as formation damage. If the ratio resin-Asphaltene is low, crude oil in contact with the  $CO_2$  will cause the precipitation of asphaltene, providing a formation damage, which added to the mineral alteration product of interaction with carbonic acid, will affect the permeability and wettability of reservoir rock. However, when increase the solubility of  $CO_2$  in oil, it results in oil viscosity and an increase in oil swelling, resulting in improved oil mobility and decreased Sor.

This project is based on the collection of these interactions of  $CO_2$  with fluids and reservoir rock. Developing a methodology to allowed evaluating and understanding the alterations of fluids and reservoir rock due to contact with a system involving  $CO_2$ , by using experimental procedures and correlations, that offered the ability to have an idea of what might happen in the reservoir.

# INTRODUCCIÓN

Las propiedades petrofísicas de los yacimientos pueden verse afectadas por las interacciones de los fluidos y la roca reservorio con el  $CO_2$ , ocasionando diferentes alteraciones, que se ven reflejadas en la producción de un campo petrolífero. Estas interacciones dependerán del tipo de fluido (composición del aceite y química de la salmuera), de la composición mineralógica de la roca, propiedades termodinámicas como la presión y la temperatura, así como también de la concentración de los fluidos que intervengan.

Las reacciones entre el aceite, salmuera, roca de formación y  $CO_2$  pueden llevar a un cambio en la permeabilidad de la formación, distribución del tamaño de poro y en la porosidad efectiva. Los cambios en la porosidad y permeabilidad del yacimiento, son el resultado de la disolución de los minerales de la roca y su posterior depositación, junto a la precipitación de asfáltenos.

Cuando un mineral entra en contacto con salmuera saturada de  $CO_2$  que no estaba en equilibrio con anterioridad, el mineral empieza a disolverse con el fin de alcanzar el equilibrio con la salmuera. La disolución del mineral cambia la composición de la salmuera y puede conducir la precipitación de minerales secundarios.

El conocimiento de las interacciones físicas y químicas entre el  $CO_2$  y el aceite del yacimiento, además de su efecto sobre la recuperación de petróleo, son importantes para establecer el mejor beneficio para la producción. Las propiedades físicas del  $CO_2$  - petróleo pueden determinarse mediante métodos experimentales o por correlaciones. Uno de los principales parámetros que influyen en la interacción entre el  $CO_2$  y el aceite es la solubilidad del gas, la cual influye en la reducción de la viscosidad y el hinchamiento del crudo, dando como resultado una mejora en la movilidad de crudo y una disminución del Sor.

La mojabilidad de la roca se ve afectada por la alteración mineral y la precipitación de asfáltenos, productos de la interacción con el  $CO_2$ , ocasionando cambios en la humectabilidad de la roca, que afectan la tensión interafacial, y la presión capilar . Debido a esto es de gran importancia conocer como afectara el  $CO_2$  las propiedades físicas del aceite, la alteración mineral, y las propiedades petrofísicas del yacimiento, que se ven reflejado en la producción del yacimiento.

# 1. FUNDAMENTOS BÁSICOS

# **1.1 PROPIEDADES PETROFÍSICAS DE LA ROCA**

#### 1.1.1 Tensión interfacial

Cuando dos fluidos inmiscibles (gas-líquido o líquido-líquido) están en contacto, los dos fluidos están separados por una interfaz definida que es sólo unos pocos diámetros moleculares de espesor. Dentro del líquido (lejos de la interfaz) las moléculas ejercen una fuerza de atracción el uno del otro en todas las direcciones (*ver fig. 1.a*). En la interfaz, sin embargo, se ejerce una fuerza dirigida hacia el interior para intentar reducir al mínimo la superficie tirando de él en la forma de una esfera (*ver fig. 1.b*). La actividad molecular en la superficie crea una capa similar a una película (o membrana) de las moléculas que se encuentran en tensión; la tensión es la energía libre de superficie por unidad de superficie que se desarrollan en las interfaces: gas-líquido, gassólido, líquido-líquido y líquido-sólido.



Fig. 1. a). Interacción de las fuerzas moleculares atractivas lejos de la superficie. b). en la superficie (DONALDSON, 2008)

#### 1.1.2 Ángulo de contacto

Cuando la interfaz está en contacto íntimo con las paredes de un recipiente, por ejemplo un tubo capilar, la interfaz se cruza con la superficie sólida en un ángulo,  $\theta$ , que es una función de la tensión de adhesión relativa de los líquidos al sólido. Este ángulo es descrito por la ecuación de Young (Ec. (1.1)). Las relaciones se ilustra en la *Fig.* 2 donde dos líquidos, agua (w) y el petróleo (o), se asocian con una superficie sólida(s). El ángulo de contacto (medido a través de la fase más densa) es:

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{so} - \sigma_{sw}}{\sigma_{wo}} \tag{1.1}$$

 $\sigma_{so}$  = Tensión interfacial entre el sólido y el aceite

 $\sigma_{sw}$  = Tensión interfacial entre el sólido y el agua

 $\sigma_{wo}$  = Tensión interfacial entre el agua y el aceite



Fig. 2. Relación entre el ángulo de contacto y la tensión interfacial

## 1.1.3 Mojabilidad

La mojabilidad es el término utilizado para describir la adherencia relativa de dos fluidos a una superficie sólida. En un medio poroso que contiene dos o más fluidos inmiscibles, humectabilidad es una medida de la tendencia preferencial de uno de los fluidos para mojar o adherirse a la superficie. En un sistema de salmuera / aceite / roca mojado por agua, el agua va a ocupar los poros más pequeños y moja la mayor parte de las superficies en los poros más grandes

Cuatro estados generales de mojabilidad se han reconocido : (1)mojado por agua, (2) mojabilidad fraccional, (3)mojabilidad mixta, y (4)mojado por aceite.

#### 1.1.3.1 Sistemas mojado por agua

Un sistema de agua/aceite/roca se considera que es mojado por agua cuando más del 50 % de su superficie está humectado por el agua. El agua ocupa los poros más pequeños y existe como una película que cubre las superficies de los poros más grandes preferentemente humectados por agua. El petróleo se aloja en los poros más grandes como las gotas que descansan sobre una película de agua; los glóbulos de aceite se pueden extender a través de dos o más de los poros más grandes. Si la saturación de agua se reduce a su saturación irreductible (Swi), el agua permanece como una fase continua en los pequeños poros y grietas a través del medio poroso. Si la saturación de aceite es lo suficientemente alta puede llegar a existir también como una fase continua a través de los poros más grandes de la roca. A medida que la saturación del agua aumente, la fase no mojante se convierte rápidamente en discontinuo, con glóbulos de aceite en los poros más grandes completamente rodeados de agua.

#### 1.1.3.2 Mojabilidad Fraccional

La mojabilidad fraccional se refiere a la humectabilidad heterogénea de las superficies de los poros donde la mojabilidad preferencial se distribuye al azar a lo largo de la roca. En algunos casos, la distribución aleatoria de minerales (con una variedad de propiedades químicas) expuesta a las superficies de los poros es tal que las áreas que son o bien preferentemente humedecidas por agua o por aceite se encuentran dispersos a través de la roca y no hay una fase continua de aceite a través de la red de poros.

## 1.1.3.3 Mojabilidad mixta

La mojabilidad mixta es una condición donde los poros pequeños de la roca son humectados con agua y saturados de agua, pero los poros grandes son humectados por aceite y saturados con aceite en contacto con las paredes de los poros que forman un camino continuo a través de la longitud de la roca. La mojabilidad mixta se genera de la siguiente manera: cuando el petróleo invade inicialmente un yacimiento que está mojado por agua originalmente, desplaza el agua de los poros más grandes, mientras que los poros más pequeños permanecen llenos de agua debido a las fuerzas capilares. La condición de mojabilidad mixta aparece si el petróleo deposita una capa de material orgánico mojante de petróleo sólo en aquellas superficies de la roca que están en contacto directo con él; por consiguiente, los depósitos de petróleo no se formarán en los poros llenos de agua, es decir los poros más pequeños; permitiendo a estos últimos permanecer mojados por agua (SALATHIEL 1973)

#### 1.1.3.4 Sistema mojado por aceite

Cuando el sistema está preferentemente humectado por aceite, el aceite es la fase continua que ocupa los poros más pequeños, lo cual le permite estar en contacto con las superficies de roca de los poros más grandes. Cuando el agua está presente en los poros más grandes, por lo general en el centro de los poros descansa sobre una película de aceite. El agua es la fase no mojante, que existe como una fase continua distribuida a través de los poros más grandes cuando está presente con una alta saturación (cerca de la saturación de petróleo residual). Si la saturación de agua se reduce (por inyección de aceite), pierde rápidamente la continuidad y se aísla en los poros más grandes como glóbulos de agua rodeados por aceite.

## 1.1.3.5 Condiciones de mojabilidad

• Cuando la tensión de adhesión es positiva, el sistema es mojado por agua  $(\theta < 90^{\circ} y \cos \theta = +)$ 

- Cuando la tensión de adhesión es cero, el sistema es neutro  $(\theta = 90^{\circ} y \cos \theta = 0)$
- Cuando la tensión de adhesión es negativa, el sistema es mojado por aceite  $(\theta > 90^{\circ} y \cos \theta = -)$



Fig. 3. Medición del Angulo de contacto para un sistema agua-aceite-roca, medido para una gota de agua rodeada por aceite (DONALDSON, 2008)



Fig. 4. Medición del Angulo de contacto para un sistema agua-aceite-roca, medido para una gota de aceite rodeada por agua.(DONALDSON, 2008)

#### 1.1.4 Presión capilar

Presión capilar es la diferencia de presión entre dos fluidos inmiscibles a través de una interfaz curvada en el equilibrio. La presión capilar se define como la diferencia de presión entre la fase no mojante y la fase mojante:

$$P_c = P_{nw} - P_w \tag{1.2}$$

 $P_c = Presión \ capilar$  $P_{nw} = Presión \ de \ la \ fase \ no \ mojante$  $P_w = Presión \ de \ la \ fase \ mojante$ 

La curvatura de la interfaz es la consecuencia de la humectación preferencial de las paredes de los capilares por una de las fases. En la figura 5, dos líquidos inmiscibles se muestran en contacto con un capilar, el agua moja las paredes de los capilares, pero el aceite no es

humectante y descansa sobre una película delgada del fluido humectante. La presión dentro del fluido no humectante es mayor que la presión en el fluido humectante y, en consecuencia, la interfaz entre los fluidos es cóncava curvada con respecto al fluido no humectante.



Fig.5. Ascenso capilar del agua en un tubo capilar mojado por agua (DONALDSON, 2012)

La forma y la altura del menisco dependen de la relación de las magnitudes de las fuerzas cohesivas moleculares y las fuerzas adhesivas moleculares entre los líquidos y las paredes de los capilares. El líquido más denso moja preferentemente el sólido cuando el ángulo de contacto es menos de 90° (Fig.6a). Cuando el ángulo de contacto es 0°, las fuerzas moleculares están en equilibrio y los dos fluidos mojan las paredes igualmente (Fig. 6b). Cuando el ángulo de contacto es mayor que 90°, el fluido menos denso moja en mayor medida las paredes de los capilares (Fig. 6c).



Fig. 6. Casos de mojabilidades para meniscos de capilares .a) El líquido más denso moja preferentemente el sólido,  $\theta < 90^{\circ}$ . b)  $\theta = 0^{\circ}$ , las fuerzas moleculares están en equilibrio y los dos fluidos mojan las paredes igualmente. c)  $\theta > 90^{\circ}$ , el fluido menos denso moja en mayor medida las paredes de los capilares (DONALDSON, 2012).

#### 1.1.5 Porosidad

Los granos de arena y las partículas de los materiales carbonatados que conforman la roca arenisca y roca caliza de los yacimientos generalmente nunca encajan perfectamente debido al alto grado de irregularidad en la forma. El espacio vacío creado a lo largo de las capas entre los granos, llamado espacio poroso o intersticio, está ocupado por fluidos (líquidos y/o gases). La porosidad de una roca del yacimiento se define como la fracción del volumen aparente del depósito que no está ocupada por el marco sólido del yacimiento. Esto se puede expresar en forma matemática como:

$$\phi = \frac{V_b - V_{gr}}{V_b} = \frac{V_p}{V_b} \qquad (1.3)$$

 $\emptyset = porosidad, fracción$   $V_b = Volumen de la roca reservorio$   $V_{gr} = volumen de los granos$  $V_p = volumen poroso$ 

Durante la sedimentación y la litificación, algunos de los espacios porosos desarrollados inicialmente quedaron aislados del resto de los espacios porosos producidos por diversos procesos diagenéticos y catagenéticos como la cementación y la compactación. Por lo tanto, muchos de los poros estarán interconectados, mientras que otros estarán completamente aislados. Esto conduce a dos categorías distintas de la porosidad, es decir, total (absoluta) y efectiva, dependiendo de qué espacios porosos se miden para determinar el volumen de estos espacios de poros. La porosidad absoluta es la proporción del total de espacio vacío en la muestra, consideran los espacios vacíos que estén interconectados. Una roca puede tener considerable porosidad absoluta y sin embargo no tiene conductividad del fluido por falta de interconexiones de poros.

#### 1.1.6 Permeabilidad

Además de ser porosa, una roca del yacimiento debe tener la capacidad de permitir que los fluidos de petróleo fluyan a través de sus poros interconectados. La capacidad de la roca para conducir fluidos se denomina permeabilidad. Esto indica que las rocas no porosas no tienen ninguna permeabilidad. La permeabilidad de una roca depende de su porosidad efectiva y en consecuencia, se ve afectada por el tamaño del grano de la roca, forma del grano, distribución del tamaño de grano, el grado de consolidación y cementación.

El tipo de material de la arcilla o de cementación entre los granos de arena también afecta la permeabilidad, especialmente donde el agua dulce está presente. Algunas arcillas, en particular esmectitas (bentonitas) y montmorillonitas se hinchan en agua dulce y tienen tendencia a bloquear parcial o completamente los espacios de los poros.



Fig. 7. Efectos del material de cementación de arcilla sobre la porosidad y la permeabilidad (DONALDSON, 2012)

En 1856 el ingeniero francés Henry Darcy desarrolló una ecuación de flujo de fluido que desde entonces se ha convertido en una de las herramientas matemáticas estándar del ingeniero de petróleo. Esta ecuación se utiliza para medir la permeabilidad de una muestra de núcleo de la siguiente forma:

$$v = \frac{q}{A_c} = -\frac{k}{\mu} \frac{dp}{dl}$$
  $k = \frac{q \ \mu L}{(p_1 - p_2)A_c}$  (1.4)

 $v = velocidad \ del \ fluido$   $q = rata \ de \ fluido$   $k = permeabilidad \ de \ una \ roca \ porosa$   $A_c = \acute{a}rea \ de \ la \ sección \ transversal \ de \ una \ muestra \ de \ un \ núcleo$   $\mu = viscosidad \ del \ fluido$   $\frac{dp}{dl} = gradientede \ presión \ en \ la \ dirección \ de \ flujo$ 

#### **1.2 GENERALIDADES DEL CO2**

El CO<sub>2</sub> es un compuesto, que en condiciones atmosféricas se presenta como un gas termodinámicamente estable y más denso que el aire. El punto en el que el CO<sub>2</sub> pasa a fase supercrítica está definido en 31.1°C de temperatura y 73.9 bares de presión. Por debajo de dicho punto, es posible encontrarlo en forma de gas o líquido y, por encima, en estado supercrítico. En la Fig. 8 puede observarse el diagrama de fases del dióxido de carbono en función de la presión y de la temperatura.



Fig.8. Diagrama de fases del dióxido de carbono (ABDELGAWAD, 2013)

En estado supercrítico se caracteriza por el hecho de que se comporta como un gas ya que tiende a ocupar todo el espacio disponible, pero con una densidad propia de un líquido, o incluso mayor. La densidad varía en función de la temperatura y la presión entre los 200 y los 900kg/m3, alcanzando por lo tanto valores de entre el 20 y el 90% de la densidad del agua. Al ser menos denso que la salmuera, se van a originar fuerzas ascensionales dentro del reservorio que tenderán a impulsar al CO<sub>2</sub> hacia arriba.

PROPIEDADES GENERALES DEL CO <sub>2</sub>		
Formula Química	CO <sub>2</sub> (Estructura molecular: O=C=O)	
Peso Molecular	44,011 kg/kmol	
Constante especifica del gas	0,1889 KJ/(Kg.K)	
Densidad del Gas (0°C y 14,7 psi)	$1,977 \text{ kg/}m^3$	
Densidad relativa del Gas (0°C y 14,7 psi,	1,529	
aire=1)		
Temperatura Critica	31,1°C	
Presión Critica	1067 psi	
Densidad Critica	466 kg/ $m^3$	
Punto triple	@ - 56,6° C y 75,13 psi	

Tabla 1 Propiedades generales del CO<sub>2</sub>, (ABDELGAWAD, 2013)

#### 2. INFLUENCIA DEL CO<sub>2</sub> EN LOS FLUIDOS Y LA ROCA DEL YACIMIENTO

#### 2.1 POROSIDAD Y PERMEABILIDAD

Las reacciones en el reservorio entre el aceite, salmuera, roca de formación y  $CO_2$  pueden llevar a un cambio en la permeabilidad de la formación, distribución del tamaño de poro y en la porosidad efectiva. Los cambios en la porosidad de la roca y en la permeabilidad son el resultado ya sea de la disolución de los minerales de la roca y/o precipitación de asfáltenos.

#### 2.1.1 Sistema CO<sub>2</sub>- salmuera-roca

Después de inyectar  $CO_2$  supercrítico en un yacimiento depletado o un acuífero salino, una gran fracción de  $CO_2$  permanecerá en estado supercrítico, mientras que el resto tenderá a disolverse en el aceite crudo y/o fase de salmuera e interactuar con los minerales de la superficie sólida. La interacción del  $CO_2$  con la salmuera de la formación y la matriz de la roca porosa generará tres nuevas interfaces, la interfaz gas-líquido, la interfaz líquido-sólido y la interfaz gas-sólido. A través de la interfaz de  $CO_2$ -salmuera o bien en la interfaz gas-líquido se da lugar la disolución del  $CO_2$  en agua y la disolución del agua en el  $CO_2$ . Las reacciones entre la interface salmuera-minerales o la interfaz líquido-solido conducen a la disolución del mineral o precipitación del mismo. En general, las interacciones geoquímicas se producirán en las tres interfaces. La interacción gas-sólido es débil por lo que generalmente es ignorada en los modelos de transporte reactivo.

#### 2.1.1.1 Interfaz CO<sub>2</sub>-salmuera o interfaz gas-líquido

La solubilidad del  $CO_2$  en la salmuera representa la cantidad de  $CO_2$  que se disuelve en la salmuera en el estado de equilibrio, dependiendo de la presión y la temperatura, siendo el valor de ésta solubilidad generalmente bajo debido a la alta salinidad. Los fenómenos interfaciales bajo altas presiones controlan la distribución del  $CO_2$  y de la salmuera en el medio poroso.

La ecuación (2.1) es la disolución del  $CO_2$  en el agua, que es altamente dependiente de la temperatura, la presión, y la salinidad. La solubilidad del  $CO_2$  aumenta con el aumento de la presión, pero disminuye con un aumento en la temperatura y la salinidad. El  $CO_2$  reacciona entonces con agua para producir ácido carbónico (Ec. 2.2). Este ácido se disocia para liberar protones e iones de bicarbonato (Ec. 2.3) y (Ec. 2.4). Las reacciones secuenciales en las Ecs. 2.2 al 2.4 son el resultado en la disminución de valor de pH. (Joseph Moore et al, 2011)

$$CO_2(g) \leftrightarrow CO_2(aq)$$
 (2.1)

$$H_2O + CO_2 \leftrightarrow H_2CO_3$$
 (2.2)

$$H_2CO_3 \leftrightarrow H^+ + HCO_3^-$$
 (2.3)  
 $HCO_3^- \leftrightarrow H^+ + CO_3^-$  (2.4)

Los iones hidrógeno disociados pueden disolver la calcita (CaCO<sub>3</sub>) para producir iones de calcio y bicarbonato (Ec. 2.5).

$$CaCO_3 + H^+ \rightarrow Ca^{2+} + HCO_3^- \qquad (2.5)$$

La disolución se caracteriza principalmente por la formación de agujeros de gusano. La disolución se produce primero y es seguido por la precipitación. Los cationes liberados (debido al aumento de la acidez) reaccionan con el ion carbonato para precipitar carbonatos secundarios, consumiendo así el  $CO_2$  en el proceso.(Joseph Moore et al, 2011)

$$Ca^{2-} + CO_3^{2-} \rightarrow CaCO_3 \qquad (2.6)$$
$$Ca^{2+} + Mg^{2+} + 2CO_3^{2-} \rightarrow CaMg(CO_3)_2 \qquad (2.7)$$

#### 2.1.1.2 Interfaz CO<sub>2</sub>-salmuera-mineral o interfaz líquido-solido

Cuando un mineral entra en contacto con salmuera saturada de  $CO_2$  que no estaba en equilibrio con anterioridad, el mineral empieza a disolverse con el fin de alcanzar el equilibrio con la salmuera. La disolución del mineral cambia la composición de la salmuera y puede conducir la precipitación de minerales secundarios.

El ácido carbónico generado de la disolución del  $CO_2$  en la salmuera puede disolver rocas carbonatadas. Al mismo tiempo, aumenta la concentración de calcio en la salmuera causando la precipitación del carbonato de calcio de nuevo. La interacción roca / fluido depende del tipo de roca de formación (carbonato, o arenisca).Los sistemas de carbonato y areniscas, tienen un comportamiento similar al inicio de la inyección del  $CO_2$ . Estos sistemas se diferencian, cuando la disolución de matriz de la roca toma lugar.

#### • Formaciones de caliza

La interacción del  $CO_2$  y la salmuera con los minerales de la roca caliza puede generar una fuerte disolución de la matriz de la roca y por lo tanto un aumento de la porosidad. La disolución tiende a producirse en las zonas donde la conectividad de poros es más alta, formando agujeros de gusano. El cambio en las propiedades petrofísicas ha sido investigado a través de pruebas de desplazamiento donde el  $CO_2$  es inyectado a un núcleo saturado de salmuera, tales pruebas han mostrado que el aumento de la porosidad es ligeramente mayor a la entrada de la muestra.

En las rocas carbonato, se presenta un mejoramiento de la permeabilidad a la entrada del núcleo, debido a la formación de agujeros de gusano, pero a medida que se mueve hacia

la salida del núcleo la permeabilidad se reduce por la precipitación de carbonato de calcio (*ZEKRI ET AL, 2007*).



Fig. 9. Permeabilidad vs. Distancia desde la entrada, So= 30%, núcleo de caliza apretada (ZEKRI ET AL, 2007)

Cerca de la zona de inyección, donde el campo de flujo es más heterogéneo, el equilibrio geoquímico es fuertemente perturbado, debido a los patrones de disolución de carbonatos. Lejos de la zona de inyección donde el régimen del fluido es más uniforme, se da una alteración de la estructura del poro más homogénea (André et al,2007).En cuanto a los cambios de permeabilidad se genera más daño a los núcleos de alta permeabilidad o heterogéneas en comparación con los núcleos de baja permeabilidad u homogéneos. Para núcleos de alta permeabilidad la fuente de daño es la precipitación de productos por reacciones geoquímicas pero para núcleos de baja permeabilidad, las fuerzas capilares entre CO<sub>2</sub> y salmuera son los que aumentan la gravedad del daño a la formación.

## • Formaciones de areniscas

La interacción del  $CO_2$  con salmuera en rocas areniscas puede causar daños a la formación debido a la precipitación de productos por reacciones geoquímicas que se generan entre el ácido carbónico y diferentes arcillas y feldespatos. Varios parámetros afectan estas interacciones entre ellas la presión, la temperatura, la composición de salmuera, la tasa de inyección de  $CO_2$ , y el esquema general de la inyección.

La mayoría de las formaciones de arenisca están compuestos de partículas de cuarzo unidos entre sí por los materiales de cementación, carbonatos, sílice y arcillas. Las reacciones químicas entre el ácido carbónico y la roca de formación son mucho más simples en rocas carbonatadas que en formaciones de arenisca. En areniscas, las velocidades de reacción de superficie son lentas y la disolución de roca es relativamente uniforme a través del medio

poroso. En los carbonatos, las velocidades de reacción de la superficie son más altas, lo que lleva a los patrones de disolución no uniformes y por tanto la creación de canales de agujero de gusano.

La reducción de la permeabilidad en areniscas es generada debido a la disolución de minerales como el feldespato, la calcita, la siderita y la albita, y la migración de los finos que originalmente estaban unidos a la roca por los minerales cementantes carbonatados. La calcita es el mineral más afectado por la disolución, mientras que la disolución de los minerales de feldespato es mínima.

Análisis posteriores a la roca después de la inyección de  $CO_2$  mostró que se produjo una parcial o completa eliminación del cemento carbonatado debido a su disolución y en consecuencia da lugar la precipitación de carbonato de calcio y de nuevas fases minerales (por ejemplo, caolinita y fases sólidas). Los residuos de partículas de arcillas son liberados por la disolución del cemento carbonatado que luego son transportados en la trayectoria de flujo de fluido y acumuladas en las gargantas de los poros. Ver fig. 10.



Fig.10 Esquema ilustrado de las partículas de arcilla liberadas por la disolución del cemento carbonatado, y su posterior acumulación en las gargantas porales reduciendo la permeabilidad (ZHICHAO YU ET AL, 2012)

La migración de estos finos obstruyen el flujo en la garganta del poro forzando al  $CO_2$  a moverse por los poros más pequeños que estaban siendo ocupados por la salmuera, generando así una caída de presión debido al desplazamiento de la salmuera por el  $CO_2$ 



desde los poros más pequeños, en consecuencia el  $CO_2$  se abrirá un nuevo camino para fluir a través de estos poros pequeños generando una nueva caída de presión. Ver fig. 11.

Fig.11: A) Inundación de CO<sub>2</sub> por la garganta poral más grande y salmuera entrampada en los poros pequeños, B) Finos producidos debido a las reacciones entre el CO<sub>2</sub> y la roca de formación precipitando en las gargantas porales, generando mayor resistencia al flujo de CO<sub>2</sub> (incremento gradual en la caída de presión), C) Con la precipitación continua, el CO<sub>2</sub> se desviara a las poros pequeños tratando de desplazar la salmuera ( aumento repentino en la caída de presión ), D) El CO<sub>2</sub> desplaza la salmuera y comienza a fluir en los poros pequeños ( reducción en la caída de presión)( MOHAMED ET AL, 2012).

Las posibles reacciones químicas durante la inyección de  $CO_2$  en una arenisca se pueden resumir de la siguiente manera (*MOHAMED ET AL, 2012*) :

• Reacción con la caolinita.

 $Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 6H^+ \leftrightarrow 2Al^{3+} + 2H_4SiO_4 + H_2O$  (2.8)

• Reacción con la calcita y la dolomita.

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \leftrightarrow Ca^{2+} + 2HCO_3^{-}$$
(2.9)

$$CaMg(CO_3)_2 + 2CO_2 + 2H_2O \leftrightarrow Ca^{2+} + Mg^{2+} + 4HCO_3^{-}$$
(2.10)

• Reacción con feldespato potásico.

$$2KAlSi_{3}O_{8} + CO_{2} + 2H_{2}O + Ca^{2+} \rightarrow 2k^{+} + 4SiO_{2} + CaCO_{3} + Al_{2}Si_{2}O_{5}(OH)_{4} \quad (2.11)$$

Reacción con clorito.
 a) Clinocloro

$$(Mg_{5}Al)(AlSi_{3})O_{10}(OH)_{8} + 10H^{+} \rightarrow 5Mg^{2+} + 2Al(OH)_{3} + 3H_{4}SiO_{4}$$
(2.12)

b) Chamosita

$$(Fe_{5}Al)(AlSi_{3})O_{10}(OH)_{8} + 10H^{+} \rightarrow 5Fe^{2+} + 2Al(OH)_{3} + 3H_{4}SiO_{4}$$
(2.13)

## 2.2 ASFÁLTENOS

Durante el proceso de inyección del  $CO_2$ , se hace difícil para los asfáltenos permanecer disueltos en el petróleo crudo, lo que resulta en la precipitación de estos. La precipitación de asfáltenos puede causar algunos problemas graves, tales como la disminución de la permeabilidad del yacimiento, daño a la formación y obstrucción en las perforaciones y tuberías. Adicional a esto, la humectabilidad puede invertirse, de modo que la recuperación de petróleo puede verse afectada.

En el modelo de la micela asfalteno-resina y de acuerdo con la teoría coloidal, los asfáltenos al no ser solubles en el petróleo crudo están suspendidos como coloides o micelas. Las moléculas de resina se adsorben en la superficie de las moléculas de asfáltenos formando una capa solvatada, de modo que se forman micelas que tienen como núcleos a las moléculas de asfáltenos y alrededor de estos núcleos moléculas de resinas (ver fig.12.a). La energía superficial de las moléculas de asfáltenos disminuye significativamente por la capa solvatada, ya que ésta impide una mayor asociación de grupos de moléculas de asfáltenos. Con la disolución del CO<sub>2</sub> en el aceite, las moléculas del CO<sub>2</sub> tienden a rodear el área superficial de las moléculas de los asfáltenos y causar que la concentración de resinas en la superficie disminuya (Ver fig.12. b). Como resultado las micelas no se forman tan fácilmente o la capa solvatada de las micelas no es lo suficientemente gruesa para su estabilidad. En consecuencia grupos moleculares de asfáltenos se asociarán en grupos moleculares más grandes, produciendo la floculación y precipitación de estos (ver fig. 12. c y d).



Fig.12: Fenómeno de agregación de asfáltenos a) Asfáltenos en estado coloidal peptizados por resinas. (b) Después de inyectar un solvente ionizador (representado por el color gris), las resinas abandonan los asfáltenos. (c) Si en su recorrido dos asfáltenos hacen contacto en áreas libres de resina, entonces quedan pegados formando cúmulos. (d) Cuando el tamaño de los cúmulos aumenta se vuelven menos difusivos y pesados, y tienden a depositarse en el fondo. (DELGADO, 2005).

(Srivastava et al, 1997) reportaron que el factor más importante para la depositación de asfáltenos es la concentración de  $CO_2$  y la topografía del poro. La matriz vugular de mayor tamaño de poro, mostró la mayor precipitación de asfáltenos durante la inyección de  $CO_2$ . Observó un efecto mínimo de saturación de salmuera en la floculación de asfáltenos, sin embargo el aumento de concentración de la salmuera inhibió la floculación de asfáltenos.

La reducción de la permeabilidad ocurre debido a dos mecanismos diferentes: 1) la acumulación de pequeñas partículas de asfáltenos en la garganta de poro más grande, causando una continua reducción en el área de la garganta de poro abierto a fluir, y 2) Asfáltenos de gran tamaño, bloquean las gargantas del poro de menor tamaño (Zekri et al, 2007). Ver Fig. 13



Fig.13 Taponamiento de gargantas de poros por asfáltenos (LEONTARITIS, 1994).

# 2.3 TENSION INTERFACIAL (IFT)

## 2.3.1. Interfase salmuera-CO2 a condiciones supercríticas

Al igual que otras propiedades físicas, la tensión interfacial de la salmuera-  $CO_2$  se ve fuertemente afectada por las propiedades del sistema cerca del punto crítico. El aumento progresivo de la presión hasta alcanzar altos valores, genera una disminución en la tensión interfacial salmuera-  $CO_2$ , en aproximadamente la mitad de su valor original.

Los cambios en la interfase  $CO_2$ -agua por aumento de presión se manifiestan en dos etapas, inicialmente los valores de la IFT disminuyen rápidamente hasta llegar a una presión crítica, después de este punto los valores de la IFT tienden a ser constantes debido a que ha alcanzado el equilibrio. Ver fig.14. A la primera etapa de declinación abrupta de la IFT, se le denomina IFT dinámica y cuando su valor tiende a ser constante, se le denomina IFT de equilibrio.

La disminución de la IFT dinámica es causada por el aumento de la solubilidad del  $CO_2$  en la salmuera, donde la adsorción de las moléculas del  $CO_2$  sobre la superficie de la salmuera causa la reorientación de las moléculas de la salmuera en la interfase, formando una tercera fase intermedia en la interfaz  $CO_2$ -salmuera. Las moléculas de  $CO_2$  se absorben rápidamente en la superficie de la salmuera a fin de equilibrar su potencial químico.

En la IFT de equilibrio se manifiestan dos comportamientos, en el primero de ellos los valores de la IFT no son dependientes del aumento de la presión o de la salinidad, sin embargo a presión constante los valores de la IFT disminuyen como consecuencia del cambio de fase del  $CO_2$ , de un estado gaseoso a un estado supercrítico y a la formación de una segunda fase enriquecida de  $CO_2$ . En el segundo de ellos, a altas presiones la IFT de equilibrio disminuye levemente a medida que aumenta la presión y aumenta ligeramente a medida que aumenta la salinidad. En este punto la IFT de equilibrio alcanza una meseta debido a la disminución de la solubilidad del  $CO_2$  en la salmuera.



Fig.14. Tensión interfacial del sistema agua pura-CO<sub>2</sub> como función de la presión a 45
C (a) Hebach et al. utilizó el método de la gota pendiente a 318 K; (b) Akutsu et al. utilizó el método de la gota pendiente a 318 K; (c) Chun and Wilkinson utilizaron el método de ascenso capilar a 318 K. (ZENGMIN LUN ET AL ,2012)

La IFT de la salmuera- CO<sub>2</sub> aumenta al aumentar la temperatura, sin embargo cuando la temperatura llega a la temperatura critica, los valores de la IFT son aún más grandes comparados con valores de la IFT a temperaturas inferiores a la temperatura critica. Por lo tanto la IFT dinámica es mayor a temperaturas por encima del punto crítico bajo la misma presión. Esto se debe a que la solubilidad del CO<sub>2</sub> en la fase de salmuera disminuye a altas temperaturas y a altas salinidades. La disminución de la solubilidad del CO<sub>2</sub> en la salmuera por acción de altas salinidades se atribuye al equilibrio de la solución de  $HCO_3^-$  y  $CO_3^{2-}$ .

$$HCO_3^- \leftrightarrow H^+ + CO_3^{2-}$$
 (2.14)

Las principales interacciones interfaciales observadas en este estudio incluyen la desaparición de la interfaz, el efecto de hinchamiento, el efecto de contracción, y alteración de la mojabilidad.

#### 2.3.2 Sistema CO<sub>2</sub>- aceite-roca

El contacto y la interacción del dióxido de carbono con el aceite mejora la recuperación de petróleo por los siguientes mecanismos: reducción en la viscosidad del aceite crudo y aumento de la viscosidad del agua, hinchamiento del aceite, reducción de la densidad del aceite y efectos de miscibilidad. Estos fenómenos son causados directamente por disolución del  $CO_2$  en el aceite y por lo tanto están estrechamente relacionados con las interacciones mutuas entre las moléculas de aceite crudo y de  $CO_2$ .

La miscibilidad entre el aceite y el  $CO_2$  elimina la tensión interfacial y las fuerzas capilares, lo que ayuda a recuperar gran parte del aceite residual. Cuando el  $CO_2$  y el aceite del yacimiento entran en contacto, mezclados en cualquier proporción y forman una sola fase, se dice que son miscibles en el primer contacto. El dióxido de carbono no es miscible en el primer contacto con la mayoría de los aceites del yacimiento, incluso a altas presiones de operación, pero puede llegar a desarrollar la miscibilidad a través de múltiples contactos.

La miscibilidad es generada por la trasferencia de masa del aceite al  $CO_2$  y viceversa, donde la fase gaseosa o el  $CO_2$  se enriquecen a través de la extracción de las fracciones ligeras e intermedias del aceite. El aceite original entra en contacto con la fase de gaseosa generada a partir de la mezcla anterior. La fase gaseosa con el tiempo llega a ser tan rica en hidrocarburos ligeros e intermedios que se vuelve completamente miscible con el aceite del yacimiento. La presión mínima requerida para lograr esto se llama presión mínima de miscibilidad (PMM).

## 2.3.3 IFT crudo-agua, después de la interacción del CO<sub>2</sub> con el crudo

Las moléculas de asfáltenos son más propensas a asociarse con las moléculas de resina antes de añadir un precipitador (tal como el  $CO_2$ ); En consecuencia, se forma una capa espacial estable formada por las moléculas de resina cuando son absorbidas en la superficie de las moléculas de asfáltenos, la capa estable puede prevenir la asociación y la coagulación de las moléculas de asfáltenos. Sin embargo, el impedimento estérico espacial no puede impedir que las moléculas pequeñas se muevan cerca del núcleo coloidal. Después de ser disuelto en el petróleo crudo, la concentración de CO<sub>2</sub> en el área superficial de las moléculas de asfáltenos aumenta. Moléculas de CO<sub>2</sub> y las moléculas de asfáltenos son termodinámicamente distintas, principalmente la gran diferencia en el tamaño y la polaridad. Por lo tanto, con el aumento de concentración de CO<sub>2</sub> en el en el área superficial de las moléculas de asfáltenos, la energía superficial del sistema aumenta en gran medida. La precipitación de asfáltenos comienza tan pronto como el tamaño de las micelas alcanza el valor crítico, que también se llama el umbral de precipitación de asfáltenos. Cuando aumenta la presión, mayor cantidad de  $CO_2$  es disuelto en la fase de aceite, lo cual es favorable para la asociación y la precipitación de asfáltenos. Como los asfáltenos son materiales tensoactivos en crudo, una disminución de los asfáltenos dispersos en forma coloidal puede conducir a un aumento de la tensión interfacial entre el agua y el aceite. (Ver fig.15)



Fig.15 Tensión interfacial Agua-Aceite después de que el aceite crudo contactara con el CO<sub>2</sub> a diferentes presiones de CO<sub>2</sub> a 30°C (DONG ZHAO-XIA, 2014)

El aceite crudo original (que no interactúa con el  $CO_2$ ) posee una tensión interfacial aguaaceite menor, comparado con la tensión interfacial agua-aceite de un crudo que previamente ha interactuado con el  $CO_2$ . Esto se debe a que la existencia de asfáltenos y resinas reduce la tensión interfacial del aceite-agua, y la tensión interfacial del aceite-agua tiende a disminuir a medida que aumenta el contenido de asfáltenos y resinas. Después de que el aceite crudo interactúa con el  $CO_2$ , parte de los asfáltenos se precipitan, y por lo tanto, los materiales tensoactivos disminuyen, lo que resulta en un aumento de la tensión interfacial agua-aceite. Cuando se retiran asfáltenos del petróleo crudo, la tensión interfacial del aceite-agua se vuelve mayor.(Ver fig.16)



Fig.16 Tensión interfacial Agua-Aceite del aceite crudo con los asfáltenos removidos (DONG ZHAO-XIA, 2014)

Para un crudo que previamente ha interactuado con el  $CO_2$ , la solubilidad del  $CO_2$  en el petróleo crudo aumenta con la disminución de la temperatura. De acuerdo con el modelo de micelas asfáltenos-resinas, mayor cantidad asfáltenos podría precipitar de la fase de aceite y por lo tanto el contenido de asfáltenos en el petróleo crudo disminuye, lo que aumenta la tensión interfacial entre el agua y el aceite. (Ver Fig.17)



Fig.17 Tensión interfacial Agua-Aceite después del contacto entre el aceite crudo con el CO<sub>2</sub> a diferentes temperaturas a 15 Mpa (2175,6 psi) (DONG ZHAO-XIA, 2014)

Bajo la misma condición de presión y temperatura, la tensión interfacial entre el aceite y el agua aumenta con el aumento de la relación molar del  $CO_2$  al aceite. Esto se debe a que los componentes más ligeros en el petróleo crudo se extrajeron a la fase del  $CO_2$ , y el contenido de los componentes pesados aumenta causando un aumento de la cantidad de asfáltenos precipitados y por lo tanto la tensión interfacial entre agua y el aceite aumenta (ver Fig.18)



Fig.18 Tensión interfacial Agua-Aceite del aceite crudo en contacto con diferentes concentraciones de CO<sub>2</sub> a 30°C (86°F) y 15 Mpa (2175,6 psi) (DONG ZHAO-XIA, 2014)

# 2.3.4 IFT aceite-CO<sub>2</sub>

Cuando un aceite entra en contacto con el  $CO_2$  a una presión relativamente alta, primero se produce una débil extracción de componentes livianos, seguidamente la precipitación de los asfáltenos, posteriormente una fuerte extracción de los componentes livianos y finalmente se alcanza una presión mínima de equilibrio.

Por acción del CO<sub>2</sub>, los asfáltenos dejan de permanecer disueltos en el aceite y precipitan, haciendo que el aceite del yacimiento se desasfalte y en consecuencia se vuelva más ligero y menos viscoso en comparación con el crudo original. Al producirse la disolución del CO<sub>2</sub> en el aceite desasfaltado se genera un aumento en la solubilidad del CO<sub>2</sub> y un aumento gradual en el volumen del aceite (efecto de hinchamiento). Posteriormente a causa de la precipitación de los asfáltenos, se aumenta fuertemente la extracción de los componentes livianos del petróleo crudo desasfaltado a la fase del CO<sub>2</sub> en el aceite desasfaltado. A este fenómeno físico en el que el volumen del aceite se contrae, se le conoce como la inicial fuerte extracción de componentes livianos, el cual acelera en gran medida la transferencia de masa de los componentes livianos de la fase oleosa a la fase del CO<sub>2</sub>, mientras que el CO<sub>2</sub> se difunde en el aceite.

El proceso de extracción de componentes livianos se caracteriza por la reducción casi lineal de la IFT a medida que aumenta la presión, posteriormente se alcanza un valor constante es decir, la IFT equilibrio. Existe un punto crítico en el cual los valores de la IFT dejan de declinar rápidamente con el aumento de presión (IFT dinámica) y pasan a tomar valores casi constantes (IFT equilibrio), al primer valor donde ocurre este cambio, se le denomina presión mínima de IFT de equilibrio. En la Fig. 19 se identifica por la presión en la que la curva muestra un fuerte cambio en la pendiente.

La rápida extracción de los componentes livianos del aceite a la fase  $CO_2$ , dejan un aceite residual compuesto principalmente de componentes pesados, que hacen que el IFT de equilibrio entre el aceite restante y el  $CO_2$  se mantenga en valores bajos y se reduzca muy levemente con el aumento de la presión de equilibrio por encima de la presión mínima de IFT de equilibrio. Las fracciones pesadas del aceite residual tienen propiedades físicas distintas a las del crudo original, lo cual da indicios de desarrollarse una miscibilidad parcial entre al aceite y el  $CO_2$  independientemente de las presiones y temperaturas reales del yacimiento.

En general el comportamiento de la IFT de equilibrio disminuye a medida que la presión aumenta, mientras que aumenta a medida que la temperatura aumenta, esto se debe a que la solubilidad del  $CO_2$  en el petróleo crudo es superior a una presión más alta, pero inferior a altas temperaturas.



Fig.19 Medición de la tensión interfacial de equilibrio del sistema aceite crudo Weyburn-CO<sub>2</sub> versus presión de equilibrio a  $T = 27^{\circ}C$  (YONGAN GU, 2008)

#### 2.3.5 Sistema CO<sub>2</sub>- salmuera-aceite-roca

Para el sistema petróleo crudo + salmuera del yacimiento +  $CO_2$  la IFT se reduce considerablemente a altas presiones. El  $CO_2$  en la fase salmuera luego de contactar la interfase crudo-salmuera se disuelve en la fase de petróleo crudo por difusión molecular. Inicialmente la IFT se va reduciendo con el aumento de la presión (IFT dinámica), para luego alcanzar el punto crítico en el que los valores de la IFT permanecen bajos y tienden a ser constantes (IFT equilibrio). La reducción de la IFT dinámica con el aumento de la presión se debe a que se presenta una mayor solubilidad y disolución del  $CO_2$ , tanto en la fase salmuera como en la fase aceite.

Un aumento en la temperatura normalmente debería resultar en un aumento de la tensión interfacial, sin embargo la IFT dinámica del sistema se comporta de manera contradictoria y disminuye al aumentar la temperatura. Este fenómeno se debe a que un aumento en la temperatura produce una reducción en la solubilidad del  $CO_2$  en la fase aceite y la fase salmuera, generando entonces una reducción de la IFT dinámica, pues en este caso la reducción de la solubilidad del  $CO_2$  es el efecto dominante sobre la temperatura.

La IFT de equilibrio del sistema disminuye a medida que la presión aumenta y aumenta con el aumento de la temperatura. Esto se debe a que la solubilidad del  $CO_2$  aumenta con la presión, tanto en la fase aceite como en la fase salmuera. Bajo la misma presión, el aumento de la temperatura en la reducción de la IFT de equilibrio es el efecto dominante en comparación con el efecto de la solubilidad del  $CO_2$ .

Los valores de la IFT de equilibrio se mantienen bajos y constantes debido a que la solubilidad del  $CO_2$  en la fase de salmuera está cerca de su máximo valor, esto indica que la tensión de equilibrio interfacial entre el aceite crudo y fase de salmuera saturada de  $CO_2$  no se puede reducir más una vez la presión exceda el valor crítico.
## 2.4 MOJABILIDAD

#### 2.4.1 Sistema CO<sub>2</sub>-salmuera-roca

Para el sistema  $CO_2$  + Salmuera + Roca del yacimiento, el ángulo de contacto en equilibrio entre la salmuera y la roca tiende a aumentar con el incremento de la presión, y a disminuir con el incremento de la temperatura, debido principalmente al efecto de la solubilidad del  $CO_2$  en la salmuera del yacimiento.

Durante la primer fase del contacto entre la salmuera y el  $CO_2$ , las fases de la salmuera y el  $CO_2$  no se encuentran en equilibrio (Saturadas),por lo que están sujetas a variaciones del ángulo de contacto, por lo cual durante este periodo hablamos de la medición de un ángulo de contacto dinámico, donde el ángulo está sujeto a variaciones debido a la transferencia de masa entre la salmuera y el  $CO_2$ , en las dos direcciones, hasta lograr alcanzar un ángulo de contacto de equilibrio.

El aumento del ángulo de contacto del sistema , con el incremento de la presión, es un indicador de que la superficie de la roca se convierte en una superficie hidrófoba. Esta alteración de la mojabilidad se atribuye a la formación de una fase de salmuera enriquecida con  $CO_2$  y/o a la formación de hidratos interfaciales entre el agua y la fase  $CO_2$ . A condiciones de temperaturas superiores a la del punto crítico ( $> 31^\circ C$ ), cuando la presión alcanza las condiciones supercríticas, se le atribuye un cambio en la mojabilidad, por el efecto del cambio de fase del  $CO_2$  gaseoso a supercrítico.

El ángulo de contacto en equilibrio aumenta a medida que incrementa la presión, mientras que disminuye al aumentar la temperatura. Esto es porque la solubilidad del  $CO_2$  en la fase de salmuera es mayor a una presión más alta, pero inferior a una temperatura más alta. Además, el aumento de la temperatura tiene un efecto dominante sobre la reducción del ángulo de contacto, como podemos observar en la Fig.20.

$$\gamma_{bc}\cos\theta = \gamma_{sc} - \gamma_{sb} \qquad (2.15)$$

Donde,

$\gamma_{bc}$	= Tensión interfacial entre la salmuera y el CO <sub>2</sub> .
$\gamma_{sc}$	= Tensión interfacial entre la roca reservorio y el $CO_2$ .
$\gamma_{sb}$	= Tensión interfacial entre la roca reservorio y la salmuera.
$\gamma_{bc}\cos\theta$	= Fuerza de adhesión.

Como se ha expuesto anteriormente, a una temperatura constante la  $\gamma_{bc}$  tiende a disminuir con el incremento de la presión, por el efecto de la solubilidad del CO<sub>2</sub> en la salmuera, al igual que el ángulo  $\theta$  tiende a aumentar con el incremento de la presión, de esta manera la fuerza de adhesión tiende a disminuir con el incremento de la presión,

originando un incremento del número capilar como podemos observar en la siguiente ecuación:

$$N_{ca} = \frac{\mu v}{(\gamma_{bc} \cos \theta)} \quad (2.16)$$

Un número capilar más alto, significará que a altas presiones, será más fácil desplazar la salmuera del yacimiento por el medio poroso con la inyección de CO<sub>2</sub>.



Fig.20 Medición del ángulo de contacto de equilibrio del sistema CO<sub>2</sub>-Salmuera de yacimiento-Roca reservorio versus presión de equilibrio a dos temperaturas constantes. (DAOYONG YANG ET AL, 2008).

## 2.4.2 Efecto de la alteración mineral

En términos generales, las rocas reservorios son hidrofilicas, esto es debido a que están constituidos de minerales hidrofilicos, como son el cuarzo, feldespato, calcita, dolomita y minerales de arcilla. Los minerales de mayor magnitud de hidrofilia son: cuarzo >Feldespato>minerales carbonatados.

La capacidad hidrofilica de los minerales dependen de las interacciones entre las fuerzas de enlaces insaturados de la superficie de los minerales y la polarización dipolo de agua. Los enlaces insaturados son obtenidos de las fracturas de superficies cristalinas, y son controladas por las estructuras cristalinas de mineral. Por lo tanto, diferentes minerales con diferentes estructuras cristalinas presentan diferentes magnitudes de hidrofilia.

La mojabilidad de la superficie de la roca en el yacimiento está controlada por la composición mineral de la misma. Después de interacciones del  $CO_2$  -salmuera-roca, debido a las precipitaciones y disoluciones de minerales sobre la superficie de la roca en el yacimiento, se presentan variaciones en el porcentaje molar de los minerales que componen la roca, y a su vez provocando la alteración de los ángulos de contacto de la salmuera con la roca.

Hay una estrecha relación entre los deltas del ángulo de contacto del agua y las variaciones porcentuales molares de los elementos en la superficie de la roca del yacimiento. Con el aumento porcentual molar de O, Si, Al, Na o K, o la disminución porcentual molar de C o Fe, la superficie de la roca se vuelve más hidrófilica.

Las variaciones porcentuales molares de los elementos C y Fe indican las variaciones de contenido de minerales carbonatados y que contengan hierro, debido a las disoluciones o precipitaciones de minerales sobre la superficie de la roca en el yacimiento. Las variaciones porcentuales molares de los elementos Si, Al, Na y K indican las variaciones de contenido de cuarzo, albita y feldespato potásico, desde que se expongan sobre la superficie de la roca o se recubran con precipitaciones de minerales secundarios.



Fig.21 Relación entre la variación de los ángulos de contacto y las variaciones del porcentaje molar de los elementos (ZIHAN ZHU ET AL ,2011)

#### 2.4.3 Sistema CO<sub>2</sub>-aceite-salmuera-roca

En la literatura encontramos dos tipos de mediciones del ángulo de contacto, ya sea de equilibrio (estable) o de transición (dinámico). El ángulo de contacto dinámico brinda información del cambio, incremento o decremento del ángulo en el tiempo mientras que el ángulo de contacto estable se refiere al ángulo de contacto en un sistema en equilibrio.

El ángulo de contacto dinámico es un método efectivo para investigar el fenómeno transiente que ocurre en la interfase.Para sistemas insaturados, el ángulo de contacto dinámico provee información importante acerca de las interacciones interfaciales entre las diferentes fases como son la disolución, difusión y transferencia de masa.

Para los sistemas completamente saturados, el equilibrio ya se ha establecido, por lo que la transferencia de masa entre las fases es nula. Debido a esto el ángulo de contacto estable, permite determinar las propiedades de mojado del sistema por sí solo.

Para evaluar el comportamiento del CO<sub>2</sub> para un sistema en equilibrio, es necesario tener en cuenta la mojabilidad inicial de la superficie de la roca, debido a que ciertos parámetros

tienden a tener más relevancia para cada caso. Para superficies fuertemente hidrofilicas el  $CO_2$  no puede mojar la superficie de la roca, sin embargo para medios porosos menos hidrofilicos, el  $CO_2$  puede mojar la superficie de la roca. La ecuación de Young se encarga de relacionar el ángulo de contacto, con las tres tensiones interfaciales presentes en un sistema  $CO_2$ -Salmuera-Aceite-Roca.

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} \qquad (2.17)$$

Donde

$\gamma_{lv}$ (mN/m)	= Tension interfacial Liquido-Vapor.
$\gamma_{sv}$ (mN/m)	= Tension interfacial Solido-Vapor.
$\gamma_{sl}$ (mN/m)	= Tension interfacial Solido-Liquido.
θ	= Angulo de contacto

#### 2.4.3.1 Mojabilidad inicial= Mojado por agua

Para una roca saturada con crudo, mojada por agua, y en presencia de salmuera saturada de  $CO_2$  en equilibrio, el ángulo de contacto va estar fuertemente influenciado por la salinidad de la salmuera, mientras que es poco dependiente de la presión ver fig. 22. Con el aumento de la presión a una salinidad determinada el ángulo de contacto permanecerá prácticamente constante, debido a que el sistema se encuentra en equilibrio. Por lo tanto con aumento de la salinidad a presión constante, el ángulo de contacto tiende a disminuir, volviéndose la superficie de la roca más mojada por agua. El  $CO_2$  va ser la fase no mojante independiente del cambio de presiones que sufra el sistema.



Fig.22 Ángulos de contacto estables para núcleo parcialmente mojados por agua SB1~SB4 (Núcleo saturado de Aceite A- Salmuera-CO<sub>2</sub>) en función de la presión y de la salinidad de la salmuera a una temperatura de 318 °K. (AMERI ET AL ,2013)

#### 2.4.3.2 Mojabilidad inicial= Mojado por aceite

Para una roca saturada con crudo, mojada por aceite, y en presencia de salmuera saturada de  $CO_2$  en equilibrio, el ángulo de contacto va estar fuertemente influenciado por la presión del  $CO_2$ , mientras que es poco dependiente de la salinidad de la salmuera como se muestra en la Fig. 23.

Para un medio poroso mojado por aceite, la permeabilidad relativa del gas es menor en presencia del agua que la del aceite, debido a que el gas deja de ser la fase no mojante. A bajas presiones la mojabilidad de la roca es intermedia, pero con el aumento de la presión, a presiones cercanas a la crítica, tiende a formarse una capa densa de  $CO_2$  en la superficie

de la roca y una disminución en la  $\gamma_{l\nu}$ , provocando un aumento del  $\theta$  y un aumento del área interfacial entre la salmuera y el CO<sub>2</sub>, es decir, la roca pasa de ser mojada por aceite, a una mojabilidad por CO<sub>2</sub>.Para presiones supercríticas el CO<sub>2</sub> aumenta ligeramente con respecto a las presiones cercanas a la crítica, siendo el CO<sub>2</sub> la fase mojante en la roca.



Fig.23 Ángulos de contacto estables para núcleo mojado por aceite (Saturado y envejecido con crudo B, SB-5 y SB-6) y parcialmente mojados por agua (Saturado y envejecido con crudo A, SB1~SB4) en función de la presión para diferente salinidades (AMERI ET AL ,2013).

Para una roca de mojabilidad inicial por aceite, el  $\gamma_{sv}$  es el parámetro más influyente en el cambio del ángulo de contacto, pues presenta una disminución abrupta, o de gran magnitud comparada con el  $\gamma_{sl}$ . Lo anterior da a conocer que las interacciones entre el CO<sub>2</sub> y el aceite tales como solubilidad, miscibilidad , hinchamiento son las que predominan en el sistema CO<sub>2</sub>-Aceite-Salmuera-Roca debido a que hay mayor solubilidad del CO<sub>2</sub> en el aceite que en la salmuera.

## 3. MÉTODOS PARA EVALUAR LA INTERACCIÓN DEL CO2

## 3.1 TÉCNICAS DE MEDICIÓN DE IFT

La elección de un método particular para la medición de la tensión interfacial depende en gran medida de la finalidad y la capacidad de adaptación de la técnica al entorno experimental. Las principales técnicas más utilizadas para la medida de la tensión interfacial se discuten brevemente a continuación.

#### 3.1.1Técnica de ascenso capilar

Cuando un líquido se encuentra confinado dentro de un tubo capilar, éste forma un menisco cuya forma depende del ángulo de contacto y, dependiendo del valor de éste ángulo, ascenderá o descenderá. Si el ángulo de contacto es  $< 90^{\circ}$  el líquido muestra ascenso capilar, en caso contrario se presenta descenso capilar.

Otros fenómenos que influyen en el ascenso o descenso del líquido por un capilar es el valor relativo de las fuerzas de cohesión entre las moléculas de un mismo líquido y las fuerzas de adhesión entre el líquido y las paredes del tubo. Estas fuerzas determinan el ángulo de contacto que forma el líquido con las paredes del tubo. Sí este ángulo es pequeño se dice que el líquido moja la superficie y se forma entonces un menisco cóncavo.



Fig.24 Ilustración método ascenso capilar (J. DRELICH ET AL, 2002)

Para tubos de diámetro pequeño (r<<h) la forma del menisco es esférica, y la tensión interfacial puede ser calculada con la siguiente ecuación:

$$\sigma = \frac{rh\Delta\rho g}{2\cos\theta g_c} \tag{3.1}$$

Si la forma del menisco no es esférica, la ecuación (3.1) puede ser remplazada por la ec. (3.2):

$$\sigma = \frac{1}{2}\Delta\rho grh(1 + \frac{r}{3h} - 0.1288\frac{r^2}{h^2} + 0.1312\frac{r^3}{h^3})$$
(3.2)

Dónde:

 $\sigma$  = Tensión interfacial en mN/m

r = Radio de la garganta del poro en cm.

h = Ascenso capilar en cm.

 $\Delta \rho$  = Diferencia de densidades entre los fluidos en g/cc

g = Aceleración debido a la gravedad (980 $cm/seg^2$ )

$$g_c = \text{Conversión} \left(1 \frac{g.cm / seg^2}{dyne}\right)$$

Esta técnica se puede adaptar fácilmente a altas presiones y altas temperaturas, y de igual manera para bajas tensiones interfaciales.

#### **3.1.2 Plato de Wilhelmy**

La técnica del plato dinámico de Wilhelmy es empleada para investigar el comportamiento de la línea de contacto trifásico de sistemas crudo/sólido/fluido mediante el seguimiento del cambio en las fuerzas involucradas después que la superficie del sólido entra en contacto con la interfase líquido/líquido.

Este es un método de separación, donde la fuerza requerida para separar un objeto a partir de la interfase de un fluido se utiliza para determinar la tensión interfacial. En este método, una placa de platino delgada está suspendida de un brazo de la balanza con el plato inmerso en el líquido. La tensión interfacial se determina entonces mediante la medición de la fuerza durante el desprendimiento de la placa de la interfaz. El desprendimiento de la placa se puede lograr ya sea mediante la reducción de la superficie del líquido o elevar la balanza.

La fuerza (F) medida durante el desprendimiento de la placa por la micro-balanza se utiliza para calcular la tensión interfacial ( $\sigma$ ) usando la ecuación

$$\sigma = \frac{F}{p\cos\theta} \quad (3.3)$$

Donde p es el perímetro de la línea de contacto de las 3 fases, que es calculado de las dimensiones del plato (p=(2 \*(L+t))) y  $\theta$  es el ángulo de contacto entre el líquido y la superficie del plato.



Fig.25 Esquema del método del plato de Wilhelmy(J. DRELICH ET AL, 2002)

## **3.1.3** Métodos basados en las medidas geométricas o de deformación de una interfase en un campo gravitacional.

## 3.1.3.1 Gota pendiente

Este método consiste en dejar colgar una gota en un gotero, lo cual produce una geometría de equilibrio entre la fuerza de gravedad que tiende a estirar la gota y la fuerza de tensión que tiende a encogerla. La medida de los diámetros  $d_e$  y  $d_s$  definidos en la Fig. 26 permite hallar la tensión interfacial mediante los nomogramas de Andreas, Hauser y otros.

El método se aplica para tensiones intermedias, ya que es poco preciso para tensiones muy altas (la gota es esencialmente esférica) y que por otra parte la gota tiende a descolgarse si la tensión es muy baja (< 0,01 dina/cm). Sólo depende de la densidad de los fluidos y las dimensiones de la gota. La tensión superficial o interfacial está dada por:

$$\sigma = \frac{gd_e^2(\rho_l - \rho_g)}{H} \qquad (3.4)$$

Donde,

- $\sigma$  = Tensión interfacial
- $d_e = Diámetro máximo de la gota.$
- $\rho_l$  = Densidad del líquido
- $\rho_{g}$  = Densidad del gas
- H = Constante en función de  $\frac{d_e}{d_s}$
- g = Aceleración de la gravedad



Fig. 26 Esquema de una gota pendiente (CESAR GONZALEZ,2014)

## 3.1.3.2 Gota sésil

Cuando la tensión es particularmente baja, la deformación gravitacional es fuerte y por tanto no se puede usar el método de la gota pendiente. Por lo tanto se coloca la gota contra una superficie sólida como lo indica la Fig. 27 (abajo o arriba según la diferencia de densidad de los fluidos).



Fig. 27 Esquema de la gota sésil (CESAR GONZALEZ, 2014)

Si la gota es suficientemente aplastada ( $r \gg h$ ), entonces la curvatura en la extremidad superior o inferior ("polo") es esencialmente cero, y la distancia h del "polo" al "ecuador" es independiente del diámetro de la gota. En tal caso se puede deducir la tensión superficial o interfacial por una relación del tipo:

$$\gamma = \frac{1}{2}\Delta\rho gh^2 \quad (3.5)$$

Donde  $\Delta \rho$  es la densidad relativa de un fluido respecto al otro. Si la gota no está completamente aplastada se puede usar una fórmula más exacta como:

$$\gamma = \frac{1}{2}\Delta\rho gh^2 \left[ 1 + 0.61 \frac{h}{r} (1 - \frac{4h^2}{r^2}) \right] \quad (3.6)$$

Este método implica disponer de una superficie no mojada por el fluido de la gota (o burbuja). Las condiciones de aplicación de la fórmula anterior (gota aplastada) se logran bien sea cuando la tensión es baja y la gota pequeña o cuando la gota es relativamente grande pero la tensión es alta.

#### 3.1.3.3 Gota giratoria

Si se coloca una gota de fluido menos denso dentro de un tubo lleno de líquido más denso, y que se hace girar el tubo sobre su eje de tal forma que la gravedad centrípeta excede considerablemente la gravedad natural, se tiene un sistema en el cual el vector gravedad apunta del eje hacia la pared del tubo. En tal sistema la fuerza de gravedad tiende a reunir el fluido menos denso cerca del eje, lo que resulta en un alargamiento de la gota, mientras que la fuerza de tensión tiende a reducir el área interfacial de la gota, lo que resulta en un encogimiento. La tensión se expresa por:

$$\gamma = \frac{1}{4}\Delta\rho w^2 r^3 \tag{3.7}$$

Donde r es el radio de la gota y  $\omega$  es la velocidad angular del tubo. Se usa en general un coeficiente de corrección delante del factor 1/4 para tomar en cuenta el efecto de lupa que produce la pared del tubo (la cual puede ser muy espesa si se trata de un capilar). Se requieren tubos especiales con espesor de pared extremadamente constante para evitar cualquier deformación durante la medición del diámetro de la gota, que es el valor experimental más crítico (aparece al cubo en la fórmula).

#### 3.1.3.4 Técnica ADSA

Un enfoque alternativo para la medición de la tensión interfacial y / o el ángulo de contacto se basa en la forma de una gota sésil o colgante. En esencia, la forma de la gota se determina por una combinación de tensión superficial y efectos de la gravedad. Las fuerzas de superficie tienden a hacer las gotas esféricas, mientras que la gravedad tiende a alargar una gota colgante o aplanar una gota sésil. Cuando los efectos de tensión gravitacionales y de superficie son comparables, se puede determinar la tensión interfacial por medio del análisis de la forma de la gota.



Light Source Glass Diffuser High-pressure Cell Microscope & Video Camera Personal Computer

Fig. 28 Configuración de la técnica ADSA para el caso de la gota pendiente (DAOYONG YANG, 2004)

La técnica ADSA (Axisymmetric Drop Shape Analysis) examina la forma de una gota para la determinación de la tensión interfacial, la medición del ángulo de contacto, volúmenes, entre otros. A través de un software se mide la discrepancia entre la curva de Laplaciano teóricamente calculado y el perfil de la gota observado experimentalmente. La mejor curva de ajuste se identifica buscando la mínima desviación entre los perfiles experimentales de las gotas, de los perfiles teóricos. Dicha curva es la usada para calcular el ángulo de contacto y la tensión interfacial. Este programa varia los parámetros de la ecuación teórica hasta encontrar la que presenta una menor desviación respecto a la experimental.

Algunos de los datos de salida que suministra el ADSA son: El radio de contacto, el volumen y área de superficie de la gota sésil salmuera. Esta técnica sólo requiere datos de entrada como la gravedad local y la diferencia de densidad entre las dos fases implicadas. Esta técnica tiene una precisión para la medición del ángulo de contacto de 0,1  $^{\circ}$ , es completamente automático, y libre del error debido a la subjetividad del operador. Lo más importante, la técnica ADSA se puede utilizar para medir automáticamente y con precisión el ángulo de contacto en función del tiempo, es decir, el ángulo de contacto dinámico.



Fig. 29 Esquema del sistema ADSA para el caso de la gota sésil (DAOYONG YANG, 2008)

## 3.2 MÉTODOS DE MEDICIÓN DE LA MOJABILIDAD

Numerosas técnicas, ya sea cuantitativa o cualitativa, se han desarrollado para evaluar la humectabilidad de un sistema líquido sobre una superficie sólida. Los principales métodos cuantitativos para determinar la humectabilidad de la roca del yacimiento son el método Amott, método USBM y el método de ángulo de contacto. Tanto el método de Amott y el método USBM determinan la humectabilidad promedio de un núcleo de reservorio, mientras que el método de ángulo de contacto mide la humectabilidad de una superficie sólida específica.

En general, las mediciones del ángulo de contacto se pueden llevar a cabo utilizando el método de la gota sésil, el método de la gota sésil modificado, técnica análisis de forma de gota simétrica al eje (ADSA), placa de Wilhelmy .El método de medición del ángulo de contacto, es utilizado de manera exitosa para condiciones del alta temperatura y alta presiones. Los distintos métodos anteriormente descritos para la medición de la IFT, a través de la medición del ángulo de contacto, me permiten a su vez conocer la mojabilidad de la roca por medio de la ecuación de Young-laplace.

A continuación se describirán algunos de los otros métodos que me permiten conocer la mojabilidad de la roca, sin embargo, el método más preciso y más recomendado es el método ADSA, ya que permite un manejo de las pruebas para la medición del ángulo de contacto a condiciones de yacimiento y determinar el ángulo de contacto dinámico.

## 3.2.1 Índice de mojabilidad AMOTT-HARVEY

El método de Amott-Harvey combina dos imbibiciones y dos desplazamientos forzados. En primera instancia, una muestra saturada con salmuera es sumergida en aceite y el agua es desplazada por imbibición del aceite en el núcleo. De esta manera se obtiene el valor de la saturación de aceite (Soi). Como segundo paso el núcleo sumergido en aceite es centrifugado hasta que ocurre la percolación de aceite, de esta manera se obtiene la saturación total de aceite (Sot). A continuación, el núcleo saturado con aceite es sumergido en salmuera y se calcula la saturación de agua por imbibición (Swi).

Finalmente el núcleo saturado con salmuera es centrifugado en salmuera hasta lograr la percolación de salmuera, de este modo se obtiene la saturación total de salmuera (Swt). Una vez obtenidos los valores de los cuatro procesos de saturación, puede determinarse el I<sub>AH</sub> de la siguiente manera:

$$I_{AH} = \left[ \left( \frac{s_{wi}}{s_{wt}} \right) - \left( \frac{s_{oi}}{s_{ot}} \right) \right]$$
(3.8)

A continuación en la tabla 2 se relaciona el valor del índice de Amott – Harvey y la mojabilidad de la roca porosa.

Intervalo	Mojabilidad
<b>0.3</b> < $I_{AH} \leq 1$	Hidrófila
-0.3< <i>I</i> <sub>AH</sub> <0.3	Neutral
-1≤I <sub>AH</sub> <-0.3	Oleófila

Tabla 2. Relación entre el valor del índice de Amott- Harvey y la mojabilidad de una roca porosa.

### 3.2.2 Índice de mojabilidad USBM

El método de la USBM compara la cantidad de trabajo que le es necesario (el área bajo la curva de presión capilar) a un fluido para desplazar al otro. De esta manera, si se desarrollan las curvas de presión capilar para los dos desplazamientos – aceite por agua y agua por aceite, el índice de mojabilidad puede ser calculado como:

$$I_{USBM} = \log\left[\frac{Ao}{Aw}\right] \qquad (3.9)$$

Donde

 $I_{USBM}$  = Índice de mojabilidad

Ao = Área bajo las curvas de los desplazamiento de agua por aceite

Aw = Área bajo las curvas de los desplazamiento aceite por agua.

Si la roca porosa es fuertemente hidrófila, gran parte del agua puede imbibirse en el núcleo y el área bajo la curva capilar para la invasión de agua será pequeña respecto al área bajo la curva par a la invasión de aceite. En consecuencia, si  $I_{USBM} > 0$ , el sólido es preferentemente mojable por agua y si  $I_{USBM} < 0$ , la roca porosa es preferentemente mojable por aceite. Finalmente, si  $I_{USBM} \approx 0$ , el sólido tiene mojabilidad intermedia.

# **3.2.3** Medición de la mojabilidad por intermedio de las curvas de permeabilidad relativa

Las curvas de permeabilidad relativa representan el movimiento de los fluidos en el yacimiento, el cual es regido por el tipo de mojabilidad que presente la roca. Estas curvas están regidas por 3 zonas o regiones, que están compuestas por: Zona A: va de un rango que inicia en 0 hasta Swi, en donde Swi es la saturación de agua irreducible, en esta región solo el aceite puede fluir en el yacimiento. Zona B : está ubicada entre Swi >Sw< 1 –Sor , (Sor= aceite residual) en la cual los dos fluidos pueden moverse. La Zona C, va de Sor a 1, en esta zona únicamente puede fluir agua del yacimiento, como podemos observar en la figura 30



Fig. 30 Permeabilidades relativas para una roca mojada por agua

De acuerdo a estas zonas y a los cambios que se observan debido a las características de cada una de ellas se han definido ciertas reglas para la determinación de la mojabilidad en una roca basándose en las curvas de permeabilidad relativa. Estas reglas se basan en los valores que toman ciertos parámetros y que son la saturación de agua irreducible, el valor de la saturación de agua a la cual se tiene que la permeabilidad relativa al aceite es igual a la permeabilidad relativa al agua y el valor de la permeabilidad relativa al agua a la condición de saturación de aceite residual, como se resume en la tabla 3.

Parámetros	Mojado por agua	Mojado por aceite
Swi	Usualmente >20 a	Generalmente<15%
	25%	Frecuentemente<10%
Sw@Kro=Krw	>50% de	< 50% de saturación de
	saturación de agua	agua
Krw@Sor	Generalmente <0.3	>0.5 y acercándose a 1

Tabla. 3 Criterios para identificar la mojabilidad de un sistema roca-fluidos a partir de las curvas de permeabilidad relativa

Para la Fig. 31, las curvas de permeabilidad relativa de color azul, para el caso de mojado por agua, la saturación de agua irreducible es mayor al 20 %, el valor de saturación de agua al cual se cumple que la kro=krw es mayor al 50 % y el valor de la krw a la condición de saturación de aceite residual es un valor bajo. Con los valores anteriores el fluido que tiene mayor facilidad para desplazarse por la roca es el aceite, lo que se ve reflejado en el valor alto de kro en la curva de permeabilidad relativa, por otro lado se tiene un valor bajo de krw ya que las fuerzas interfaciales entre el agua y el medio sólido adhieren con mayor fuerza al agua lo que genera una mojabilidad a este fluido.

Para el caso de mojado por aceite, curvas de color rojo (Ver Fig. 31), la saturación de agua irreducible es menor al 20 %, el valor de saturación de agua al cual se cumple que la kro=krw es menor al 50 % y el valor de la krw a la condición de saturación de aceite residual es mayor a 0.5. Con los valores anteriores el fluido que tiene mayor facilidad para desplazarse por la roca es el agua, lo que se ve reflejado en el valor bajo de kro en la curva de permeabilidad relativa, por otro lado se tiene un valor alto de krw ya que las fuerzas interfaciales entre el aceite y el medio sólido adhieren con mayor fuerza al aceite lo que genera una mojabilidad a este fluido.



Fig. 31 Grafica típica de curvas de permeabilidades relativas agua-aceite para los distintos casos de mojabilidad de la roca (SAIF S. AL SAYARI, 2009)

## 4. CORRELACIONES

## 4.1. PROPIEDADES FÍSICAS DEL CO<sub>2</sub>-ACEITE (EMERA Y SARMA,2006)

El conocimiento de las interacciones físicas y químicas entre el  $CO_2$  y el aceite del yacimiento, además de su efecto sobre la recuperación de petróleo son importantes para establecer el mejor beneficio para la producción. Las propiedades físicas del  $CO_2$  - petróleo pueden determinarse mediante métodos experimentales o por correlaciones. Uno de los principales parámetros que influyen en la interacción entre el  $CO_2$  y el aceite es la solubilidad del gas, la cual influye en la reducción de la viscosidad y el hinchamiento del crudo, dando como resultado una mejora en la movilidad de crudo y la permeabilidad relativa del aceite aumentando la eficiencia de recuperación de aceite. Debido a esto es de gran importancia conocer cómo afectará el  $CO_2$  las propiedades físicas del aceite.

La presencia de ciertos componentes ( $C_2$ - $C_4$ ,  $H_2S$ , SOx) con el  $CO_2$  es favorable, debido a que contribuye incrementando la solubilidad en el aceite, y de esta manera aumentando la movilidad y la permeabilidad relativa; Adicionalmente estos componentes disminuyen la presión mínima de miscibilidad (PMM). Sin embargo, algunos componentes ( $C_1$ , $N_2$ , $O_2$ ), disminuyen la solubilidad en el aceite, reduciendo el efecto de reducción de la viscosidad del aceite y del factor de hinchamiento, además de aumentar la presión mínima de miscibilidad.

En la literatura encontramos una gran cantidad de modelos desarrollados para determinar la presión mínima de miscibilidad. La mayoría de esos modelos solo se pueden aplicar a un rango reducido de parámetros, y muchos de ellos ignoran algunas de las variables básicas, afectando los parámetros modelados. Algunos de estos modelos fueron desarrollados basados en datos de aceites muertos, por lo cual no son adecuados para trabajar con aceites vivos. El modelo de Simon y Graue (1965), es limitado para presiones mayores a 2300 psi y viscosidades de aceite hasta 1300 mPa.s, tiene alto porcentaje de error para aceites vivos. El modelo de Emanuel (1985) tiene algunos errores en el cálculo de la viscosidad del aceite- CO<sub>2</sub> y fue desarrollado para crudos pesados. Chung et al (1986) es limitado para presiones hasta 3002 psi. Estos modelos no tienen en cuenta la presión de licuefacción, afectando la precisión de las propiedades físicas dependientes de la solubilidad. El modelo de Emera y Sarma (2006), es el modelo que mayor precisión brinda, en el cálculo de las variables de las propiedades físicas  $CO_2$ - Aceite, con un mayor rango de datos para aplicar el modelo, y con sus respectivos cálculos para aceites vivos y muertos.

## 4.1.1 Presión mínima de miscibilidad del CO<sub>2</sub> en el aceite (Emera y Sarma)

Los principales factores que afectan la presión mínima de miscibilidad son la temperatura del reservorio y la composición del aceite. El modelo propuesto por Emera y Sarma toma en cuenta las siguientes variables:

- 1. Temperatura de reservorio ( $T_R$ )
- 2. *MW*<sub>C5+</sub>
- 3. Fracción molar de los volátiles del aceite ( $C_1$  y  $N_2$ )
- 4. Fracción molar de los intermedios de aceite  $(C_2 C_4, H_2S \ y \ CO_2)$

El tipo de modelo que mejor expresa la relación entre la presión mínima de miscibilidad del  $CO_2$  – Aceite y las variables que lo afectan es la ley de la potencia. EL modelo se presenta para los siguientes casos.

1. Para crudos con un punto de presión de burbuja  $(P_b) > 50$  Psi :

$$PMM = 7.43497 \times 10^{-5} * (1.8T_R + 32)^{1.1669} * (MW_{C5+})^{1.201} * (\frac{Volatiles}{Interm.})^{0.109}$$
(4.1)

Donde,

PMM = Presión mínima de miscibilidad (Mpa)

 $T_R$  = Temperatura del yacimiento (°C)

 $MW_{C5+}$  = Peso molecular del C5+

Interm = Fracción molar de intermedios

Volátiles = Fracción molar de volátiles

2. Para condiciones estándar del crudo con una  $P_b \le 50$  Psi (Para crudos con cero fracción molar de volátiles):

$$PMM = 7.43497 \times 10^{-5} * (1.8T_R + 32)^{1.1669} * (MW_{C5+})^{1.201} * (\frac{1}{Interm.})^{0.023}$$
(4.2)

Donde,

PMM = Presión mínima de miscibilidad (Mpa)

 $T_R$  = Temperatura del yacimiento (°C)

 $MW_{C5+}$  = Peso molecular del C5+

Interm.= Fracción molar de intermedios

3. Para condiciones estándar del crudo con una  $P_b \le 50$  Psi (Para crudos con cero fracciones volátiles e intermedias)

$$PMM = 7.43497 \times 10^{-5} * (1.8T_R + 32)^{1.1669} * (MW_{C5+})^{1.201}$$
(4.3)

Donde,

PMM = Presión mínima de miscibilidad (Mpa)

 $T_R$  = Temperatura del yacimiento (°C)

 $MW_{C5+}$  = Peso molecular del C5+

Variable	Rango de datos
Temperatura,°F	90-279
MWC5+	136,17-247,8
Volatiles, fraccion molar	0-0,5336
Intermedios, fraccion molar	0,002-0,3937
PMM Experimental, Psi	1001-5002

Tabla 4 Rango de datos usados para construir y validar el modelo de PMM CO2-Aceite(EMERA Y SARMA, 2006)



Fig.32 Presión mínima de miscibilidad en función de la temperatura (Datos del crudo= MW<sub>C5+</sub>=187,77; % Volátiles= 10,5; % Intermedios=14,28)

Como podemos observar en la Fig.32, la temperatura de reservorio es la variable de mayor impacto, la presión mínima de miscibilidad incrementa con el aumento de la temperatura. Si la presión mínima de miscibilidad predicha es menor que la  $P_b$ , la  $P_b$  es tomada como la presión mínima de miscibilidad, debido a que los experimentos del tubo delgado (Slim tube) no se pueden realizar a presiones menores a la  $P_b$ , ya que el CO<sub>2</sub> se mezclará con

el gas libre que existe debajo de la  $P_b$  y será perjudicial para el proceso de miscibilidad y de la determinación de la presión mínima de miscibilidad.

#### 4.1.2 Solubilidad del CO<sub>2</sub> (Emera y Sarma,2006) , $\delta$ CO<sub>2</sub>

Los principales factores que afectan la solubilidad del  $CO_2$  son: Presión de saturación, temperatura, gravedad del aceite (°API). La solubilidad incrementa con la presión y la gravedad API, mientras que su valor decrece con la temperatura. Los otros factores que afectan la solubilidad del  $CO_2$  son la composición del aceite y la presión de licuefacción para temperaturas menores a la temperatura critica del  $CO_2$  (Tc,  $CO_2 = 88^{\circ}F$ ), es decir, cuando el  $CO_2$  es subcritico es soluble en el aceite como gas en lugar de como líquido.

Emera y Sarma (2006) presentan la mejor correlación y puede ser utilizada sobre una mayor variedad de datos comparado con otras correlaciones, como Simon y Graue (1965), Mehrota y Svrcek (1982), y Chung et al (1986). Los modelos de solubilidad del aceite (muerto y vivo) de Emera y Sarma (2006) son propuestos en función de la presión de saturación, temperatura, gravedad especifica del aceite, composición del aceite (MW del aceite), y la presión de licuefacción del  $CO_2$ . Estos modelos son categorizados basados en el estado del  $CO_2$  (líquido o gaseoso).

#### 4.1.2.1 Solubilidad del CO<sub>2</sub> en aceite muerto

#### • CO<sub>2</sub> gaseoso –supercrítico

Cuando él  $CO_2$  está en estado gaseoso, para temperaturas mayores que la Tc  $CO_2$ , se utiliza para todas las presiones; Para temperaturas menores que la Tc  $CO_2$  es válido para presiones menores que la presión de licuefacción del  $CO_2$ .

$$\delta_{CO_2} = 2.238 - 0.33y + 3.235y^{0.6474} - 4.8y^{0.25656}$$
(4.4)

Donde,

$$y = \gamma \left(\frac{T_R^{0.8}}{P_S}\right)^{\exp(\frac{1}{MW})}$$
(4.5)  
$$\delta_{CO_2} = \text{Solubilidad (Fracción molar)}$$
$$P_S = \text{Presión de saturación (Psi)}$$
$$T_R = \text{Temperatura del yacimiento (°F)}$$
$$MW = \text{Peso molecular}$$
$$\gamma = \text{Gravedad especifica del aceite}$$



Fig.33 Solubilidad del CO<sub>2</sub> en el aceite en función de la presión de saturación (Aceite Muerto) (Datos del Crudo 1:  $\gamma=0,9446$ ; MW=358; Crudo 2:  $\gamma=0,8586$ ; MW=345)

Como se observa en la Fig.33, el modelo de solubilidad de  $CO_2$  para el aceite muerto depende, principalmente, de la presión de saturación y la temperatura. La solubilidad incrementa con el incremento en la presión de saturación y disminuye con el incremento de la temperatura. La solubilidad igualmente depende en un menor grado de la gravedad específica y del peso molecular del aceite. Para este modelo, la solubilidad del  $CO_2$  a la  $P_b$  (equivale a 1 atm para el caso del aceite muerto) es tomada como si fuera cero.

## CO<sub>2</sub> líquido

Cuando el  $CO_2$  está en estado líquido, para temperaturas menores que la Tc ,  $CO_2$  y presiones mayores que la presión de licuefacción del  $CO_2$ :

$$\delta_{CO_2} = 0.033 + 1.14y - 0.7716y^2 + 0.2176y^3 - 0.02183y^4$$
(4.6)

Donde,

$$y = \gamma \left(\frac{P_s}{P_{Liq}}\right)^{\exp(\frac{T_R}{MW})}$$
(4.7)

 $\delta_{\rm CO2}~$  = Solubilidad (Fracción molar)

 $P_{\rm S}$  = Presión de saturación (Psi)

 $P_{Liq}$  = Presión de licuefacción del  $CO_2$  (Psi)

 $T_R$  = Temperatura del yacimiento (°F)

MW = Peso molecular

 $\gamma$  = Gravedad especifica del aceite



Fig. 34 Solubilidad del CO<sub>2</sub> Gaseoso y líquido en aceite muerto en función de la Presión de Saturación. (Datos del crudo y CO<sub>2</sub>=  $\gamma$ =0,9497; MW=386; T=70 °F; Presión de Licuefacción CO<sub>2</sub>=854,706 psi)

Como se muestra en la Fig. 34, a condiciones de temperaturas menores a la crítica del  $CO_2$  se puede presentar el  $CO_2$  en fase liquida o gaseosa, de acuerdo a su valor de presión. A presiones por debajo de la presión de licuefacción, el  $CO_2$  se encuentra en fase gaseosa, observándose un incremento de la solubilidad con el aumento de la presión de manera significativa; Al alcanzar la presión de licuefacción, la solubilidad del  $CO_2$  en estado líquido es menos dependiente del efecto de la presión de saturación y el  $CO_2$  se vuelve menos soluble en el aceite. Este método ofrece la mejor precisión y el rango más amplio de aplicación, comparado con las otras correlaciones para la solubilidad del  $CO_2$ .

Variable	Rango de datos
Gravedad API del aceite,°API	12-37
P <sub>s</sub> , Psi	Hasta 3974
T <sub>R</sub> ,°F	Hasta 284
MW	Hasta 490

Tabla 5 Rango de datos experimentales usados para construir y validar el modelo desolubilidad del CO2 en aceite muerto (EMERA Y SARMA, 2006)

#### 4.1.2.2 Solubilidad del CO<sub>2</sub> para aceites vivos

Para una predicción segura de la solubilidad del CO<sub>2</sub> para aceites vivos, se presentan dos casos para el modelo de Emera y Sarma:

• CO<sub>2</sub> gaseoso

Cuando el  $CO_2$  está en estado gaseoso, para temperaturas mayores que la Tc ,  $CO_2$  (para todas las presiones) y para temperaturas menores que la Tc ,  $CO_2$  (Para presiones menores que la presión de licuefacción del  $CO_2$ )

$$\delta_{CO_2} = 1.748 - 0.5632y + 3.273y^{0.704} - 4.3y^{0.4425}$$
(4.8)

Donde,

$$y = \gamma \left(\frac{T_R^{1.125}}{P_s - P_b}\right)^{\exp(\frac{1}{MW})}$$
(4.9)

 $\delta_{CO2}$  = Solubilidad (Fracción molar)

 $P_{s}$  = Presión de saturación (Psi)

 $P_{b}$  = Presión de burbuja (Psi)

 $T_R$  = Temperatura del yacimiento (°F)

MW = Peso molecular

γ = Gravedad especifica del aceite



Fig. 35 Solubilidad del CO<sub>2</sub> en aceite vivo en función de la presión de saturación (Crudo 1:  $\gamma=0,8816$ ; MW=176,7; Pb=420,6 psi; Crudo 2:  $\gamma=0,8708$ ; MW=154,2; Pb=710,68 psi)

Como se observa en la Fig. 35 para este modelo, se considera la solubilidad de  $CO_2$  es igual a cero a la  $P_b$ . El modelo de solubilidad de  $CO_2$  en aceite vivo depende principalmente de la diferencia entre la presión de saturación y la  $P_b$ , seguido de la temperatura, y en menor medida la gravedad específica y peso molecular del aceite.

#### • CO<sub>2</sub> líquido

Cuando el  $CO_2$  está en estado líquido, para temperaturas menores que la Tc ,  $CO_2$  y presiones mayores que la presión de licuefacción del  $CO_2$  : se utiliza el mismo modelo desarrollado para aceites muertos en estado líquido.

$$\delta_{CO_2} = 0.033 + 1.14y - 0.7716y^2 + 0.2176y^3 - 0.02183y^4$$
(4.10)

Donde,

$$y = \gamma \left(\frac{P_s}{P_{Liq}}\right)^{\exp(\frac{T_R}{MW})}$$
(4.11)

 $\delta_{CO2}$  = Solubilidad (Fracción molar)

 $P_s$  = Presión de saturación (Psi)

 $P_{Lia}$  = Presión de licuefacción del  $CO_2$  (Psi)

 $T_{R}$  = Temperatura del yacimiento (°F)

MW = Peso molecular

 $\gamma$  = Gravedad especifica del aceite

Variable	Rango de datos
Gravedad API del aceite,°API	15-70
P <sub>s</sub> , Psi	Hasta 4750
T <sub>R</sub> ,°F	Hasta 255
MW	Hasta 391,55

Tabla 6 Rango de datos experimentales usados para construir y validar el modelo de solubilidad del CO<sub>2</sub> en aceite vivo (EMERA Y SARMA, 2006)

#### 4.1.3 Factor de hinchamiento del aceite

El modelo de factor de hinchamiento de aceite (para aceites muertos y vivos) fue propuesto en función de la solubilidad del  $CO_2$  y del tamaño molecular del aceite (igual a la relación entre peso molecular del aceite (MW) y la gravedad específica del aceite). El aceite fue clasificado con base en su peso molecular en dos grupos : Crudos pesados ( Para MW $\geq$ 300) y crudos livianos ( para MW< 300).

## 4.1.3.1 Crudos pesados (MW≥300)

$$SF = 1 + 0.3302Y - 0.8417Y^{2} + 1.5804Y^{3} - 1.074Y^{4} - 0.0318Y^{5} + 0.21755Y^{6}$$
(4.12)

Donde,

$$Y = 1000 * \left[ \left( \left( \frac{\gamma}{MW} \right) * \delta_{CO_2}^2 \right)^{\exp\left( \frac{\gamma}{MW} \right)} \right]$$
(4.13)

SF = Factor de hinchamiento

## 4.1.3.2 Crudos livianos (MW<300)

$$SF = 1 + 0.48411Y - 0.9928Y^{2} + 1.6019Y^{3} - 1.2773Y^{4} + 0.48267Y^{5} - 0.06671Y^{6}$$
(4.14)

Donde,

$$Y = 1000 * \left[ \left( \left( \frac{\gamma}{MW} \right) * \delta_{CO_2}^2 \right)^{\exp\left( \frac{\gamma}{MW} \right)} \right]$$
(4.15)

Donde,

SF = Factor de hinchamiento

 $\delta_{CO2}$  = Solubilidad (Fracción molar)

MW = Peso molecular

 $\gamma$  = Gravedad especifica del aceite

Variable	Rango de datos
Gravedad API del aceite,°API	12-37
P <sub>s</sub> , Psi	Hasta 3974
T <sub>R</sub> ,°F	Hasta 250
MW	Hasta 463

Tabla 7 Rango de datos experimentales usados para construir y validar el modelo de<br/>factor de hinchamiento del aceite (debido al CO2) para aceite muerto (EMERA Y<br/>SARMA, 2006)

Variable	Rango de datos	
Gravedad API del aceite,°API	15-50	
P <sub>s</sub> , Psi	Hasta 4455	
T <sub>R</sub> ,°F	Hasta 279	
MW	Hasta 391,55	

Tabla 8 Rango de datos experimentales usados para construir y validar el modelo de factor de hinchamiento del aceite (debido al CO<sub>2</sub>) para aceite vivo (EMERA Y SARMA, 2006)



Fig. 36 Factor de hinchamiento en función de la solubilidad (Crudo liviano:  $\gamma=0,8708$ ; MW=154,2; Crudo pesado=  $\gamma=0,9446$ ; MW= 358)

Como se puede observar en la Fig. 36, el factor de hinchamiento del aceite es afectado principalmente por la solubilidad del  $CO_2$ , incrementando con el aumento de la solubilidad de  $CO_2$ . En crudos livianos se observa un mayor incremento del factor de hinchamiento con el aumento de la solubilidad.

#### 4.1.4 Densidad del aceite-CO<sub>2</sub> (Para aceites vivos y muertos)

El modelo de densidad del aceite-  $CO_2$  para aceites muertos y vivos considera los efectos de la presión de saturación, de la temperatura, gravedad especifica del aceite, y la densidad inicial del aceite a la temperatura dada para la densidad de la mezcla.

$$\rho = \rho_i - 0.10276 y^{0.608} + 0.1407 y^{0.6133} \tag{4.16}$$

Donde,

$$y = \frac{\gamma \rho_i \left(P_s - P_b\right)^{1.25}}{1.8T_R + 32}$$
(4.17)

Donde,

$$\rho$$
 = Densidad de la mezcla CO<sub>2</sub> – Aceite (gr/cc)

 $P_{\rm s}$  = Presión de saturación (Mpa)

 $P_b$  = Presión de burbuja (Mpa)

 $T_R$  = Temperatura del yacimiento (°C)

- $\rho_i$  = Densidad inicial del aceite (gr/cc)
- $\gamma$  = Gravedad especifica del aceite

Variable	Rango de datos
Gravedad API del aceite,°API	10-41
P <sub>s</sub> , Psi	Hasta 5003
T <sub>R</sub> ,°F	Hasta 284
MW	Hasta 490

Tabla 9 Rango de datos experimentales usados para construir y validar el modelo de<br/>densidad Aceite Muerto-CO2 (EMERA Y SARMA, 2006)

Variable	Rango de datos	
Gravedad API del aceite,°API	14,9-70	
P <sub>s</sub> , Psi	Hasta 4774	
T <sub>R</sub> ,°F	Hasta 205	
MW	Hasta 391,55	

Tabla 10 Rango de datos experimentales usados para construir y validar el modelo de<br/>densidad Aceite Vivo-CO2 (EMERA Y SARMA, 2006)



Fig. 37 Densidad de la mezcla aceite-  $CO_2$  en función de la presión de saturación (Crudo muerto:  $\gamma=0.9529$ ;  $T=140^{\circ}F$ ;  $\rho i=0.92417$ gm/cc ;Pb= 0 psi; Crudo vivo:  $\gamma=0.8708$ ; $T=145.4^{\circ}F$ ;  $\rho i=0.8064$  gm/cc; Pb= 710.68 psi.

Como se puede observar en la Fig. 37 la densidad de la mezcla aceite-  $CO_2$  incrementa principalmente con el aumento de la densidad inicial del aceite y la presión de saturación. La temperatura tiene un impacto menor y la gravedad específica tiene un impacto muy bajo en la densidad de la mezcla.

### 4.1.5 Viscosidad del aceite-CO<sub>2</sub> (Para aceites vivos y muertos)

El modelo de viscosidad del  $CO_2$ - aceite es desarrollado basado en la solubilidad del  $CO_2$ , en la viscosidad inicial del aceite, presión de saturación, temperatura y gravedad especifica del aceite. El efecto de la presión de licuefacción es incluido en el modelo mediante la variable de la solubilidad del  $CO_2$ .

$$\mu = y\mu_i + A\left(\frac{Sol}{\mu_i}\right) \tag{4.18}$$

Donde,

$$y = x^{B}$$
 (4.19)  
 $x = \left[ C * \mu_{i} \left( \frac{P_{s}}{1.8T_{R} + 32} \right)^{D} \right]^{(\gamma^{*}Sol)}$  (4.20)

Los coeficientes de este modelo para aceites muertos y aceites vivos son los siguientes:

	А	В	С	D
Aceite muerto	-9.5	-0.732	3.14129	0.23
Aceite vivo	0	-0.587	305.873	1.15

Tabla 11 Coeficientes para aceites muertos y aceites vivos para el cálculo de la viscosidadde la mezcla (EMERA Y SARMA, 2006)

Donde,

 $\mu$  = Viscosidad de la mezcla CO<sub>2</sub> – Aceite (cP)

 $P_{s}$  = Presión de saturación (Mpa)

Sol= Solubilidad (Fracción molar)

 $T_R$  = Temperatura del yacimiento (°C)

 $\mu_i$  = Viscosidad inicial del aceite (cP)

 $\gamma$  = Gravedad especifica del aceite

Variable	Rango de datos		
Gravedad API del aceite,°API	10-37		
P <sub>s</sub> , Psi	Hasta 5003		
T <sub>R</sub> ,°F	Hasta 284		
MW	Hasta 530		
Viscosidad del aceite, cP	Hasta 12086		

Tabla 12 Rango de datos experimentales usados para construir y validar el modelo deviscosidad Aceite Muerto-CO2 (EMERA Y SARMA, 2006)

Variable	Rango de datos		
Gravedad API del aceite,°API	15-50		
P <sub>s</sub> , Psi	Hasta 3530		
T <sub>R</sub> ,°F	Hasta 279		
MW	Hasta 391,55		
Viscosidad del aceite, cP	Hasta 941		

Tabla 13 Rango de datos experimentales usados para construir y validar el modelo deviscosidad Aceite Vivo-CO2 (EMERA Y SARMA, 2006)



Fig. 38 Viscosidad de la mezcla Aceite-  $CO_2$  en función de la Solubilidad (Crudo muerto:  $\gamma=0,9497$ ;  $T=284^{\circ}F$ ;  $\mu i=5,5$  cP; Crudo vivo:  $\gamma=0,8708$ ;  $T=145,4^{\circ}F$ ;  $\mu i=1,76$  cP.

Como se puede observar en la Fig. 38, la reducción de la viscosidad (Viscosidad  $CO_2$ -Aceite / Viscosidad inicial del aceite) depende de la solubilidad del  $CO_2$ , de la viscosidad inicial del aceite, presión de saturación, gravedad especifica del aceite y de la temperatura. El impacto de estos parámetros es mayor para los aceites vivos que para los aceites muertos, a excepción de la viscosidad inicial, que tiene un menor impacto en los aceites vivos. La viscosidad del aceite disminuye drásticamente con el aumento de la solubilidad del  $CO_2$ , resultando en un incremento de la movilidad del petróleo causando un aumento en la recuperación de petróleo.

## 4.2 CORRELACIÓN IFT SALMUERA-CO<sub>2</sub> (CHALBAUD y ROBIN)

La IFT Salmuera-CO<sub>2</sub>  $\gamma_{b,CO_2}$  tiene una fuerte correlación con la diferencia de densidad CO<sub>2</sub>-Salmuera ( $\Delta \rho$ ). La diferencia de densidad representa el efecto de la presión y la temperatura, y parte del efecto de la concentración sal. A altas presiones y para cualquier concentración de sal, la  $\gamma_{b,CO_2}$  alcanza un valor constante denominado meseta de la tensión interfacial ( $\gamma_{w,plateau}$ ) (ver Fig.39 ). A altas presiones el CO<sub>2</sub> se vuelve casi incompresible ( $\Delta \rho$  constante) donde el efecto de aumento de la solubilidad del CO<sub>2</sub> en la salmuera por incremento de la presión disminuye fuertemente a altas presiones. Esto muestra claramente que hay una reducción importante en la fase y en los efectos de solubilidad en la tensión interfacial que podría explicar la existencia de meseta en la  $\gamma_{b,CO_2}$  después de una presión dada.



Fig.39 Cambio en la  $\gamma_{b,CO_2}$  en función del tiempo; P= 120 bar ,T= 27 °C y Salinidad=5000 ppm de NaCl (CHALBAUD el at , 2006)

El  $\gamma_{b,CO_2}$  aumenta linealmente con la concentración molal de sal y este aumento no es despreciable para las concentraciones mayores de 30.000 ppm de NaCl. La magnitud del aumento depende de la temperatura.

Chalbaud y Robin (2006) desarrollaron una correlación para predecir el valor de  $\gamma_{b,CO_2}$  teniendo en cuenta la influencia de las condiciones termodinámicas, la concentración de sal y la estructura química de CO<sub>2</sub>.

$$\gamma_{b,CO_2} = \gamma_{w,plateau} + \lambda * x_{NaCl} + \left[\frac{P}{M}(\Delta\rho)\right]^{\eta} * T_r^{\beta}$$
(4.21)

λ	1.2550		
η	4.7180		
β	1.0243		

Tabla 14 Coeficientes de regresión de la ecuación (4.21) (CHALBAUD et al, 2006)

Р	82		
M (g/mol)	44.01		
$\gamma_{wplateau}$ (mN/m)	26		

#### Tabla 15 Valores constantes usados en la ecuación (4.21) (CHALBAUD et al, 2006)

Donde,

 $\gamma_{b,CO_2}$  = Tensión interfacial Salmuera –CO<sub>2</sub>

P = Numero de Parachor

M = Masa Molar del CO2 (g/mol)

 $\gamma_{wplateau}$  = Valor de la tensión interfacial de plateau Agua-CO2 (mN/m)

 $\lambda$ ,  $\eta$ ,  $\beta$ = Coeficientes de regresión

 $\Delta \rho$  = diferencia de densidad CO2-Salmuera

Tr = Temperatura reducida

 $x_{NaCl}$  = Concentración molal de NaCl de la salmuera



Fig.40 Modelamiento  $\gamma_{b,CO_2}$  en función de la diferencia de densidades (Valores experimentales) a distintas salinidades (CHALBAUD el at, 2006)

## 4.3 ECUACIÓN DE AMERI- SHOJAI KAVEH

La dependencia del ángulo de contacto sobre la salinidad de la salmuera y la presión se puede explicar mediante la investigación de la dependencia de las tres tensiones interfaciales en la ecuación de Young (Ver ec.4.22), es decir,  $\gamma_{sv}$ ,  $\gamma_{sl}$ , y  $\gamma_{lv}$  sobre la salinidad de la salmuera y la presión.



Fig.41 Esquema del sistema de ángulo de contacto de una burbuja cautiva (AMERI ET AL ,2013)

En la ecuación de Young,  $\gamma_{lv}$  y  $\theta$  son parámetros, que pueden ser determinados experimentalmente. Sin embargo,  $\gamma_{sv}$  y  $\gamma_{sl}$  siguen siendo desconocidos. Con el fin de determinar las incógnitas, una correlación adicional entre  $\gamma_{sv}$ ,  $\gamma_{sl}$ , y  $\gamma_{lv}$  se requiere.

Esta idea fue propuesta por primera vez por Berthelot, quien supone que el trabajo de adhesión interfacial puede ser considerado como la media geométrica de la obra de cohesión de un sólido y el trabajo de cohesión de la fase líquida correspondiente. En una nueva modificación de la hipótesis de Berthelot, Neumann desarrolló tres expresiones diferentes de la ecuación de estado para determinar  $\gamma_{sl}$ . El supuesto básico en este método es que  $\gamma_{sl}$  sólo depende de las propiedades de la superficie sólida, y la fase líquida se utiliza en las mediciones de ángulo de contacto y  $\gamma_{sv}$  permanece prácticamente sin cambios. Ellos mostraron que si las mediciones se realizan correctamente,  $\gamma_{lv} \cos \theta$ , sólo depende de  $\gamma_{lv}$ , y  $\gamma_{sl}$ . Luego, los autores proponen las siguientes ecuaciones:

$$\gamma_{sl} = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - 2\sqrt{\gamma_{lv}\gamma_{sv}} \left[ 1 - \beta_2 (\gamma_{lv} - \gamma_{sv})^2 \right]$$
(4.23)  
$$\cos\theta = 1 - 2\sqrt{\frac{\gamma_{sv}}{\gamma_{lv}}} \left[ 1 - \beta_2 (\gamma_{lv} - \gamma_{sv})^2 \right]$$
(4.24)

Posteriormente Ameri- Shojai Kaveh siguen el mismo criterio de Neumman para determinar  $\gamma_{sv}$ , con la diferencia de que utilizan los datos de  $\gamma_{lv}$  y  $\theta$  a diferentes presiones para determinar  $\gamma_{sl}$  y  $\beta$ 2. Las ecuaciones 4.23 y 4.24 fueron reescritas para  $\gamma_{sv}$  por Ameri-

Shojai Kaveh, bajo la condición de que el  $\gamma_{sl}$  permanece constante con la presión, representadas por las ecuaciones (4.25) y (4.26).

Ecuación para el cálculo de  $\gamma_{sv}$ 

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} - 2\sqrt{\gamma_{lv}\gamma_{sl}} \left[ 1 - \beta_2 (\gamma_{lv} - \gamma_{sl})^2 \right] \quad (4.25)$$
$$\cos\theta = 1 - 2\sqrt{\frac{\gamma_{sl}}{\gamma_{lv}}} \left[ 1 - \beta_2 (\gamma_{lv} - \gamma_{sl})^2 \right] \quad (4.26)$$

#### • Descripción del programa

Lo primero que se realizó fue linealizar la ecuación (4.26) dejando como variable dependiente al producto entre el  $(\cos\theta - 1)$  y  $\sqrt{\gamma_{lv}}$ , ambos datos son conocidos, luego como independiente  $(\gamma_{lv} - \gamma_{sl})^2$  del cual solo se puede conocer el  $\gamma_{lv}$  de modo que se supone inicialmente un valor para  $\gamma_{sl}$ . Se genera entonces un intercepto en  $-2\sqrt{\gamma_{sl}}$ , y una pendiente  $2\sqrt{\gamma_{sl}}\beta_2$ . Todos estos términos son constantes desconocidos y necesarios para calcular el  $\gamma_{sv}$  con la ecuación (4.25).

Proceso de linealización de la ecuación (4.26)

$$\left(\cos\theta - 1\right) = -2\sqrt{\frac{\gamma_{sl}}{\gamma_{lv}}} + 2\sqrt{\frac{\gamma_{sl}}{\gamma_{lv}}}\beta_2 \left(\gamma_{lv} - \gamma_{sl}\right)^2 \tag{4.27}$$

Multiplicando por  $\sqrt{\gamma_{lv}}$ 

$$(\cos\theta - 1)\sqrt{\gamma_{lv}} = -2\sqrt{\gamma_{sl}} + 2\sqrt{\gamma_{sl}}\beta_2 (\gamma_{lv} - \gamma_{sl})^2 \qquad (4.28)$$

Linealizando la ecuación (4.28)

$$(\cos\theta - 1)\sqrt{\gamma_{lv}} = -2\sqrt{\gamma_{sl}} + 2\sqrt{\gamma_{sl}}\beta_2(\gamma_{lv} - \gamma_{sl})^2$$

$$Y = A + m x$$

Al tratar la función como una línea recta es posible hallar con el método de regresión lineal un valor para el intercepto y para la pendiente, de este modo se conoce un valor de  $\beta_2$  y un nuevo valor de  $\gamma_{sl}$  que se compara con el supuesto. Si este valor coincide dentro de la banda de tolerancia del supuesto, el valor de  $\beta_2$  hallado se confirma y el mismo valor  $\gamma_{sl}$ , si esto no sucede el valor hallado de  $\gamma_{sv}$  servirá como valor supuesto para repetir el preceso, esto se hará indefinidamente hasta que los valores que tome el  $\gamma_{sl}$  converja hacia uno específico, haciendo que entre a la banda de tolerancia y haciendo valida toda la expresión. Una vez se tenga el valor de  $\gamma_{sl}$  y de  $\beta_2$ se aplica la ecuación (4.25) para  $\gamma_{sv}$  hallándose satisfactoriamente para cada valor de  $\gamma_{lv}$ .

ysl	pressure (MPa)	CA (θ)	cos CA	γlv (mN/m)	У	×	γsv (mN/m)
30	0,43	93,08	-0,05373025	63,87			
Error	2,15	91,97	-0,03437621	59,04			
1,00E-03	2,2	96,5	-0,11320321	58,85			
Nº de datos	4,35	98,76	-0,15229589	50,46			
12	4,4	100,98	-0,19046633	50,27			
Intercepto	6,4	108,05	-0,30984683	43,79			
	7,86	120,32	-0,50482897	40,58			
Beta	8,62	134,62	-0,70240155	39			
	9,5	145,24	-0,82154744	37,2			
Pendiente	10,8	144,63	-0,81543099	36,2			
	12	146	-0,82903757	34,8			
	14	145,4	-0,82313637	33,6			

Datos requeridos:

Fig.42 Datos requeridos para el cálculo del  $\gamma_{sv}$ 

Data de salida:

ysl	pressure (MPa)	CA (θ)	cos CA	γlv (mN/m)	У	x	γsv (mN/m)
27,2797092	0,43	93,08	-0,05373025	63,87	-8,42127613	1338,82764	31,0934165
Error	2,15	91,97	-0,03437621	59,04	-7,94788727	1008,6972	23,0249954
1,00E-03	2,2	96,5	-0,11320321	58,85	-8,53979971	996,664501	22,7348208
Nº de datos	4,35	98,76	-0,15229589	50,46	-8,18535716	537,312107	11,8932295
12	4,4	100,98	-0,19046633	50,27	-8,4405658	528,539809	11,6911367
Intercepto	6,4	108,05	-0,30984683	43,79	-8,66778212	272,579891	5,89374069
-10,4459962	7,86	120,32	-0,50482897	40,58	-9,58612673	176,889832	3,78340561
Beta	8,62	134,62	-0,70240155	39	-10,6314943	137,358252	2,92268072
0,0002096	9,5	145,24	-0,82154744	37,2	-11,1099462	98,4062746	2,08186754
Pendiente	10,8	144,63	-0,81543099	36,2	-10,9228012	79,5662872	1,67807364
0,00218943	12	146	-0,82903757	34,8	-10,7897715	56,5503049	1,18763549
	14	145,4	-0,82313637	33,6	-10,5679024	39,9423201	0,83592505

Fig.43 Data de salida: valores calculados de  $\gamma_{sv}$  para cada valor de  $\gamma_{lv}$ 

## 5. METODOLOGÍA

Como se ha mencionado en los capítulos anteriores, la interacción del  $CO_2$  con los fluidos y la roca del yacimiento, genera una alteración en las propiedades petrofísicas que pueden afectar directa o indirectamente la producción de un yacimiento. Los mayores efectos de la interacción del  $CO_2$  con los fluidos del yacimiento, es la reducción de la permeabilidad generando un daño adicional a la formación, alteración de la mojabilidad y aumento de la movilidad del crudo, por efecto de la solubilidad del  $CO_2$ . Debido a esto importante evaluar los efectos producidos por el CO2 en la roca del yacimiento y sus fluidos, a través de pruebas experimentales y correlaciones, y de esta manera tener un mayor conocimiento del comportamiento del  $CO_2$  con la roca y los fluidos del yacimiento.



Fig. 44 Metodología de evaluación de los efectos del CO<sub>2</sub> con la roca y los fluidos del yacimiento



Fig. 45 Metodología de evaluación de la alteración de la mojabilidad por efecto del CO<sub>2</sub>

## 6. CONCLUSIONES

- Se desarrolló una metodología para la evaluación del impacto causado por el CO<sub>2</sub> sobre la mojabilidad de la roca y la interacción entre los fluidos de la formación, basados en métodos experimentales y correlaciones, los cuales están enfocados en los factores más importantes y críticos en el momento de su interacción, con el fin de que este sea una ayuda y guía para la industria del petróleo en el manejo de un yacimiento con CO<sub>2</sub>.
- La metodología para la evaluación de las alteraciones en la mojabilidad de la roca sufridas por efecto del CO<sub>2</sub> es un proceso muy complejo, que exige datos experimentales confiables para que los resultados obtenidos de los modelos matemáticos sean verídicos y de mayor exactitud.
- Se determinaron cuáles son las interacciones generadas por el CO<sub>2</sub> al momento de entrar en contacto con los fluidos y la roca del yacimiento, de igual manera el impacto causado en las propiedades petrofísicas, esencialmente en la reducción de la permeabilidad por depositacion de asfáltenos y migración de finos y la alteración de la mojabilidad causada principalmente por los efectos de la solubilidad del CO<sub>2</sub> en el aceite y en la salmuera.
- Se identificó el modelo de Emera y Sarma, como el modelo más completo y de mayor precisión para la evaluación de las propiedades físicas del aceite crudo en contacto con CO<sub>2</sub>. Este modelo se desarrolla para crudos muertos y vivos , considerando la principales variables que afectan las propiedades físicas de la mezcla , mejorando su error respecto a las propiedades físicas de los aceites vivos , comparado con modelos anteriores, que se basan únicamente en aceites muertos, siendo aplicable para una alto rango de datos.
- Se identificó la solubilidad del CO<sub>2</sub> en el aceite, como un parámetro clave en el comportamiento de las propiedades petrofísicas de la mezcla CO<sub>2</sub>–Aceite. El daño a la formación aumentará si la relación resinas-asfáltenos es baja, generando precipitación de asfáltenos y un aumento de la tensión interfacial entre la salmuera y el aceite por la diminución de los agentes tensoactivos en el aceite debido a la interacción con el CO<sub>2</sub>. Por otro lado la interacción con el CO<sub>2</sub> disminuirá los efectos capilares y la tensión interfacial entre el aceite y el CO<sub>2</sub> junto con una reducción de la viscosidad y un mayor efecto de hinchamiento del aceite, dando como resultado una mejora en la movilidad del crudo y una disminución del Sor , aumentando el recobro de aceite crudo.

## 7. RECOMENDACIONES

- Continuar con la investigación referente al impacto del  $CO_2$  en las propiedades petrofísicas, con el fin de conocer mejor su comportamiento con los fluidos y la roca del yacimiento, identificando los beneficios y daños que se puedan presentar durante la interacción con el  $CO_2$ , y de esta manera tener un adecuado manejo del yacimiento.
- Ampliar la gama de métodos analíticos y experimentales para la evaluación de los efectos del CO<sub>2</sub> con la roca y los fluidos del yacimiento, en la industria hay diferentes métodos que se encuentran en prototipos de prueba, pero pueden llegar a ser métodos mas efectivos para la investigación de las interacciones con el CO<sub>2</sub>.
- Continuar la investigación en la alteración de la mojabilidad de la roca, esta es una propiedad compleja, que depende de varios parámetros dentro del yacimiento, diversos autores han obtenido diferentes resultados en la alteración de la mojabilidad, por lo cual es necesario continuar la investigación en esta propiedad, y aplicar nuevas tecnologías que permitan conocer mejor su comportamiento.
## BIBLIOGRAFÍA

**DJEBBAR TIAB & ERLE C. DONALDSON. ,2012.** *Petrophysics: Theory and Practice of Measuring Reservoir Rock and Fluid Transport Properties, Third Edition.* Massachusetts,USA : ELSEVIER, Gulf Professional Publishing,2012.

**ERLE C. DONALDSON AND WAQI ALAM. 2008.** *Wettability.* Houston, Texas, USA : Gulf Pub. Co, 2008.

**SALATHIEL, H.A.** *Oil Recovery by Surface Film Drainage in Mixed -Wettability Rocks*, J. Pet. Tech. 25, pp. 1216-1224, 1973.

**K.Z. ABDELGAWAD AND M.A. MAHMOUD. 2013.** Effect of CO2 flooding during EOR process on the rock petrophysical and electrical properties. Cairo, Egypt, SPE 164730, Abril 2013.

**JOSEPH MOORE, PRASHANTH MANDALAPARTY, MILIND DEO. 2011.** *Gas*– *Compositional Effects on mineralogical reactions in carbón dioxide sequestration*. New Orleans, USA. SPE 124909.2011.

**ZHICHAO YU, LI LIU, SIYU YANG, SHI LI, YONGZHI YANG. 2012.** An experimental study of CO2-Brine-Rock interaction at in situ pressure-temperature reservoir conditions. China. CHEMICAL GEOLOGY 326-327 (2012) 88-101.

**ZEKRI**, **SHEDUD A. SHEDUD**, **REYADH A. ALMEHAIDEB. 2007.** Possible alteration of limestone rocks properties and the effect of water shielding on the performance of supercritical  $CO_2$  flooding for carbonate formation. Texas, USA. SPE 104630. 2007.

**I.M.MOHAMED, J.HE, H.A. NASR-EL-DIN. 2012.** Carbon dioxide Sequestration in Sandstone Aquifers: How Does it affect permeability?. Orlando, Florida, USA. CMTC 149958. 2012

**DELGADO LINARES, JOSE. 2005.** *Estudio de las propiedades de los asfáltenos del crudo boscan.* Mérida, Venezuela: Universidad de los Andes, 2005

**K.J. LEONTARITIS**, J.O. AMAEFULE, R.E. CHARLES .1994. A Systematic Approach for the Prevention and Treatment of Formation Damage Caused by Asphaltene Deposition. Society of Petroleum Engineers (SPE) 23810

**SRIVASTAVA ,R.K, AND HAUNG,S .1997:** Asphaltene deposition during CO<sub>2</sub> flooding: A laboratory Assessment. Oklahoma,USA . SPE 37468 .1997

**ZENGMIN LUN ET AL.2012**. Interfacial tensión between reservoir brine and CO2 at high pressures for different salinity/ Energy fuels ,2012 ,26,3958-3962.

**DONG ZHAO-XIA, 2014**. *Experimental study on asphaltene preciptation induced by CO2 flooding*. Pet Sci(2014)11:174-180.

**YONGAN GU ET AL. 2008.** *Mutual interactions between crude oil and CO2 under different pressures*. Science direct Fluid phase equilibria 265(2008) 94-103.

**ZIHAN ZHU ET AL.2011.** "Investigation on variations in wettability of reservoir rock induced by  $CO_2$ -Brine-Rock interactions". Vienna, Austria. SPE 142979.

**DAOYONG YANG et al. 2008.** Wettability determination of the reservoir brine-reservoir rock system with dissolution of  $CO_2$  at high pressures and elevated temperatures. Energy & Fuels 2008, 22, 504–509

**DAOYONG YANG et al. 2004.** Interfacial interactions between reservoir brine and CO<sub>2</sub> at high pressures and elevated temperaturas. Energy & Fuels 2005, 19, 216-223.

**CESAR GONZALEZ.2014.** *Mojabilidad: medición del ángulo de contacto por el método de la gota cautiva. Universidad nacional autónoma de México,2014.* 

**SAIF S. AL SAYARI .2009.** *The Influence of Wettability and Carbon Dioxide Injection on Hydrocarbon Recovery*. Imperial College London. 2009

**MOHAMMED KAMAL EMERA. 2006.** Modelling of  $CO_2$  and Green-house gases (GHG) miscibility and interactions with oil to enhance the oil recovery in gas flooding processes. Universidad de Adelaide, Australia . 2006.

**CHALBAUD et al. 2006.** Interfacial tension data and correlations of Brine/CO<sub>2</sub> system under reservoir conditions. Texas, USA. SPE 102918

**AMERI ET AL.2013.** Investigation on interfacial interactions among crude oil-Brinde-Sandstone Rock-CO<sub>2</sub> by contact angle measurements. Delft University of technology, Holanda, Energy Fuels, dx.doi.org/10.1021/ef3017915.2013.