

ESTUDIO DE REACCIONES EXOTÉRMICAS PARA LA ESTIMULACIÓN MATRICIAL NO REACTIVA

Miguel CASTILLO¹; Miguel CASTILLEJO²; Diego MARCHÁN³;
Harald STOCKHAUSEZ⁴

RESUMEN

El cambio de presión y temperatura al que es sometido el hidrocarburo durante su producción, propicia la precipitación de sólidos orgánicos. Esto causa un daño a la formación, ya que obstruye el espacio poroso y reduce la permeabilidad. Cuando estos componentes se adhieren a la roca en forma de coloides impiden el flujo de crudo disminuyendo la productividad de los pozos. El **Sistema de Estimulación Termoquímica en pozos (Well Stimulation Thermochemical System - WSTCS)** ha sido diseñado para realizar estimulaciones matriciales no reactivas en yacimientos de petróleo y gas que requieran la remoción del daño y el restablecimiento del flujo en el pozo productor. Esta tecnología consiste en poner en contacto sales amoniacales y/o nitrogenadas activadas con un catalizador (ácido orgánico), con el fin de iniciar una reacción exotérmica que libera energía *in-situ* (79,9 Kcal/mol), genera nitrógeno (N_2) y remueve las obstrucciones orgánicas que causan el daño en la formación productora y taponamiento en las líneas de producción. El sistema **WSTCS** combina diferentes sales amoniacales y/o nitrogenadas en función del tipo de daño en la formación u obstrucción de tubería que se requiera remover. Este artículo tiene la intención de divulgar académicamente los resultados de las pruebas de laboratorio realizadas en la Universidad del Zulia del sistema **WSTCS** para evaluar la efectividad de remoción de daño en crudos precipitados con asfáltenos.

ABSTRACT

Study of exothermic reactions for the non-reactive matrix stimulation

The change in pressure and temperature that the hydrocarbon is subjected during its production, favors the precipitation of organic solids. This causes formation damage as it clogs the pore space and reduces permeability. When these components adhere to the rock in the form of colloids, they impede the flow of oil, reducing the productivity of the wells. The **Well Stimulation Thermochemical System (WSTCS)** has been designed to perform non-reactive matrix stimulations in oil and gas reservoirs that require the removal of damage and the restoration of flow in the producing well. This technology consists of contacting activated ammonia and / or nitrogenous salts with a catalyst (organic acid), in order to initiate an exothermic reaction that releases energy in situ (79,9 Kcal/mol), generates nitrogen (N_2) and removes organic blockages that cause damage to the producing formation and plugging in production lines. The **WSTCS** system combines different ammonia and/or nitrogenous salts depending on the type of damage in the formation or obstruction of the pipe that is required to be removed. This article intends to disseminate academically the results of the laboratory tests carried out at the University of Zulia of the WSTCS system to evaluate the effectiveness of damage removal in crude oil precipitated with asphalt.

Palabras clave: permeabilidad, estimulación, reacción exotérmica, nitrógeno, asfáltenos, daño a la formación.

Keywords: permeability, stimulation, exothermic reaction, nitrogen, asphalt, damage to the formation

INTRODUCCIÓN

El proceso de producción de hidrocarburos se compone de una fase exploratoria en la cual se toman aspectos geológicos, geofísicos y petrofísicos para determinar la manera más efectiva de atacar una formación productora o yacimiento, una fase de construcción de pozos donde se toman aspectos

geomecánicos que permitan recuperar el máximo posible del hidrocarburo en formación.

Los aspectos petrofísicos más importantes a tomar en cuenta son porcentaje de porosidad de la roca y característica del crudo originalmente en sitio, para poder determinar la permeabilidad efectiva de la formación. La permeabilidad es la

¹ Universidad Central de Venezuela, correo-e.: castillomax@gmail.com

² Universidad Central de Venezuela, correo-e.: miguel.castillejo@ucv.ve

³ Universidad Central de Venezuela, correo-e.: diegomarchan21@gmail.com

⁴ Three60energy (Noruega), correo-e.: harald.stockhausen@three60energy.com

facultad que tiene un medio poroso de permitir el paso de un fluido a través de él, en el caso del petróleo se evalúa esa permeabilidad en relación a tres fases: agua en formación, petróleo crudo y gas natural asociado.

La permeabilidad se ve afectada por cambios termodinámicos, químicos o mecánicos y tiende a reducirse por precipitaciones orgánicas, precipitaciones de finos, arenamiento y anillos de condensado; cuando una formación se encuentra afectada por alguno de estos factores nombrados anteriormente se dice que existe un daño en la formación.

Los métodos utilizados en presencia de daños de formación por precipitaciones orgánicas que afectan la producción de un pozo son llamados estimulaciones matriciales y se dividen en reactivas y no reactivas, las estimulaciones reactivas son las que alteran las propiedades petrofísicas originales del yacimiento superando el gradiente de presión de la formación y generando fracturas o conductos para mejorar la permeabilidad, como por ejemplo el fracturamiento hidráulico o la acidificación con *HCl* en formaciones de carbonato; las no reactivas son las que no afectan las condiciones originales del yacimiento sino atacan directamente el daño que produjo la obstrucción de los poros de la roca.

El proceso de estimulación matricial no reactiva consiste en la inyección de químicos tales como dispersantes de asfaltenos, desmulsificantes o surfactantes. Los surfactantes son agentes activos de superficie también llamados fluidos tenso-activos que se utilizan para disminuir la tensión interfacial en la formación.

La tensión es una propiedad de la interfaz entre dos fases inmiscibles, cuando ambas fases son líquidas se denomina tensión interfacial, cuando una de las fases es el aire o un sólido se denomina tensión superficial. La tensión interfacial es la energía de Gibbs por unidad de área de interfaz a temperatura y presión fija. Las moléculas surfactantes se sitúan preferentemente en la interfaz, y por lo tanto disminuyen la tensión interfacial lo que facilita la permeabilidad del crudo.

Para evaluar la eficiencia de un surfactante en un tipo específico de formación se realizan unas pruebas de laboratorio que constan de una muestra tomada de la formación llamada núcleo, se caracteriza calculando el porcentaje de porosidad de la roca (Φ), para estimar la permeabilidad, empleando la Ley de Darcy, la cual establece la relación de flujo (Q), viscosidad (ν) del fluido, diferencia de presión " ΔP " a lo largo del núcleo $P_{entrada} - P_{salida}$, área transversal (A) y longitud (L).

$$q = -ccte \times \frac{K \times A}{\mu} \times \frac{\Delta P}{\Delta L} \quad (1)$$

K = Permeabilidad (mD)
 q = Flujo (Std/d)
 A = Área (ft²)

ΔP = Diferencia de Presión (psi)
 ΔL = Longitud (ft)
 μ = Viscosidad del fluido (cp)
 $ccte$ = Constante: $1,127 \times 10^{-3}$

Con la finalidad de complementar el presente artículo, se consultaron las referencias que se mencionan a continuación, ya que el desarrollo del fracturamiento termoquímico de la roca esta soportado con los principios del fracturamiento hidráulico, geomecánica, ingeniería química, políticas, ambientales (Apergis, Hayat, & Saeed, Nov. 2019), (De Pater, y otros, November 1994 - SPE Paper N°. 24994), (Duque Tobón & Carrero Mantilla, 2008), (Goodman, y otros, April – May 2016), (Hanson, Shaffer, & Anderson, Agust 1981 - SPE Paper N° 8942), (Hitaj, Boslett, & Weber, November 2020), (Howell, y otros, July 2017), (Jaspal, Nerlich, & Lemanczyk, November 2014), (López, Molero, Herraiz, Villora, & Bódalo, 1981), (Olive & Valentine, May 2018), (Salgado & Navarrete, 2006), (Teufel & Clark, February 1984 - SPE Paper No. 9878), (U.S. Energy Information Administration, 2020), (Wilson, Worral, Davies, & Almond, June 2018), (Wylie, 2018), (Zoback, 2007).

Estado del arte

Diferentes aplicaciones han motivado el desarrollo de tratamientos termoquímicos enfocados mayormente como alternativa química en la limpieza de líneas de flujo, equipos de superficie y tuberías de producción.

El uso de sales nitrogenadas aplicadas en el área petrolera inicia en el año 1979, cuando *Shell Oil Company*, (USA Patente n° US4410041, US4178993, US4219083, 1979) desarrolló la formulación a base de cloruro de amonio (NH_4Cl) y nitrito de sodio ($NaNO_2$) utilizando distintos catalizadores, entre los cuales se encuentran: ácido orgánico, acetato de sodio, formiato de metilo y ácido clorhídrico (HCl). Este último se utilizó en conjunto con soluciones cuya concentración molar es de 3 moles por litro; mientras que los demás compuestos se probaron con soluciones cuyas concentraciones molares se encontraban entre 1 y 4 moles por litro. Posteriormente, *PETROBRAS (Petróleo Brasileiro S.A.)*, patenta la aplicación del Sistema Generador de Nitrógeno (*NGS*) (USA Patente n° US5183581, US55639313, US5891262, 1992, 1993, 1997), como un sistema termoquímico para retirar parafinas depositadas en la tuberías de producción, líneas de flujo (conductos) con tapones de parafinas, tanques de almacenamiento de crudo (equipos en superficie) y tuberías costa afuera, donde el petróleo producido es afectado por el cambio de temperatura entre el gradiente geotérmico (yacimientos hacia la superficie) y la temperatura en el lecho marino. Utilizando concentraciones molares de los reactantes entre 5 – 9 M ($NaNO_2$) y 4 – 6 M (NH_4Cl), junto con solventes orgánicos (queroseno, xileno) y surfactantes, en conjunto con ácido orgánico y ácido clorhídrico como catalizadores empleados según la función de la reacción.

En el 2012 *Halliburton Energy Services, Inc.*, patentó el uso del NGS como un tratamiento térmico para remover taponamiento por precipitación de parafinas en la tubería de producción de pozos horizontales y restaurar el flujo de fluidos hacia superficie, en este caso plantean 2 reacciones independientes de cloruro de amonio y nitrito de sodio (5M c/u), con ácido orgánico y ácido cítrico como catalizadores de cada caso, todo en conjunto con alcoholes y polímeros para prolongar el efecto de la temperatura de reacción (Patente n° EP2436871A2, 2007).

Según las publicaciones de *Saudi Aramco* (USA Patente n° US2014290951A1, US2014090839A1) la temperatura generada por el sistema termoquímico con nitrito de amonio y cloruro de sodio fue registrada por un *DTS* (*Distributed Temperatura Survey*), con un valor desde 153 °F a 300 °F y se estima que aproximadamente generó 60 L de nitrógeno por cada litro de reacción o cada 225 Kcal/L, en dichas formulaciones incluyeron el uso de polímeros (goma guar), alcoholes, ácido orgánico y mezclas con otros ácidos como el fórmico, láctico y benzoico. Según la combinación el sistema es aplicable a recuperación mejorada por generación de vapor y nitrógeno *in situ*, remoción de daño provocado por lodo de perforación.

En Venezuela existe la patente de aplicación de termoquímica en pozos productores de petróleo, presentada ante el Registro de la Producción Intelectual con el nombre de “S.T.C.C. Sistema Termoquímico Controlado y Combinado (USA Patente n° 12355, 2022).

Desarrollo

Remoción de Precipitados Orgánicos (daño a la formación)

Precipitación de Asfáltenos

En yacimientos clásticos donde los pozos productores presentan un bajo o nulo índice de productividad a causa del daño en la formación (profundo o somero), por obstrucción de la garganta poral a causa de la precipitación de asfáltenos (figura 1), las sales amoniacales y/o nitrogenadas que integran el sistema permiten su aplicación como estimulación matricial no reactiva.

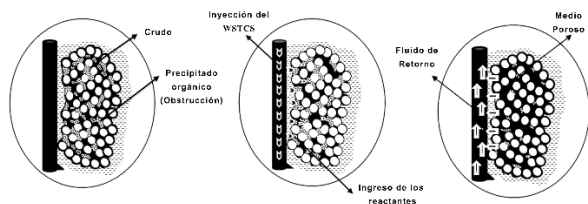
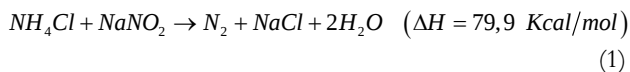


Figura 1. Representación de la formación productora con daño por precipitados orgánicos y la remoción posterior del daño después de la aplicación del WSTCS.

La remoción de los asfáltenos se lleva a cabo por medio de la reacción exotérmica entre 2 sales amoniacales y/o nitrogenadas, ecuación 1, que en conjunto con un agente

dispersante promueve un efecto solvente que desplaza y remueve las obstrucciones en el medio poroso.



Dependiendo del nivel de daño y las características del yacimiento puede utilizarse una combinación estándar de nitrito de sodio NaNO_2 , cloruro de amonio NH_4Cl y surfactante iónico $\text{CMX} - 23$ (todos en solución) con concentraciones molares de 9,6 y 1 - 2 molar respectivamente; o una combinación no convencional (fuerte) de nitrito de sodio, cloruro de amonio y surfactante iónico $\text{CMX} - 23$, con concentraciones molares de 9,8 y 1 - 2 molar respectivamente, en este caso el cloruro de amonio en solución debe calentarse a 60 °C para incrementar la solubilidad del compuesto y debe mantenerse a esa temperatura hasta el momento de su inyección; en ambos casos, al incluirse entre 10 y 30% del volumen total de reactantes como volumen de catalizador (ácido orgánico), la reacción es inmediata, ya que al entrar en contacto el ácido orgánico con las sales nitrogenadas, volviendo ácido el medio de reacción la interacción de los reactantes se acelera hasta que se transforman en su totalidad, generando en el proceso salmuera y nitrógeno en estado gaseoso cuya presencia permite la movilización y difusión de los fragmentos orgánicos que obstruyen el espacio poroso, debido a que el gas se dispersa en microburbujas generando una enorme presión que moviliza las obstrucciones orgánicas.

La liberación de energía *in situ*, el efecto de arrastre del gas generado y la presencia de las sales amoniacales en conjunto con el agente dispersante, le permiten al sistema comportarse como un solvente/detergente conformado por NaCl , NH_3 , $\text{CMX} - 23$ y mejorando la movilidad del crudo y removiendo los asfáltenos causantes del daño.

El mecanismo de acción del Sistema de Reacción (SR), se basa en el efecto del potenciado por la presencia del agente $\text{CMX} - 23$, el cual dispersa los fragmentos orgánicos responsables del daño en los poros de la formación e incrementa la capacidad de las sales nitrogenadas y/o amoniacales para desplazar el crudo desde el yacimiento hacia el pozo productor. El incremento de presión *in situ* permite que la salmuera, los gases y el crudo formen una emulsión que facilite su desplazamiento a través del medio poroso. El (SR), es poco miscible en petróleo crudo, sin embargo, durante su producción (ver Ec. 1), el (SR), está altamente disperso en forma microburbujas, por lo tanto, el gas está embebido dentro de la masa de crudo generando una emulsión gas-crudo-agua (SGCA) presente en la formación, generando temporalmente una espuma caliente que combinada con los demás factores propicia una disminución temporal de la viscosidad del crudo y favorece el desplazamiento de los precipitados orgánicos. Dicho desplazamiento puede explicarse esquemáticamente en las figuras 2 y 3.

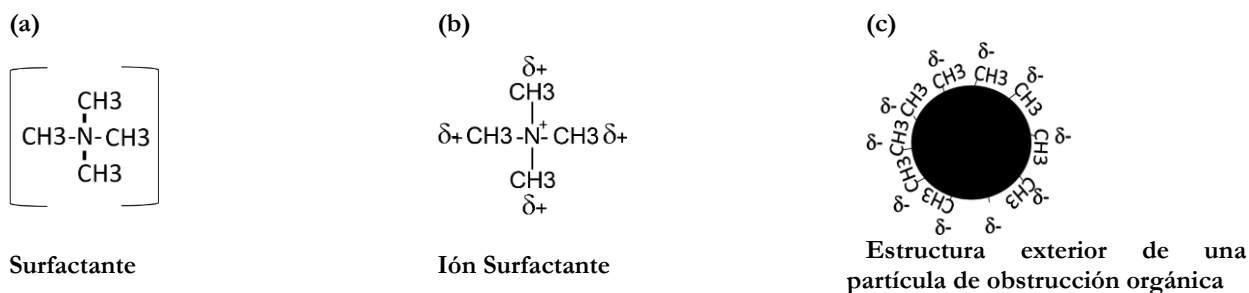
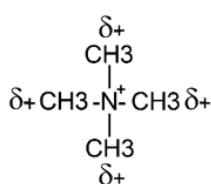


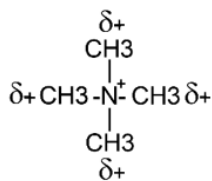
Figura 2.

- (a) Estructura del Surfactante donde se observa el componente catiónico encerrado en corchete, y el componente aniónico.
- (b) Se muestran las cargas de los dipolos inducidos por la carga neta positiva del nitrógeno central del ión Surfactante.
- (c) Se muestra la carga de los dipolos inducidos de los metilos que rodean a una partícula de obstrucción orgánica. La partícula de la obstrucción está rodeada de metilos (CH_3) que tienen un momento dipolar con carga negativa.

Etapas 1



Etapas 2



Etapas 3

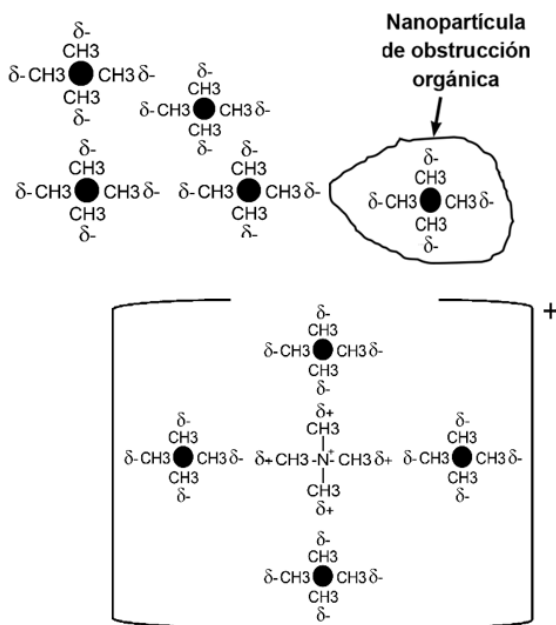


Figura 3. Representación de las etapas de interacción entre el ión surfactante y una partícula de obstrucción orgánica.

Etapas 1, interacción a distancia de los dipolos. Etapa 2, es la fragmentación de la partícula en nano-partículas de la obstrucción orgánica favorecida fuertemente por la

termodinámica debido al aumento de la entropía. Etapa 3, es la organización de las nano-partículas de la obstrucción orgánica alrededor del ion surfactante que generan una superestructura

estabilizada por los balances de las cargas de los dipolos inducidos. La superestructura es soluble en el ambiente de los productos de la reacción (presión, espuma caliente, salmuera) del **WSTCS**.

Al entrar en contacto con los fluidos del yacimiento el **WSTCS** es capaz de activar los surfactantes naturales contenidos en el **SGCA**, los cuales han sido creados por bacterias en el yacimiento o durante el proceso de formación del petróleo; las fracciones de resinas y asfáltenos del crudo resultan ser las que tienen mayor capacidad de formar emulsiones debido a la presencia de heteroátomos (nitrógeno, oxígeno y azufre), asociados a compuestos con propiedades tensoactivas de carácter ácido y/o básico. Estos tienen la capacidad de formar emulsiones estables de agua en petróleo. El contenido de hierro, la salinidad y la espuma temporal en el medio poroso se integran e impulsan el movimiento de la emulsión formada, esta a su vez reduce la tensión interfacial, disminuye las fuerzas capilares y facilita el movimiento del crudo pesado o extra-pesado y la remoción del daño ocasionado por depósitos orgánicos, sin requerir el uso de otros surfactantes o solventes contaminantes e inflamables. Tanto los asfáltenos como las resinas poseen en sus estructuras moleculares hetero-átomos y sustituyentes que le confieren características ácidas o básicas (figura 4). Los hidrocarburos aromáticos y saturados conforman la parte lipofílica de la micela de asfáltenos.

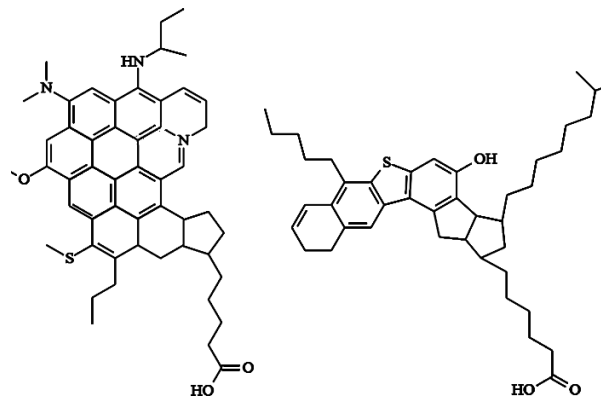


Figura 4. Asfáltenos y resina estabilizados en el crudo.

La figura 5 muestra un esquema del sistema crudo, en el que se muestra la relación de las fracciones constituyentes y su función en mantener la estabilidad del mismo. El modelo empleado es el coloidal clásico, en el que se propone la existencia de un núcleo de partículas sólidas, formado por apilamiento de estructuras de asfáltenos rodeados por resinas, moléculas aromáticas e hidrocarburos saturados (Verdier, 2006), (Ashori, Sharifi, Masoumi, & Salehi, 2016), similar a la estructura de una micela. En el caso del crudo la parte polar representada por asfáltenos-resinas y la parte lipofílica por aromáticos-saturados.

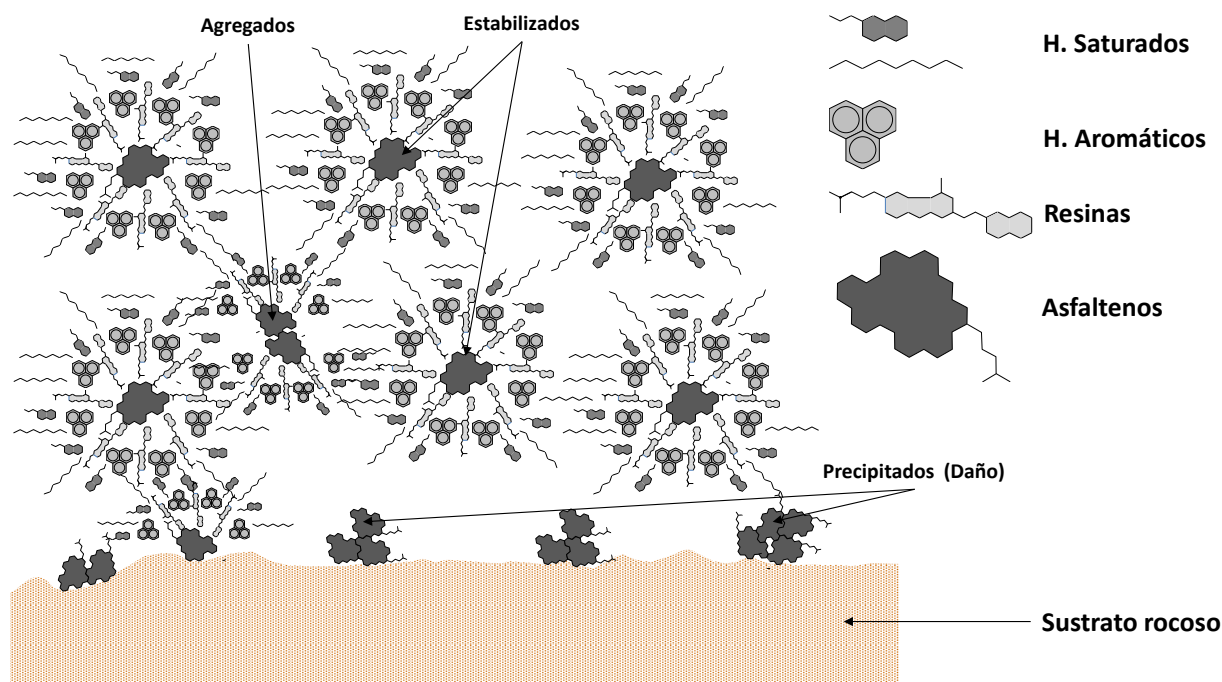


Figura 5. Esquema del sistema crudo en términos de las fracciones constituyentes.

Las resinas forman parte del medio aceitoso, tienen la polaridad y el peso molecular que les permite adsorberse en la

superficie de los asfáltenos actuando como un agente peptizante y estabilizador coloidal; tanto los asfáltenos como

las resinas poseen en sus estructuras moleculares heteroátomos y sustituyentes que le confieren características ácidas o básicas, ejemplificadas en la figura 5 y 6A, en las cuales se muestra un modelo parcial de la estructura de asfáltenos y resina estabilizados en el crudo; es posible advertir en las dos estructuras heteroátomos, tales como *S*, *N* y *O*, que conforman grupos sustituyentes de varios tipos, tales como: aminas (esencialmente secundarias y terciarias), carboxilos ácidos y tiofenos (Suzuki, Itoh, Takegami, & Watanabe, 1982), (Branco, Mansoori, De Almeida, Park, & Manafi, 2001) (Lin He, Feng Lin, Xingang Li, Hong Sui, & Zhenghe Xua, 2015). Es posible, a su vez, identificar en el modelo estructuras de ácidos nafténicos, quinolinas, antraceno y en general hidrocarburos poliaromáticos, dibenzotiofenos, entre otros, (Lin He y otros, 2015).

Si las “moléculas” de asfáltenos se acercan lo suficiente para interactuar, así se agregan para formar flóculos de asfáltenos cuyo destino final al crecer es interactuar con el sustrato rocoso formando un precipitado orgánico que ocasiona daño a la formación, como se muestra en la parte inferior de la figura 5, y de manera más específica en la figura 6B, en la cual se presenta de manera esquemática un modelo de la interacción del sustrato rocoso a través de un elemento *M*⁺ que puede tener carga formal o parcial y forma un par iónico con los carboxilatos de los asfáltenos y las resinas, a su vez aunados la interacción (no mostrada en la figura 6) que ocurre entre el plano poliaromáticos de ambas estructuras (que tiene una densidad de carga negativa importante) con el mismo sustrato.

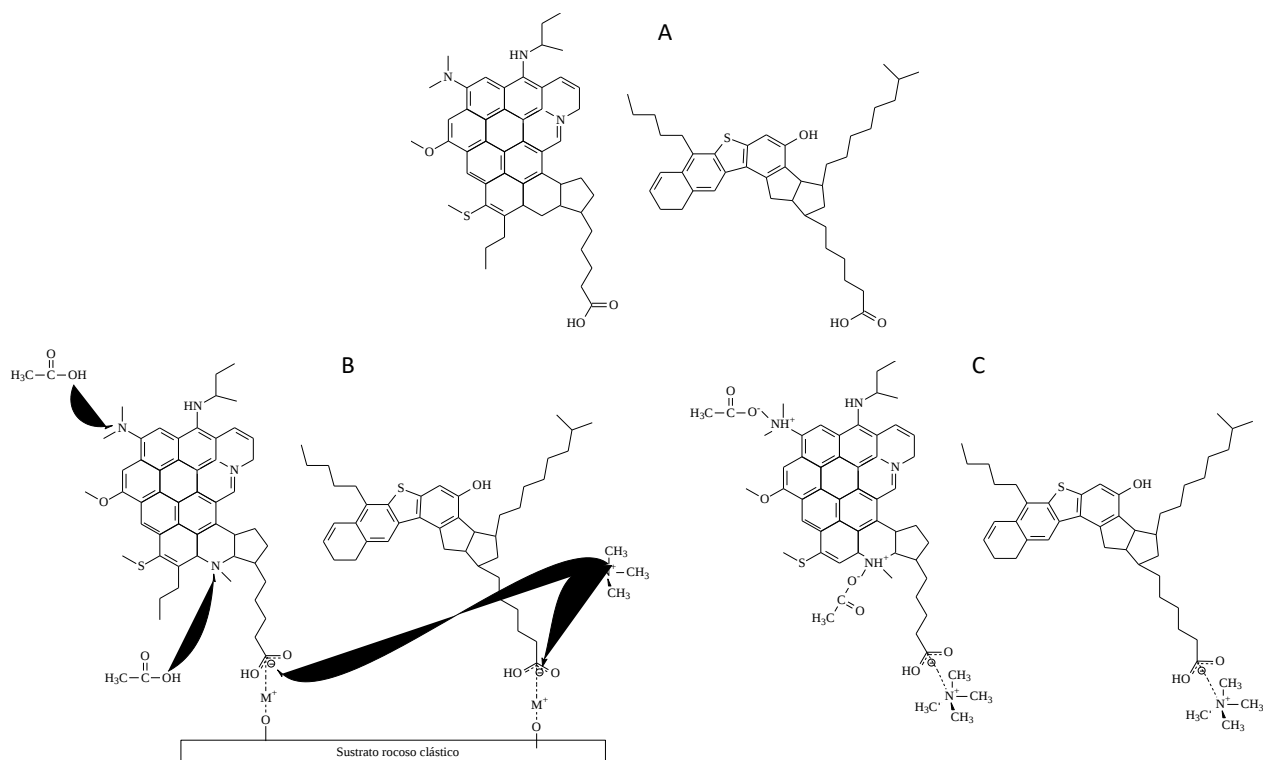


Figura 6. Esquema idealizado de la acción del **WSTCS**.

A: Asfáltenos y resina estabilizado en crudo

B: Asfáltenos y resina formando parte de precipitado orgánico (daño a la formación).

C: Asfáltenos y resina redissueltos por acción del tratamiento del **WSTCS**.

Las moléculas de ácido orgánico protonando las posiciones básicas confieren características iónicas las que en conjunto con el nitrógeno generado y la parte hidrofóbica forman espuma que permite una disminución de la viscosidad y a su

vez el movimiento de los precipitados orgánicos tipo asfáltenos (Sara M, Hashmi, Kathy X, Zhong, & Abbas Firoozabadi, 2012), ver figura 7.

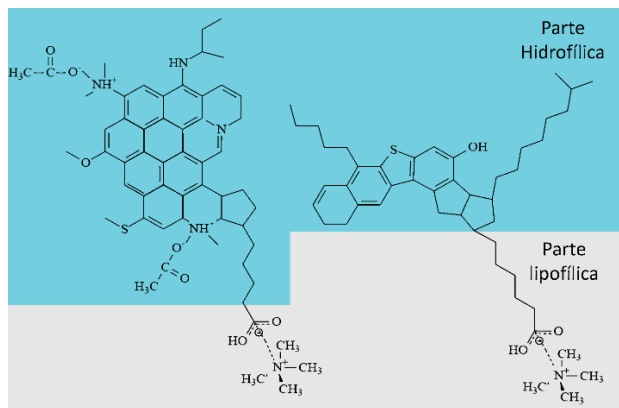


Figura 7. Modelo esquemático parcial de asfaltenos y resina redissueltos por acción del tratamiento del sistema **WSTCS** con la formación de pares iónicos se muestra la parte lipofílica y la hidrofílica.

MÉTODO: PRUEBA DE LABORATORIO

Se realizó una prueba en un permeámetro del Laboratorio de la Escuela de Ingeniería de Petróleo de la Universidad del Zulia, en Venezuela, para ver la efectividad del sistema termoquímico en la remoción de daños producidos por asfaltenos, siguiendo el protocolo del Instituto Americano del Petróleo definido con la nomenclatura API-RP-42, (Instituto Americano de Petróleo, 1977) que a continuación se describe paso a paso:

1. Preparación de la muestra
 - 1.1. Limpiar la muestra, haciendo reflujo en un (1) equipo *Soxhlet* a temperatura de ebullición de solvente (110 °C, 230 °F), utilizando tolueno para eliminar el crudo y metanol para eliminar las sales del producto de su precipitación del agua de formación original.
 - 1.2. Secar la muestra, en un horno de convección durante 24 horas y a una temperatura entre 93 – 104 °C (200 a 220 °F).
 - 1.3. Llevar la muestra a la temperatura del laboratorio o temperatura ambiente en desecador.
2. Caracterización de la muestra original
 - 2.1. Pesar y medir la muestra (determinar longitud y diámetro).
 - 2.2. Calcular área y volumen total de la muestra.
 - 2.3. Determinar la porosidad de la muestra (al helio).
 - 2.4. Determinar el volumen poroso.
 - 2.5. Medir la permeabilidad absoluta (al aire).
 - 2.6. Corregir la permeabilidad por el efecto de Klinkenberg.
 - 2.7. Saturar la muestra con agua de formación sintética, preparada según lo expuesto en la sección 2 en el protocolo API-RP-42 (American Petroleum Institute (API), 2019).
 - 2.8. Pesar la muestra.
3. Determinación del K_{oi} y prueba de producción inicial

- 3.1. Introducir el tapón en la celda.
- 3.2. Establecer la presión y temperatura de trabajo.
- 3.3. Desplazar el agua de formación con crudo hasta alcanzar el valor de S_{wi} (saturación de agua irreducible).
- 3.4. Con el volumen desplazado en el punto 3.3 calcule el valor de la saturación de agua irreducible.
- 3.5. Desplazar 01 ml volumen poroso antes de determinar el K_{oi} , para esto:
 - 3.5.1. Abrir la válvula en sentido de producción. Recolectar la muestra en un tubo de ensayo graduado.
 - 3.5.2. Desplazar 01 ml volumen poroso y recolectar 01 ml de muestra mientras se registra el tiempo. Recolectar 03 puntos iguales de 01 ml y el tiempo de recolección de cada uno de ellos.
El volumen de crudo obtenido en cada punto de 01 ml será utilizado para el cálculo del K_{oi} .
 - 3.5.3. El reportado será el correspondiente a la media aritmética.
La presión de flujo debe ser igual durante todas las veces que se tome muestra para realizar el cálculo de: K_{oi} , K_{od} y K_{of} .
- 3.6 Determinar el porcentaje de petróleo recuperado (PR_c) antes del daño, para ello:
 - 3.6.1 Saturar el tapón con crudo.
 - 3.6.2 Cerrar la llave de inyección, manteniendo las condiciones de trabajo (presión de sobrecarga, temperatura y presión de flujo).
 - 3.6.3 Abrir la válvula de producción y permitir el flujo del crudo por acción de la presión de trabajo hasta la presión de abandono, se debe registrar el tiempo asociado al de alta de presión.
 - 3.6.4 Esta fase simula la producción del pozo antes del daño y, a las condiciones de presión y temperatura de yacimiento.
 - 3.6.5 Calcular el inicial.

La reacción, producto de la ecuación 1, tiene una entalpia de 75 Kcal/mol, la temperatura de reacción se encuentra entre 200 y 208 °F, genera 64 litros de nitrógeno (N_2), 1,6 litros de espuma y 0,96 litros de salmuera por cada litro de reactantes. En pruebas de laboratorio realizadas para evaluar la interacción roca-fluido, entre el sistema de estimulación, la formación y el crudo, se puso en contacto la formulación convencional de nitrato de sodio, cloruro de amonio y surfactante iónico molar respectivamente con una muestra de núcleo (tapón) cuyas características iniciales se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Características de la muestra de núcleo artificial tipo berea

Porosidad (%)	Permeabilidad (mD)	Permeabilidad efectiva al Crudo - K_{oi} (mD)
32,04	1881,00	8,60

La permeabilidad efectiva al petróleo se determinó con una muestra de crudo Boscán de 10,4 API y 98,95 cp a 170 °F (temperatura operacional) (American Petroleum Institute (API), may 1998; 39 third edition). Posteriormente la muestra de núcleo fue saturada con crudo y n-alcano (heptano) para ocasionar la precipitación de los asfaltenos en el espacio poroso, luego se procedió a evaporar el heptano y pesar el tapón para cuantificar el peso del daño ocasionado, dichos resultados se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Peso de la muestra de núcleo

Peso de la muestra limpia y seca (gr)	Peso de la muestra dañada (gr)	Peso del precipitado (gr)
98,91	110,1	11,19

Posteriormente se realizó la medición nuevamente de la permeabilidad efectiva al petróleo determinándose una disminución de 8,6 a 7,9 mD. Dicha reducción representa un daño del 8% en el medio poroso. Luego se inyectaron nitrato de sodio, cloruro de amonio y cloruro de surfactante (9,6 y 1 M), para evaluar la interacción de la reacción con la matriz dañada obteniéndose un incremento de la permeabilidad efectiva al petróleo de 7,9 a 71,06 mD, siendo esta aún mayor que la que tenía originalmente el tapón; estos resultados muestran como la combinación de las propiedades de: dispersión de asfaltenos, arrastre del nitrógeno, activación de surfactantes naturales y efecto solvente resultantes de la reacción son capaces de estimular la formación, remover el daño y mejorar la capacidad del crudo de fluir a través del medio poroso (relación roca-fluido). También fue posible validar la disminución temporal de viscosidad asociada a la interacción fluido-fluido entre el sistema de reacción y el crudo, en este caso la viscosidad (según la norma ASTM D-2196) a condiciones de fondo (170 °F) disminuyó de 95,98 a 42,48 cp. Por su parte el análisis *SARA* mostró un incremento en el contenido de asfaltenos en el efluente obtenido tras la aplicación del **WSTCS** de 15,01%, siendo el original 14,29% mostrando los precipitados orgánicos fueron extraídos del tapón junto con la salmuera y el crudo resultante.

RESULTADOS

Durante todo el proceso se realizaron pruebas de producción de petróleo, en la tabla 3 se muestran los resultados obtenidos en cada etapa. La figura 8 presenta los resultados de las pruebas de producción.

Tabla 3. Resultados de las pruebas de producción

Pruebas de Producción	Volumen producido (ml)	Tiempo (seg)	Presión de Flujo (psi)	Porcentaje de recuperación (%)
No.1: Condiciones Iniciales	1,4	357	700	0
No. 2A: En presencia de daño (precipitación de orgánicos)	0	600	700	0
No.2B: En presencia de daño (precipitación de orgánicos)	1	536	1050	13,45
No. 3: Post inyección de WSTCS	2,6	102,9	700	34,99

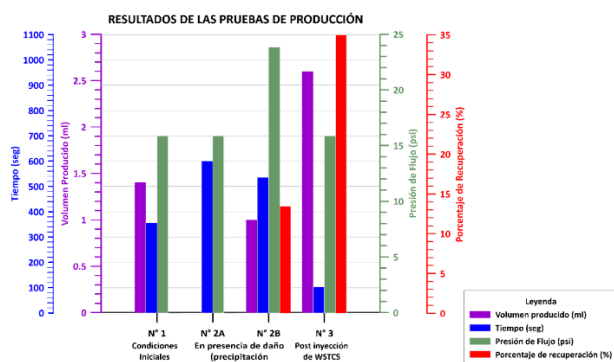


Figura 8. Resultados de las pruebas de producción

Inicialmente se llevó la muestra a condiciones operacionales y se permitió la producción hasta la presión de abandono, la misma fue de 1,4 ml, Luego de generar el daño en la formación la producción a esas condiciones fue 0 ml y posterior a la inyección del **WSTCS** se obtuvo una producción de 2,6 ml representando esto un incremento no solo de productividad a condiciones de daño sino también por encima de la producción original de la muestra.

$$V_{total} = V_{WSTCS} + V_{p.WSTCS} + V_{RS} \quad (2)$$

De acuerdo a los volúmenes obtenidos en la prueba, se procede a calcular el factor de recobro del crudo aplicando el **WSTCS**:

$$\%PRC_{WSTCS} = 100 \frac{2,6 \text{ ml}}{18,62 \text{ ml}} = 34,99\%$$

donde:

$$\%PRC_{WSTCS} = \text{Porcentaje de Petróleo recuperado}$$

por el efecto del **WSTCS**.

$$V_{total} = \text{Volumen de Petróleo original en el tapón.}$$

$$V_{WSTCS} = \text{Volumen de Petróleo producido por el efecto del } \mathbf{WSTCS}.$$

CONCLUSIONES

Al analizar los resultados de la prueba de retorno de permeabilidad de la muestra artificial no consolidada y denominada No. 1-NO-19 con la utilización de un crudo de Campo Boscán y un agua de formación simulada, se observó que la permeabilidad al petróleo Inicial (K_{oi}) fue de 8,60 mD, luego se simuló un proceso de daño obteniéndose una permeabilidad dañada de 7,93 mD con un valor de daño de 8 % (roca dañada) y un retorno de permeabilidad de 92 %; ya por último se midieron dos permeabilidades finales (K_{OF1} y K_{OF2}) bajo condiciones indicadas en el protocolo de análisis diseñado. La permeabilidad al petróleo final K_{of1} y K_{of2} (después de inyectársele el fluido compuesto por un sistema de estimulación) fueron de 29,33 mD con un valor de daño de 270 % (roca estimulada) y un retorno de permeabilidad de 370 %, y de 71,96 mD con un retorno de permeabilidad de 826 % con un valor de daño de 726 (roca estimulada).

Este comportamiento se obtuvo producto de:

1. El fluido de estimulación inyectado afectó significativamente el comportamiento de la movilidad del crudo, ya que en la práctica se observó un incremento significativo en el flujo de crudo después de la inyección del fluido **WSTCS**.
2. El tratamiento permitió remover el contenido de orgánicos precipitados en la formación para generar el daño; esto se observa en el porcentaje de resinas y asfaltenos en los efluentes analizados después de la inyección de tratamiento que se incrementaron de 22,49 a 25,2 % y 14,29 a 15,01 % respectivamente.
3. La remoción de daño también se evidenció en la prueba de producción donde inicialmente no se tenía ningún tipo de flujo a condiciones iniciales y luego del tratamiento se pudo recuperar 34,99 % de crudo, ver figura 8.
4. Se observó que la saturación de agua irreducible fue de: 28,03 %, este valor se presume que fue debido a un bajo porcentaje o ausencia de las arcillas: illita y la mezcla illita / esmectita; que tienen como característica aumentar la saturación de agua debido a que adsorben el agua en la superficie, mientras que la esmectita absorbe el agua entre sus planos, por lo tanto tales arcillas no pudieron contribuir a que la muestra retuviese un gran porcentaje de agua en el momento de la restauración de la misma.

REFERENCIAS

- American Petroleum Institute (API). (2019). *API-RP-42 Recommended Practice for Laboratory Evaluation of Surface Active Agents for Well Stimulation*. American Petroleum Institute.
- American Petroleum Institute (API). (may 1998; 39 third edition). *API 39 - Recommended Practices on Measuring The Viscous Properties of a cross- linked water -based fracturing fluid*. Recommended Practices.
- Apergis, N., Hayat, T., & Saeed, T. (Nov. 2019). Fracking and infant mortality: fresh evidence from Oklahoma. *Environmental Science and Pollution Research (ESPR)*, 26(31), 32360–32367. doi:10.1007/s11356-019-06478-z
- Aramco Saudi. (s.f.). *USA Patente n° US2014290951A1, US2014090839A1*.
- Ashori, S., Sharifi, M., Masoumi, M., & Salehi, M. M. (2016). The relationship between SARA fractions and crude oil stability. *Egyptian Journal of Petroleum*.
- Branco, M., Mansoori, G., De Almeida, L., Park, S., & Manafi, H. (2001). Asphaltene flocculation and collapse from petroleum fluids. 32. 217– 230. *Journal of Petroleum Science and Engineering*.
- Castillo, M. (2022). *USA Patente n° 12355*.
- De Pater, C. J., Cleary, M. P., Quinann, T. S., Barr, D. T., Jonhson, D. E., & Weijers, L. (November 1994 - SPE Paper N°. 24994). Experimental verification dimensional analysis for hydraulic fracturing. *SPE Production and Facilities*, 9, 230– 238. doi:10.2118/24994-PA
- Duque Tobón, D. S., & Carrero Mantilla, J. I. (2008). Una implementación abierta y generalizada del modelo predictivo de Soave-Redlich-Kwong para el cálculo de la constante de la ley de Henry. *Ingeniería y Competitividad*, 10(2), 9-28. doi:10.25100/iyc.v10i2.2471
- Goodman, P., Galatioto, F., Thorpe, N., Namdeo, A., Davies, R., & Bird, R. (April – May 2016). Investigating the traffic-related environmental impacts Of hydraulic-fracturing (fracking) operations. *Environment International*, 89-90, 248-260. doi:https://doi.org/10.1016/j.envint.2016.02.002
- Hanson, M. E., Shaffer, R. J., & Anderson, G. D. (Agust 1981 - SPE Paper N° 8942). Effects of Various Parameters on Hydraulic Fracturing Geometry. *Society of Petroleum Engineers Journal*, 21(04), 435–443. doi:10.2118/8942-PA
- Hitaj, C., Boslett, A., & Weber, J. (November 2020). Fracking, farming, and water. *Energy Policy*, 146. doi:https://doi.org/10.1016/j.enpol.2020.111799
- Howell, E., Li, N., Akin, H., Scheufele, D., Xenos, M., & Brossard, D. (July 2017). How do U.S. state residents form opinions about ‘fracking’ in social contexts? A multilevel analysis”. Vol. 106 (2017). *Energy Policy*, 107. doi:https://doi.org/10.1016/j.enpol.2017.04.003
- Instituto Americano de Petroleo. (1977). API-RP 42 _Pruebas de laboratorio surfactantes para estimulacion de pozos. Washington DC: Departamento de Produccion.
- Jaspal, R., Nerlich, B., & Lemanczyk, S. (November 2014). *Fracking in the Polish press: Geopolitics and national identity* (Vol. 74). Energy Policy. doi:10.1016/j.enpol.2014.09.007
- Lin He, Feng Lin, Xingang Li, Hong Sui, & Zhenghe Xua. (2015). Interfacial sciences in unconventional petroleum production: From fundamentals to applications . Chemical Society Review.
- López, A., Molero, J., Herraiz, J., Villora, G., & Bódalo, A. (1981). *Simulación de un reactor-cambiador PARTE II*. Murcia: Anales de la Universidad de Murcia.
- Olive, A., & Valentine, K. (May 2018). Is anyone out there? Exploring Saskatchewan's civil society involvement in hydraulic fracturing. *Energy Research and Social Science*, 39, 192-197. doi:10.1016/j.erss.2017.11.014
- PETROBRAS. (1992, 1993, 1997). *USA Patente n° US5183581, US55639313, US5891262*.

- Salgado, G., & Navarrete, J. R. (2006). El concepto de equivalente y su aplicación en cálculos estequiométricos. *Anales de Química*, 102(03), 55-58. doi:10.22201/fq.18708404e.2007.3.65952
- Sara M, Hashmi, Kathy X, Zhong, & Abbas Firoozabadi. (2012). Acid-base chemistry enables reversible colloid-to-solution transition of asphaltenes in non-polar systems. *Soft Matter*.
- Sarkar, D., Arrington, S., Powell, R., Robb, I., & Todd, B. (13 de 09 de 2007). *Patente n° EP2436871A2*.
- Shell Oil Company. (1979). *USA Patente n° US4410041, US4178993, US4219083*.
- Suzuki, T., Itoh, M., Takegami, Y., & Watanabe, Y. (1982). Chemical structure of tar-sand bitumens by ¹³C and ¹H n.m.r. spectroscopic methods. *Fuel*, 61(5), 402-410. doi:0016-2361(82)90062-X
- Teufel, L. W., & Clark, J. A. (February 1984 - SPE Paper No. 9878). Hydraulic Fracture Propagation in Layered Rock: Experimental Studies of Fracture Containment. *Society of Petroleum Engineers Journal*, 24(01), 19-32. doi:10.2118/9878-PA
- U.S. Energy Information Administration. (2020). *Natural gas explained, Where our natural gas comes from Independent Statistics / Analysis*.
- Verdier, S. C. (2006). Experimental Study and Modelling of Asphaltene Precipitation Caused by Gas Injection. Kgs. Lyngby: Technical University of Denmark.
- Wilson, M. P., Worral, F., Davies, R. J., & Almond, S. (June 2018). Fracking: How far from faults? *Geomechanics and Geophysics for Geo-Energy and Geo-Resources*, 4(2), 193-199. doi:10.1007/s40948-018-0081-y
- Wylie, S. (2018). Fractivism Corporate Bodies and Chemical Bonds. *Duke University Press*.
- Zoback, M. D. (2007). *Reservoir Geomechanics*. Cambridge, United Kingdom: Cambridge University Press.