

**EVALUACIÓN DEL RETRASO DE UN TRAZADOR
PARTICIONABLE POR MEDIO DE PLANILLAS DE CÁLCULO
PARA DETERMINAR LA SATURACIÓN RESIDUAL DE
PETRÓLEO MEDIANTE EL MÉTODO DE ENSAYO DE TRAZADOR
QUÍMICO EN POZO ÚNICO**

por

Jorge Adrian de los Rios

Proyecto Integrador Profesional (PIP)
presentado en cumplimiento de los requisitos
para optar al título de grado de
INGENIERO EN PETRÓLEO

Director: Mg. Ing. Sergio ABRIGO

Co-Director: Mg. Ing. Carlos SOMARUGA

Director Externo: PhD. Ing. Gonzalo GALLO



Universidad Nacional del Comahue

Facultad de Ingeniería

Neuquén – Argentina

Año 2024

*...” Querido Watson, yo no diría que lo resolví de manera brillante,
lo que hice fue seguir un razonamiento analizando todas las pistas.
Observar y razonar son dos constantes en mi vida que no puedo dejar”.*

Las Memorias de Sherlock Holmes - Sir Arthur Conan Doyle

CONTENIDO

RESUMEN	iv
ABSTRACT	v
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Objetivos	2
2. MARCO TEÓRICO.....	3
2.1 Trazadores	3
2.1.1 Conceptos generales.....	3
2.1.2 Clasificación y características de los trazadores	4
2.1.3 Mecanismo de transporte de los trazadores	6
2.1.4 Importancia de los trazadores en la producción de hidrocarburos	8
2.2 Evaluación de saturaciones de fluido.....	9
2.3 Trazadores químicos particionables	10
2.3.1 Ensayo en pozo único con trazadores químicos particionables.....	11
2.3.2 Coeficiente de partición	13
2.3.3 Técnicas de estimación de la S_{or} a partir de registros de concentración .	15
2.3.4 Caracterización de reservorios no convencionales	16
3. EVALUACIÓN DEL RETRASO EXPERIMENTADO POR EL TRAZADOR PARTICIONABLE EN EL ENSAYO SWCTT A ESCALA DE CAMPO	18
3.1 Diseño de la instalación	18
3.2 Descripción del ensayo	19
4. DETERMINACIÓN MEDIANTE AJUSTE MATEMÁTICO DEL VALOR DEL FACTOR DE RETRASO.....	25
5. EVALUACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	26
6. CONCLUSIONES.....	32
6.1 Conclusiones generales	32
6.2 Conclusiones particulares	32
6.3 Recomendaciones y comentarios	34
7. BIBLIOGRAFÍA	35
8. ANEXOS	38
8.1 ANEXO 1.....	38
8.1.1 Propiedades de las sustancias trazadoras.....	38
8.1.1.1 Formiato de etilo ($HC-(=O)-O-CH_2-CH_3$).....	38

8.1.1.2	Etanol ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$)	38
8.1.1.3	n-Propanol ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$)	39
8.2	ANEXO 2.....	40
8.2.1	Muestreo y mediciones.....	40

RESUMEN

La saturación remanente de petróleo (o saturación residual, considerando la fracción inmóvil), es uno de los parámetros que determina el potencial productivo y el valor económico de un reservorio candidato a producir por recuperación secundaria o terciaria. Existen diferentes métodos de evaluar dicha saturación; de los cuales, la medición in-situ del valor de saturación residual de petróleo (S_{or}) mediante ensayos en pozo único con trazadores químicos – *Single-Well Chemical Tracer Test* – (SWCTT, por sus siglas en inglés), constituye un mejor enfoque para la caracterización, in-situ, de un reservorio y toma de decisiones acerca de su desarrollo y explotación, particularmente cuando se requiere seleccionar métodos de recuperación mejorada de petróleo – *Enhanced Oil Recovery* – (EOR, por sus siglas en inglés).

Este trabajo se enfoca en evaluar el retraso que experimenta un trazador químico particionable en la fase hidrocarburo líquido respecto a un trazador químico no particionable en dicha fase, en su viaje a través de una roca saturada con agua y petróleo residual (inmóvil); parámetro requerido en los ensayos de pozo único para determinar la saturación residual de petróleo. Los datos utilizados fueron obtenidos a partir de muestreos y mediciones realizadas por el Grupo de Medios Porosos de la Universidad Nacional del Comahue (GMP-UNCo) como resultado de la realización de un ensayo en pozo único con trazadores químicos a escala de campo. La evaluación se llevó a cabo empleando planillas de cálculo, analizando e interpretando la concentración química de trazadores en función de los volúmenes acumulados producidos; y a partir del estudio de los mecanismos de transporte de los trazadores en el medio poroso y de los modelos matemáticos que se podrían ajustar a los registros provenientes del ensayo a escala de campo, se determinó el valor del factor de retraso.

Palabras Clave

Trazador Particionable, Trazador No Particionable, Saturación Residual de Petróleo (S_{or}), Factor de Retraso, SWCTT, Planillas de Cálculo, Recuperación Mejorada de Petróleo (EOR).

ABSTRACT

The remaining oil saturation (or residual saturation, considering the immobile fraction), is one of the parameters that determine the productive potential and economic value of a reservoir candidate to produce by secondary or tertiary recovery. There are different methods to evaluate such saturation; of which, the in-situ measurement of residual oil saturation (S_{or}) value by Single-Well Chemical Tracer Tests (SWCTT), provides a better approach for the in-situ characterization of a reservoir and decision making about its development and exploitation, particularly when enhanced oil recovery (EOR) methods need to be selected.

This work focuses on evaluating the delay experienced by a partitioning chemical tracer in the liquid hydrocarbon phase relative to a non-partitioning chemical tracer in that phase, in its travel through a rock saturated with water and residual (immobile) oil; parameter required in single-well tests to determine the residual oil saturation. The data used were obtained from sampling and measurements carried out by the Porous Media Group of the Universidad Nacional del Comahue (GMP-UNCo) as a result of a single-well test with chemical tracers at field scale. The evaluation was carried out using spreadsheets, analyzing and interpreting the chemical concentration of tracers as a function of the accumulated volumes produced; and by means of mathematical adjustment calculations, the value of the delay factor was determined.

Keywords

Partitioning Tracer, Non-partitioning Tracer, Residual Oil Saturation (S_{or}), Delay Factor, SWCTT, Spreadsheets; Enhanced Oil Recovery (EOR).

1. INTRODUCCIÓN

La explotación hidrocarburífera tanto de yacimientos convencionales como de yacimientos no convencionales, requiere permanentemente la realización de estudios de diagnóstico para facilitar la toma de decisiones que permiten maximizar los factores de recobro de los hidrocarburos. Estos estudios se basan en la aplicación de técnicas de distinta naturaleza. Entre éstas, aquellas basadas en la aplicación de trazadores químicos han cobrado un renovado interés en los últimos años.

Durante la recuperación secundaria de petróleo se inyecta agua en pozos inyectores para desplazar el petróleo hacia los pozos productores. La recuperación secundaria termina cuando el corte de agua aumenta hasta un punto en el cual la inyección de agua pasa a ser económicamente no rentable. En este momento el flujo dentro del reservorio está constituido principalmente por agua de inyección. El petróleo que permanece en el reservorio se encuentra en parte, retenido en el volumen barrido (en condiciones de saturación residual) pero también puede encontrarse en grandes volúmenes porales de la roca que no han sido contactados por el agua de inyección. Este barrido incompleto de petróleo es consecuencia de las usualmente desfavorables diferencias de movilidad entre el agua y el petróleo, y de la distribución de las características petrofísicas de los reservorios. Éstas son las causas de los problemas de canalizaciones de agua entre pozos inyectores y productores que dificultan conseguir eficiencia de barrido óptimas (Cobb y Smith, 1997). Los ensayos con trazadores son una herramienta importante para el estudio del movimiento de los fluidos dentro del reservorio, permitiendo identificar dichos problemas y obtener valiosa información de suma utilidad a la hora de llevar a cabo acciones correctivas y obtener una buena caracterización del reservorio. Dentro de esta información se encuentra la posibilidad de evaluar la saturación remanente de petróleo (o saturación residual, considerando la fracción inmóvil) en la zona contactada (Ramírez Sabag, 2020).

La saturación residual de petróleo (S_{or}) representa la cantidad de petróleo que no se logra movilizar tras un barrido con un fluido de desplazamiento; y su determinación en condiciones de reservorio, constituye un requerimiento esencial al momento de seleccionar el fluido con el cual se va a desplazar. El agua es el fluido de desplazamiento más utilizado y se inyecta en variadas condiciones: con diferentes salinidades y temperaturas, y especialmente con aditivos surfactantes y polímeros; esto da lugar a distintos valores de S_{or} de una misma roca reservorio y para el mismo petróleo alojado. Por su parte, los trazadores son sustancias que se adicionan a los fluidos inyectados en el reservorio con el fin de seguir su movimiento a través de las formaciones productoras. De acuerdo con la interacción que tengan con el medio (roca o fluido), los trazadores se pueden clasificar en pasivos o activos. Los trazadores pasivos, llamados también conservativos o no particionables, no experimentan interacción con el medio (rocas o fluidos del reservorio) en el cual se desarrollan, de manera que se comportan

idénticamente al fluido que los transporta. Por otro lado, los trazadores activos (no conservativos o particionables) interactúan con rocas o fluidos del reservorio de manera que su comportamiento difiere al del fluido que los transporta (Ramírez Sabag, 2020).

Los ensayos con trazadores son una herramienta importante para el estudio del movimiento de los fluidos dentro del reservorio; de los cuales existen los que se realizan en un solo pozo y los ensayos entre pozos. Los ensayos en pozo único con trazadores químicos – *Single-Well Chemical Tracer Test* – (SWCTT, por sus siglas en inglés), requieren medir el retraso que experimenta un trazador particionable en la fase hidrocarburo líquido respecto a uno no particionable en dicha fase, en su viaje a través de una roca saturada con agua y petróleo residual (inmóvil). En un ensayo de pozo único, el punto de partida y el de finalización en el recorrido que efectuarán ambas especies trazadoras, debe ser el mismo pozo vinculado al reservorio. Esto exige que, para poder evidenciar el retraso, uno de los trazadores deba generar al otro en el punto de inicio. La manera de hacerlo es inoculando un trazador particionable que a través de una reacción química produzca otro trazador, uno no particionable. Los trazadores que tienen esta particularidad son los trazadores químicos orgánicos de la familia de los ésteres (H. Deans, 1980).

1.1 Objetivos

Evaluar el retraso que experimenta un trazador químico particionable en la fase hidrocarburo líquido respecto a un trazador químico no particionable en dicha fase, en su viaje a través de una roca saturada con agua y petróleo residual (inmóvil) como resultado de la aplicación de la metodología de ensayo *Single-Well Chemical Tracer Test* – (SWCTT, por sus siglas en inglés) a escala de campo.

Analizar e interpretar los registros de concentración química de las especies trazadoras involucradas en el ensayo en función de los volúmenes acumulados producidos; y mediante cálculos por ajuste matemático, cuantificar el valor del factor de retraso.

Estudiar los mecanismos de transporte del trazador y los modelos matemáticos que podrían utilizarse para ajustar los registros provenientes del ensayo a escala de campo para luego realizar el proceso de optimización que permitirá los cálculos por ajuste matemático para la cuantificación del factor de retraso

Exponer a la metodología SWCTT como una propuesta de valor para caracterizar un reservorio in-situ evaluando la saturación residual de petróleo (S_{or})

Demostrar que las planillas de cálculo convencionales, particularmente del programa Microsoft Excel®, pueden ser de gran utilidad para la evaluación, análisis e interpretación de resultados provenientes de ensayos con trazadores para la caracterización in-situ de reservorios.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 Trazadores

2.1.1 Conceptos generales

Para estudiar la distribución o evolución de un fluido dentro de un sistema es habitual el uso de sustancias capaces de emular el comportamiento del fluido bajo estudio y que puedan ser detectadas y cuantificadas con facilidad en diversos puntos de control. Dichas sustancias son denominadas trazadores.

Las primeras técnicas que emplearon sustancias trazadoras se utilizaron para conocer la conexión entre cuerpos de agua superficiales o subterráneos. Aunque existieron numerosos ensayos aislados, en su mayoría en Europa, el mayor desarrollo fue posterior a la Segunda Guerra Mundial, a partir de la mejora de las técnicas de detección y su paulatina actualización tecnológica (Käss, 1992).

En la actualidad los trazadores poseen múltiples aplicaciones en distintos campos, tales como: la hidrología, biología, medicina, ingeniería química, y la industria hidrocarburífera. Se han desarrollado numerosas técnicas usando trazadores para obtener información del recorrido del fluido trazado y/o de ciertas características del medio, a través del cual se transporta (Ramírez Sabag, 2020).

En cuanto a la hidrología, frecuentemente se busca caracterizar el desplazamiento real del agua en ríos, lagos, acuíferos, según trayectorias definidas entre un punto de inyección y uno o varios puntos de detección, por medio de un trazador artificial que se agrega al agua (Käss, 1992). En un principio, se utilizaron colorantes como trazadores acuosos. Luego, con el descubrimiento y advenimiento de la radioactividad cobraron gran popularidad los trazadores radioactivos, entre ellos el Tritio (^3H) como componente de agua tritiada. Cada día se utilizan menos los isótopos radioactivos artificiales debido a restricciones regulatorias.

En el campo de la biología, se busca la aplicación de dispositivos satelitales como trazadores para conocer las rutas migratorias y áreas de alimentación de las especies tanto marinas como terrestres (Crespo, 2017).

En el ámbito de la medicina, particularmente en la medicina nuclear, se utilizan radiotrazadores (radiofármacos) para evaluar las funciones corporales y para diagnosticar enfermedades. Cámaras especialmente diseñadas permiten rastrear la ruta de estos radiotrazadores, siendo la Tomografía Computarizada por Emisión de Fotón Único (TCEFU) y la Tomografía por Emisión de Positrones (TEP) las modalidades más comunes en medicina nuclear (NIBIB, s. f.).

Las aplicaciones más difundidas en ingeniería química buscan caracterizar la distribución de tiempos de residencia de instalaciones tales como reactores químicos, plantas de tratamiento de efluentes, etc. (IAEA, 2008).

Finalmente, otra de las áreas de mayor aplicación de los trazadores y objeto de este Proyecto Integrador Profesional (PIP), es la industria hidrocarburífera. Aquí los trazadores mayormente son utilizados para la caracterización y diagnóstico de los reservorios. La ventaja del uso de trazadores radica en que éstos son capaces de proveer de manera directa una medida de la distribución espacial y del movimiento de los fluidos en el reservorio, permitiendo identificar problemas de canalizaciones de agua entre pozos inyectoros y productores que dificultan conseguir eficiencia de barrido aceptables, esto como consecuencia de las usualmente desfavorables diferencias de movilidad entre el agua y el petróleo, y de las características petrofísicas de los reservorios (Zemel, 1995). En particular, en esta tesis de grado interesan las aplicaciones que permiten evaluar la saturación residual de petróleo (S_{or}), esto es la cantidad de petróleo que no se logra movilizar tras un barrido con un fluido de desplazamiento en la zona contactada.

2.1.2 Clasificación y características de los trazadores

Existen diferentes modos de clasificación de los trazadores. En este trabajo se adoptará el criterio de clasificación propio de la hidrogeología y de la industria hidrocarburífera (Käss, 1992; Zemel, 1995):

I. Según su origen:

- Naturales: preexisten en el medio, es decir, se encuentran desde antes de la intervención humana.
- Artificiales: no preexisten en el medio, son adicionados por un individuo para la realización de ensayos.

II. Según su interacción con el medio:

- Pasivos (Conservativos): No experimentan interacción con el medio (fluidos y/o roca) en el cual son transportados, de manera que se comportan prácticamente igual al fluido que los transporta.
- Activos (No Conservativos): Experimentan interacción con el medio (fluidos y/o roca) en el cual son transportados, por consiguiente, su comportamiento difiere al del fluido que los transporta. Dentro de esta categoría se incluyen los trazadores particionables, los cuales son solubles en los fluidos inmiscibles del medio lo que les permite distribuirse en ambas fases en una proporción determinada.

III. Según su forma de análisis:

- Isotópicos: son trazadores estables (isótopos estables no radioactivos) que se miden por espectrometría de masas. Los métodos más difundidos se basan

en el control de la evolución de las relaciones isotópicas tales como $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $^2\text{H}/^1\text{H}$, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$, $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$, entre otras.

- Radioactivos: son trazadores isotópicos tanto naturales como artificiales, emisores de radiación nuclear (beta, gamma). Por ejemplo: agua tritiada (HTO), alcoholes tritiados o marcados con ^{14}C ; tiocianatos marcados con ^{35}S o ^{14}C ; haluros marcados con ^{36}Cl , ^{125}I o ^{131}I ; complejos EDTA y (CN)₆ con ^{56}Co , ^{57}Co , ^{58}Co , ^{60}Co , y otros. La radiación se mide mediante equipos específicos tales como contadores de centelleo, Geiger-Muller, contadores proporcionales, y otros.
- Químicos: son especies trazadoras no isotópicas y no radioactivas. Entre ellos se mencionan los colorantes (Fluoresceína, Uranina, Rodamina B y WT, Tinopal, CBS y otras), iónicos (haluros, nitratos y tiocianatos), orgánicos (alcoholes, ésteres, ácidos benzoicos fluorados), gaseosos (perfluorocarbonos (PFC)), y otros (Galdiga & Greibrokk, 1998).

El sistema por estudiar puede ser muy diverso, por ello deben seleccionarse trazadores adecuados al fin que se persigue. Existen trazadores que sufren hidrólisis, permitiendo determinar la saturación de fluidos en el reservorio. Otros se degradan térmicamente, por lo que permiten medir la temperatura del reservorio lejos del pozo. Los trazadores que sufren degradación bacteriana permiten medir la actividad microbiológica de un reservorio; así como también los trazadores adsorbidos en la roca, reversible o irreversiblemente, permiten medir la capacidad de intercambio iónico de la formación rocosa.

Claramente no cualquier especie química o isótopo estable/radioactivo puede ser un trazador. Cada uso exige el cumplimiento de requisitos particulares. No obstante, es posible señalar algunas condiciones generales que pueden llegar a condicionar la selección (Serres-Piole et al., 2012):

- Debe detectarse y medirse fácilmente en concentraciones adecuadas.
- Debe ser de fácil adquisición, de bajo costo y de manipulación segura.
- Debe tener alta eficiencia de marcado, o equivalentemente, bajos límites de detección para usar cantidades razonables.
- Su comportamiento debe ser predecible. Esto se aplica para el caso de trazadores que se consuman en una dada reacción química con el transcurso del tiempo. En este caso debe conocerse su cinética de reacción.
- No debe existir previamente en el sistema o, de existir, el sistema no la debe contener en cantidades apreciables y debe conocerse la historia de su concentración.
- No debe impactar negativamente en el medio ambiente ni afectar seres vivos.

En la práctica no existe ningún trazador que reúna totalmente las condiciones previamente mencionadas. Para garantizar el éxito de un ensayo es imprescindible

definir la aplicación y seleccionar cuidadosamente las especies trazadoras más adecuadas (Serres-Piole et al., 2012; Zemel, 1995).

2.1.3 Mecanismo de transporte de los trazadores

Los mecanismos de transporte tienen lugar en aquellos procesos conocidos como procesos de transferencia, en los que se establece el movimiento de una propiedad (masa, momento o energía) en una o varias direcciones bajo la acción de una fuerza impulsora (Rodríguez et al., 2017).

El mecanismo de transporte de un trazador es la convección de masa. Este fenómeno es un modo de transferencia de masa, en el que el transporte másico ocurre debido al movimiento global del fluido (Rodríguez et al., 2017). Por lo tanto, cuando el trazador se encuentra presente en una corriente fluida (por ejemplo, agua de inyección) sufre el transporte convectivo.

Sin embargo, en medios porosos el transporte de un trazador se ve afectado y condicionado por distintos mecanismos que actúan simultáneamente, siendo la dispersión hidrodinámica el mecanismo de transporte dominante (Fried, 1975).

La dispersión hidrodinámica consta a su vez de dos mecanismos que ocurren simultáneamente y que son claramente diferenciables, estos son:

- I. Dispersión mecánica
- II. Difusión molecular

A escala poral, ocurren fenómenos que determinan que no todas las moléculas de trazador se muevan de forma uniforme (con la misma velocidad). La dispersión mecánica es producida como consecuencia de las variaciones microscópicas de la velocidad real de las partículas de la sustancia trazadora dentro de cada canal intergranular (garganta poral) del medio poroso, y de un canal a otro. En cada sección de un canal intergranular se establece una variación de las velocidades de las partículas fluidas debida al rozamiento con las superficies sólidas del medio; a que los diferentes canales intergranulares presentan distintos tamaños y rugosidades en sus paredes; y a la tortuosidad, ramificación e interferencia de los canales intergranulares (Fried, 1975).

Por otro lado, la difusión molecular describe la transferencia molecular de la masa trazadora debido a gradientes de concentración. La difusión se produce incluso en ausencia de una corriente fluida; sin embargo, es dependiente del tiempo, solo cesa cuando no hay gradientes de concentración y cobra mayor relevancia dentro de la dispersión hidrodinámica para pequeñas velocidades del flujo (Fried, 1975).

El movimiento difusivo es descrito por la ley de Fick de la difusión (1855), la cual afirma que la razón de difusión de una especie química en el espacio de una solución líquida,

sólida o mezcla gaseosa es proporcional al gradiente de concentración de esa especie en ese lugar (Cengel & Boles, 2007). Por esto, la dispersión del trazador está gobernada por la ley de Fick de la difusión molecular.

En consecuencia, si se inyecta un banco de trazador en un medio poroso, su avance será producto del transporte por convección, pero este avance no será uniforme debido al fenómeno de dispersión hidrodinámica, esto es, por la difusión molecular y la no homogeneidad de velocidades microscópicas; dependiendo también del grado de heterogeneidad que presente la roca.

De esta manera, la dispersión hidrodinámica contribuye a un modelo que explica las variaciones de la convección en el espacio poral y la contribución de la difusión molecular. La Ecuación 2.1 expresa el flujo dispersivo (J) asumiendo el mismo modelo de la ley de Fick, siendo D la constante de proporcionalidad denominada coeficiente de difusión, y $\partial C/\partial x$ el gradiente de concentración del trazador (Fried, 1975).

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{Ecuación 2.1})$$

Considerando el ingreso y salida de los flujos convectivos y dispersivos en un elemento de volumen diferencial, producirán una variación temporal de la masa de trazador en tal elemento.

Contemplando el elemento de espesor diferencial pequeño y un intervalo de tiempo corto, de manera que los cocientes de incrementos finitos se puedan convertir en derivadas, resulta la Ecuación 2.2, ecuación diferencial en derivadas parciales que describe el fenómeno de la difusión (Fried, 1975).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (\text{Ecuación 2.2})$$

La solución de la ecuación diferencial en derivadas parciales considerando la difusión unidimensional de una masa (m) de trazador, distribuida inicialmente en un plano situado en el origen de un medio poroso de extensión infinita, da como resultado las concentraciones de trazador a lo largo del medio y su evolución en el tiempo.

$$C(x, t) = \frac{m}{\sqrt{4\pi D.t}} e^{\left(\frac{-x^2}{4D.t}\right)} \quad (\text{Ecuación 2.3})$$

Para la resolución de la ecuación diferencial se deberá a priori especificar la metodología empleada para inyectar el trazador; indicando: lugar de inoculación, forma y duración (Somaruga & Crapiste, 1999).

Al inocular una solución trazadora, el banco de trazador avanzará por convección de manera que su centro de masa se desplazará a lo largo del medio poroso. Simultáneamente, desde el centro de masa, las moléculas experimentarán el fenómeno de difusión, por el cual algunas de ellas harán saltos difusivos hacia atrás y otras hacia

delante, en acuerdo con la ley de Fick. De esto, resultarán perfiles de concentración de trazador dados por la ecuación 2.3.

Este trabajo expone una metodología para dar solución a esta clase de ecuaciones no lineales cuyo comportamiento se asemeja a la distribución gaussiana (distribución normal) y así, cumplir con los objetivos planteados del proyecto.

2.1.4 Importancia de los trazadores en la producción de hidrocarburos

La explotación hidrocarburífera tanto de yacimientos convencionales como de yacimientos no convencionales, requiere una permanente realización de estudios de diagnóstico para facilitar la toma de decisiones que permiten maximizar los factores de recobro de los hidrocarburos. Estos estudios se basan en la aplicación de técnicas de distinta naturaleza. Entre estas, aquellas basadas en la aplicación de trazadores han cobrado un renovado interés en los últimos años.

En yacimientos convencionales, durante la recuperación secundaria de petróleo se inyecta agua en pozos inyectoras para desplazar el petróleo hacia los pozos productores. La recuperación secundaria termina cuando el corte de agua aumenta hasta un punto en el cual la inyección de agua pasa a ser económicamente no rentable; en este momento el flujo dentro del reservorio está constituido principalmente por agua de inyección. El petróleo que permanece en el reservorio se encuentra en parte, retenido en el volumen barrido (en condiciones de saturación residual) pero también puede encontrarse en grandes volúmenes porales de la roca que no han sido contactados por el agua de inyección. Este barrido incompleto de petróleo es consecuencia de las usualmente desfavorables diferencias de movilidad entre el agua y el petróleo y de las características petrofísicas de los reservorios. Estas son las causas de los problemas de canalizaciones de agua entre pozos inyectoras y productores que dificultan conseguir eficiencia de barrido aceptables (Cobb & Smith, 1997; Ramírez Sabag, 2020).

En la explotación de yacimientos no convencionales, la fracturación hidráulica permite aumentar la productividad de los pozos. El conocimiento del volumen de fractura o volumen de roca estimulado – *Stimulated Rock Volume* – (SRV, por sus siglas en inglés) es esencial para determinar la eficacia del tratamiento de estimulación. Sin embargo, el diagnóstico del SRV es dificultoso debido a la complejidad de las propiedades de la roca y del proceso de fracturación. Así mismo, la determinación de la eficiencia en la devolución de fluido de fractura (*flowback*) y productividad de etapas de pozos multifracturados hidráulicamente también es de evaluación compleja (Rojas, 2018).

Los métodos tradicionales de evaluación de reservorios, principalmente los análisis sobre testigos de coronas dan información localizada de sus parámetros debido a que resultan de mediciones realizadas en la pared del pozo. Los estudios geológicos

permiten muchas veces extrapolar la información a otras regiones alejadas. Sin embargo, es inevitable un margen de incertidumbre que cobra mayor importancia en la medida que el reservorio sea más heterogéneo.

2.2 Evaluación de saturaciones de fluido

La determinación de saturaciones de fluidos mediante la evaluación de trazadores particionables constituye el eje de estudio de esta tesis de grado; en particular la determinación de las denominadas saturaciones residuales (o irreductibles). Estas son específicas de los procesos de barrido de un fluido por otro, dentro de un medio poroso.

La saturación remanente de petróleo y la saturación residual de petróleo han sido ampliamente revisadas en la literatura con un consenso razonable sobre sus definiciones (Al-Harbi et al., 2011). La saturación remanente de petróleo – *Remaining Oil Saturation* – (ROS, por sus siglas en inglés) es la saturación total de petróleo, en un momento dado en el tiempo y en el espacio, de un yacimiento en el cual se está realizando un desplazamiento del petróleo por agua. Mientras que una parte de este petróleo se encuentra en una fase móvil y su recuperación depende del tiempo, la otra fracción se encuentra en una fase inmóvil; esta es la saturación residual de petróleo (S_{or}), y su recuperación requiere de métodos de recuperación mejorada (EOR). Conceptualmente, el valor de ROS puede ser tan bajo como el de S_{or} , pero normalmente es mayor (Al-Harbi et al., 2011).

La saturación es la propiedad índice de la distribución de los fluidos dentro de la roca. Representa la fracción del volumen poral ocupado por cada uno de los fluidos presentes (Ahmed, 2001). Cuando el espacio poral de una roca se encuentra ocupado por más de una fase fluida, puede darse el caso que todas las fases fluyan o que alguna fluya y otras no. La capacidad de fluir de cada fase depende de factores como la humectabilidad y la presión capilar, ambas propiedades de la roca definidas por el hecho de la existencia simultánea de dos o más fases en el medio poroso (Paris de Ferrer, 2010).

Está ampliamente documentada la complejidad que implica remover totalmente un fluido que satura a un medio poroso mediante su desplazamiento con otro fluido inmiscible. Los fenómenos de entrapamiento a escala poral potenciados por fenómenos capilares conducen a una saturación no nula de la fase desplazada, luego de un barrido con una fase que provoque el desplazamiento (Crotti, 2012).

Los umbrales de saturación definen los puntos extremos de las curvas de permeabilidad relativa. Los puntos extremos de saturación de fluidos presentes en los reservorios se emplean para la evaluación de reservas y como parámetro para correlacionar otras propiedades. Estos puntos son: la saturación de agua irreductible (S_{wirr}), saturación residual de petróleo (S_{or}), saturación residual de gas (S_{gr}) y saturación de gas crítica (S_{gc})

(Crotti, 2012; Crotti & Cobeñas, 2000). Entre ellos es de interés en este trabajo la evaluación de la saturación residual de petróleo.

Existen varios métodos para medir la saturación residual de petróleo; de estos, los ensayos en laboratorio a partir del análisis de muestras de roca tomadas del reservorio (testigos de coronas y/o testigos rotados (*plugs*)) son los más precisos y confiables para la determinación de la S_{or} . Para ello debe inyectarse una cantidad importante de agua equivalente a varios volúmenes porales de la muestra de roca tomada del reservorio y recolectar el petróleo recuperado (Ahmed, 2001).

Si bien el análisis directo de las muestras de roca proporciona resultados precisos y puede utilizarse para estudiar en detalle las propiedades de la formación, el método de ensayo es invasivo y resulta costoso; además, las condiciones del ensayo en laboratorio difícilmente reproduzcan las del reservorio. Por esto, las determinaciones en reservorios (a escala de campo) muestran una mayor representatividad (Paris de Ferrer, 2010).

2.3 Trazadores químicos particionables

Como se mencionó previamente, según la clasificación basada en la interacción con el medio (Käss, 1992; Zemel, 1995), los trazadores particionables se incluyen dentro de la categoría de trazadores activos (no conservativos), y son especies químicas conforme a su forma de análisis. Por consiguiente, el comportamiento de estos trazadores difiere al del fluido que los transporta. Son solubles en los fluidos inmiscibles del medio lo que les permite distribuirse en ambas fases en una proporción determinada.

En las condiciones de agua circulando por la garganta poral y con una saturación residual de petróleo (inmóvil), al inyectar trazadores químicos, el tiempo que demorarán en transitar por el medio poroso dependerá de la característica de estos. Un trazador químico particionable al ser un trazador activo (no conservativo) experimenta partición en ambas fases inmiscibles. Mientras que una especie trazadora química no particionable (pasiva) viajará solamente por el fluido que lo transporta (fase desplazante) y no formará parte de la fase hidrocarburo líquido (fase inmóvil) (Ramírez Sabag, 2020).

Los trazadores químicos activos particionarán hasta que se alcancen sus concentraciones de equilibrio, con un tiempo de contacto suficiente entre el trazador y las fases inmiscibles. Este fenómeno puede aprovecharse para determinar la saturación residual de petróleo (Somaruga et al., 2017).

2.3.1 Ensayo en pozo único con trazadores químicos particionables

Existen los ensayos con trazadores que se realizan en un solo pozo, y los ensayos entre pozos.

El ensayo de inyección de trazadores químicos en la modalidad entre pozos – *Inter-Well Chemical Tracer Test* – (IWCTT, por sus siglas en inglés) permite confirmar la comunicación hidráulica entre pozos inyectores y productores del esquema de inyección, evaluando la cantidad porcentual de agua inyectada que se dirige a cada pozo productor y el volumen poral contactado durante el periodo de control. Este ensayo permite identificar canales de alta permeabilidad dentro del esquema de inyección, los cuales permiten la recirculación de agua de inyección y por lo tanto ocasionan una pobre eficiencia de barrido del proceso de recuperación secundaria (Tang, 1992).

Los ensayos en pozo único con trazadores químicos – *Single-Well Chemical Tracer Test* – (SWCTT, por sus siglas en inglés), objeto de estudio de este trabajo, tienen como objetivo estimar la saturación residual de petróleo (S_{or}) o la saturación de agua irreductible (S_{wirr}). La primera resulta esencial para pronosticar la producción de petróleo por recuperación terciaria (o mejorada). La segunda permite cuantificar el petróleo original in-situ (POIS) – *Original Oil In Place* – (OOIP, de sus siglas en inglés), esto es la totalidad del recurso. En cualquiera de los dos casos se debe estudiar una zona alrededor de un pozo que deberá definirse en cuanto a sus dimensiones (espesor y penetración dentro del reservorio). Esta zona previamente aislada del resto del pozo deberá ser contactada por el trazador particionable (Ahmed, 2001; H. Deans, 1980).

Los SWCTT aplicados sobre un pozo en etapa de recuperación terciaria que tienen como objetivo estimar la saturación residual de petróleo (S_{or}), requieren medir el retraso que experimenta un trazador químico particionable en la fase hidrocarburo líquido respecto a uno no particionable en dicha fase, en su viaje a través de una roca saturada con agua y petróleo residual (inmóvil). Para evidenciar este retraso, es necesario que ambos trazadores inicien su recorrido desde el mismo punto de partida.

En un ensayo de pozo único, el punto de partida y el de finalización debe ser el mismo pozo vinculado al reservorio. Esto exige que uno de los trazadores deba generar al otro en el punto de inicio. La manera de hacerlo es inyectando un trazador particionable que a través de una reacción química produzca otro trazador, uno no particionable. Los trazadores que tienen esta particularidad son los trazadores químicos orgánicos de la familia de los ésteres (H. Deans, 1980; Ramírez Sabag, 2020).

El procedimiento para producir un trazador in-situ se basa en la reacción química de hidrólisis de un éster. El método SWCTT consta de cuatro etapas o períodos (H. A. Deans, 1978):

- I. *Etapa de consolidación de la saturación residual de petróleo:* Se inyecta una cantidad significativa de agua de recuperación secundaria o terciaria tal que se garantice un valor de saturación de petróleo residual propio del tratamiento.
- II. *Etapa de inyección:* Se inyecta en el pozo el trazador activo y un trazador de balance de masa. Comúnmente estos son un éster alquilo y un alcohol respectivamente. Posteriormente, se inyecta un volumen de desplazamiento compuesto por la misma agua de la primera etapa para llevar al éster hacia el interior del reservorio, lejos del pozo. El trazador de balance de masa es comúnmente un alcohol no soluble en la fase oleosa (petróleo residual), y se utiliza para diferenciar el agua de formación con la inyectada durante esta etapa.
- III. *Etapa de cierre:* Período de remojo. Comienza una vez finalizada la etapa de inyección. En este período se produce la reacción de hidrólisis del éster, y se forma un nuevo trazador de característica pasiva (alcohol) junto con un ácido orgánico. Al final del período de cierre, los dos trazadores se encuentran juntos a una distancia prudente del pozo y listos para ser producidos y monitoreados en superficie.
- IV. *Etapa de producción:* El trazador activo (éster) interacciona con la fase oleosa, y es más soluble en esta fase que en agua. Esta preferencia se expresa a través del coeficiente de partición (k) entre las fases mencionadas, el cual siempre es medido en el equilibrio de fases y en condiciones de reservorio. La Ecuación 2.4 expresa el coeficiente de partición en función de la relación entre las concentraciones del trazador activo en la fase inmóvil (petróleo) y en la fase móvil (agua).

$$k = \frac{\text{concentración de éster en petróleo}}{\text{concentración de éster en agua}} \quad (\text{Ecuación 2.4})$$

A causa de la capacidad de partición del trazador activo entre las fases, y a que el alcohol producto de la reacción presenta un coeficiente de partición nulo frente al petróleo, cada uno de los trazadores (activo y pasivo) presenta una velocidad de producción distinta, por consiguiente, resultará un factor de retraso (β) característico entre ambas especies.

El factor de retraso relaciona el número de moléculas del trazador particionable en cada fase, con los tiempos de residencia, y el tiempo promedio que las moléculas se encuentran en la fase inmóvil con respecto a la fase móvil. La Ecuación 2.5 expresa la relación mencionada, donde N_p es el número de moléculas del trazador particionable, t_p es el tiempo de residencia del trazador particionable, C_p la concentración del trazador particionable y V_p el volumen producido del trazador particionable en las fases correspondientes.

$$\beta = \left(\frac{N_p^{\text{petróleo}}}{N_p^{\text{agua}}} \right) = \left(\frac{t_p^{\text{petróleo}}}{t_p^{\text{agua}}} \right) = \left(\frac{C_p^{\text{petróleo}} V_p^{\text{petróleo}}}{C_p^{\text{agua}} V_p^{\text{agua}}} \right) \quad (\text{Ecuación 2.5})$$

A los efectos de la evaluación de los resultados, el factor de retraso se lo define como la relación entre los tiempos de salida de los trazadores durante la etapa de producción. La relación se expresa en la Ecuación 2.6; donde t_{NP} y t_P son los tiempos característicos de los registros de salida del trazador no particionable y particionable, respectivamente.

$$\beta = \frac{(t_P - t_{NP})}{t_{NP}} \quad (\text{Ecuación 2.6})$$

Luego, a partir de un balance molecular, combinado con la ecuación fundamental para la cromatografía de trazadores en medios porosos, resulta la Ecuación 2.7 (Kapoor, 1979; Somaruga et al., 2017); siendo V_P el volumen producido acumulado del trazador particionable, V_{NP} el volumen producido acumulado del trazador no particionable, y β el factor de retraso (o separación cromatográfica).

$$\beta = \frac{V_P}{V_{NP}} - 1 \quad (\text{Ecuación 2.7})$$

El coeficiente de partición junto al factor de retraso permitirá determinar la saturación residual de petróleo (S_{or}) como expresa la Ecuación 2.8.

$$S_{or} = \frac{\beta}{\beta + k} \quad (\text{Ecuación 2.8})$$

En la actualidad, la metodología SWCTT ha evolucionado en complejidad, pero siempre basado en los ensayos iniciales postulados por Deans Harry en 1978.

Una de las principales ventajas de la metodología SWCTT es que el trazador puede ser llevado a distancias suficientemente lejanas del pozo hasta donde se puede asegurar estar en las condiciones de S_{or} ; el trazador llegará tan lejos como el volumen de desplazamiento lo lleve. Además, los volúmenes de roca ensayados en este tipo de prueba resultan ventajosos, ya que son lo suficientemente grandes como para considerarlos representativos del reservorio en su totalidad. Otra gran ventaja radica en que el ensayo no daña la roca, tanto al inyectar como al producir, permitiendo otros ensayos a futuro en el mismo pozo (Somaruga et al., 2017).

2.3.2 Coeficiente de partición

Cuando se introduce una sustancia en una mezcla de dos líquidos inmiscibles, y esta sustancia es soluble en ambos líquidos, se distribuye entre las dos fases en concentraciones definidas de equilibrio (eq). El coeficiente de partición (k) entre ambas fases, que mide la solubilidad diferencial del soluto en esos dos solventes, se define como (Kapoor, 1979):

$$k = \left(\frac{C_1}{C_2} \right)_{eq} \quad (\text{Ecuación 2.9})$$

donde C_1 y C_2 son las concentraciones de la sustancia en cada una de las fases líquidas.

Para poder mejorar los programas de recuperación de petróleo, la industria hidrocarburífera hace tiempo que se enfoca en proyectos dedicados a la investigación sobre la saturación residual de petróleo (S_{or}) con el objetivo de lograr valores más exactos y vencer las debilidades encontradas. Una de las áreas a mejorar es la exacta determinación del coeficiente de partición (k) de trazadores químicos en condiciones de reservorio (Crotti, 2012; Kapoor, 1979).

La determinación de k es muy importante desde el punto de vista productivo, ya que es un parámetro clave para la correcta evaluación de la S_{or} . Así, se han utilizado distintos procedimientos para obtener medidas del coeficiente de partición en el laboratorio bajo condiciones apropiadas, concretamente a temperatura y presión del reservorio y composición de las fases acuosa y oleosa (petróleo), que con el tiempo han sido modificados mejorando su diseño para lograr obtener valores de k precisos, confiables y reproducibles, aplicables a todas las necesidades que la industria hidrocarburífera requiere (Somaruga & Crapiste, 1999).

Como se mencionó anteriormente, la interacción que experimenta el trazador particionable entre las fases inmiscibles se expresa a través del coeficiente de partición. En la práctica, el coeficiente se define en términos de fracciones en peso o concentraciones máscas (partes por millón (ppm) o gramos/litros), de modo que:

$$k = \frac{C_{\text{petróleo}}}{C_{\text{agua}}} \quad (\text{Ecuación 2.10})$$

donde $C_{\text{petróleo}}$ y C_{agua} son las concentraciones del trazador particionable en la fase inmóvil (petróleo) y fase móvil (agua) respectivamente.

La proporción de trazador varía en cada medio ya que depende principalmente del trazador mismo, de las características de las fases y de la salinidad del agua. Se buscan trazadores que se disuelvan más en petróleo que en agua con propósitos de evaluación de la S_{or} . Generalmente se utilizan trazadores que presentan tres veces más concentración en petróleo que en agua; esto es, trazadores con un coeficiente de partición del orden de magnitud de tres (Somaruga et al., 2017).

Teóricamente, el coeficiente de partición se podría calcular a partir del coeficiente de actividad del trazador en cada fase, esto es, el factor de actividad química termodinámico de una sustancia en su concentración molar. Sin embargo, no hay suficiente información experimental disponible sobre los coeficientes de actividad debido a la salinidad de la fase acuosa y la complejidad de la fase orgánica. En consecuencia, en la práctica los coeficientes de partición agua-petróleo se deben determinar experimentalmente a escala laboratorio. De todas formas, un análisis termodinámico permite estudiar y eventualmente modelar el efecto de distintas variables como la presión, la temperatura, la concentración del trazador y la composición de cada fase, sobre el coeficiente de partición (Padró & Reta, 2014).

2.3.3 Técnicas de estimación de la S_{or} a partir de registros de concentración

Los registros obtenidos a partir de la concentración química de los trazadores se pueden expresar en base temporal (tiempos de producción) o base volumétrica (volumen de fluido producido acumulado). En cualquiera de las dos variantes, para la cualificación y cuantificación del factor de retraso (β) se utilizan diferentes métodos tanto analíticos como numéricos. Se mencionan tres (Tang, 1992):

- I. Método de comparación de tiempos de residencia
- II. Método de superposición de curvas normalizadas
- III. Método numérico mediante simulación

En el método de comparación de tiempos de residencia se sabe que el trazador particionable sufrirá un retraso (β) respecto al trazador pasivo tal lo expresa la Ecuación 2.6. El método consiste en determinar los tiempos de residencia de ambas especies trazadoras a partir de los volúmenes producidos correspondientes a los picos máximos de concentración de las dos curvas de trazador, y en función de esto calcular el factor de retraso mediante la Ecuación 2.7. Luego, si se conoce el coeficiente de partición (k), se puede calcular la S_{or} utilizando la Ecuación 2.8. Este método es utilizado para calcular el factor de retraso cuando se trata con casos de SWCTT casi ideales, esto es, cuando cada curva de concentración en función del tiempo de residencia o volúmenes de producción del trazador obtenida tiene un único pico bien definido.

En el método de superposición de las curvas normalizadas se considera que la apariencia (forma gráfica) de los registros de ambas especies trazadoras antes mencionadas es semejante, de manera que si son normalizados podrán superponerse desplazando el eje de abscisas en el plano cartesiano. La normalización requiere referir las concentraciones al valor de la concentración máxima de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\frac{C_P}{(C_P)_{MAX}} = \frac{C_{NP}}{(C_{NP})_{MAX}} \quad (\text{Ecuación 2.11})$$

donde C_P y C_{NP} son las concentraciones del trazador particionable y no particionable respectivamente; y $(C_P)_{MAX}$ y $(C_{NP})_{MAX}$ las máximas concentraciones medidas del trazador particionable y no participable respectivamente.

El procedimiento para obtener el factor de retraso con este método requiere ajustar los datos experimentales a un modelo matemático, y determinar la función objetivo que mejor se ajuste a los datos observados de las variables objeto de estudio, para lo cual se requiere aplicar un método de optimización. Luego, conociendo el coeficiente de partición (k), la saturación residual de petróleo se puede calcular utilizando la Ecuación 2.8.

Estas técnicas de estimación de la S_{or} son realmente útiles; y en el caso que las recuperaciones relativas de los trazadores no sean bien conocidas debido a la incertidumbre en los ensayos y en las cantidades de trazador inyectado, puede forzarse la normalización dividiendo la producción acumulada por la producción acumulada hasta el tiempo del pico de la curva (Somaruga & Crapiste, 1999).

Este trabajo se fundamenta del método de comparación de tiempos de residencia y del método de superposición de curvas normalizadas para la evaluación del retraso que experimenta el trazador particionable en la fase hidrocarburo líquido respecto al trazador no particionable en dicha fase mediante la aplicación del método de ensayo SWCTT, y para la evaluación cuantitativa del valor del factor de retraso.

2.3.4 Caracterización de reservorios no convencionales

La caracterización de reservorios es un componente esencial de la exploración y el desarrollo de un reservorio. Cualificar y cuantificar las características de un reservorio mediante la caracterización permite comprender el subsuelo y hallar las técnicas de producción óptimas que maximizarán la producción.

En la explotación de reservorios no convencionales, la fracturación hidráulica permite obtener un mayor volumen de roca contactada abriendo las fracturas naturales de la roca *shale*. Y de esta manera aumentar la productividad de los pozos. El conocimiento del volumen de fractura hidráulica o volumen de roca estimulado – *Stimulated Rock Volume* es esencial para determinar la eficacia del tratamiento de estimulación. Sin embargo, el diagnóstico del SRV es dificultoso debido a la complejidad de las propiedades de la roca y del proceso de fracturación (Rojas, 2018).

Existen numerosas tecnologías de diagnóstico de fracturas, pocas son capaces de determinar el SRV, sumado al inconveniente que presentan respecto a la exactitud en la determinación al aumentar la profundidad de investigación (Rojas, 2018).

Por su parte, los trazadores son una herramienta tecnológica sumamente importante para la caracterización de reservorios tanto convencionales como no convencionales. En los últimos años, la aplicación de trazadores químicos se ha extendido a la fracturación hidráulica para evaluar la contribución de cada etapa de fracturación a la producción total de hidrocarburos en un pozo horizontal de varias etapas; también pueden ayudar a comprender la comunicación entre pozos fracturados (Procak et al., 2014).

De esto surge el interés de la aplicación de trazadores químicos, en particular los de naturaleza particionable en el diagnóstico de fracturas hidráulicas, especialmente en la determinación del volumen de roca estimulado (SRV) de formaciones de *shale* gas (Tian, 2017).

El comportamiento de los trazadores particionables difiere al del fluido que los transporta, tal se describió previamente en este trabajo. Son solubles en los fluidos inmiscibles del medio, lo que les permite distribuirse en ambas fases en una proporción determinada. Esto posibilita en las operaciones de fractura hidráulica que el trazador particionable inoculado particione en el fluido de fractura (agua) y en el gas de la formación *shale*. La ecuación 2.9 explica la relación de la partición que experimenta el trazador en las fases inmiscibles mencionadas.

El hecho de utilizar un trazador particionable radica en su ventaja de poder distribuirse en ambas fases inmiscibles. En la mayoría de las formaciones de *shale* gas, más del 60% del fluido de fractura inyectado no se vuelve a producir en la fase inicial de producción (Crafton, 2008). Por lo tanto, en el caso de utilizar una especie trazadora soluble en el fluido de fractura (agua) pero conservativa (no particionable), su historial de producción sería o bien demasiado limitado, lo que podría dar lugar a estimaciones incorrectas del volumen de fractura, o bien la información del trazador es demasiado tardía para aportar información útil (Tian, 2017).

Por otra parte, dado que el gas tiene una movilidad mucho mayor que el fluido de fractura, y que algunos reservorios pueden incluso tener una producción inmediata de gas justo después de la terminación (Crafton, 2008), un trazador soluble en gas pero de característica pasiva, fluye rápidamente de vuelta. Además, no proporciona información suficiente sobre el fluido de fractura en la operación y, en consecuencia, no puede evaluar con precisión el volumen de roca estimulado (SRV) (Tian, 2017).

Los datos de producción del trazador particionable reflejarán las dos fases que podrían ocurrir simultáneamente en la fractura hidráulica (gas y fluido de fractura (agua)). Además, el trazador puede fluir de vuelta con el gas en un corto periodo de tiempo, lo que sugiere el potencial de una interpretación temprana del SRV (Tian, 2017).

Por lo tanto, la aplicación de trazadores químicos particionables proporciona un enfoque sencillo y efectivo para la evaluación posterior a la estimulación de reservorios no convencionales.

3. EVALUACIÓN DEL RETRASO EXPERIMENTADO POR EL TRAZADOR PARTICIONABLE EN EL ENSAYO SWCTT A ESCALA DE CAMPO

Como se explicó previamente, el ensayo SWCTT permite evaluar la saturación residual de petróleo (S_{or}). Es importante mencionar que en el diseño de un ensayo SWCTT se debe realizar una elección del trazador particionable teniendo en cuenta su coeficiente de partición (k) bajo condiciones de reservorio y para una saturación residual de petróleo (S_{or}) esperada de acuerdo con las propiedades conocidas del yacimiento elegido para el ensayo (H. Deans, 1980). Por lo tanto, cuanto mayor es el error en la determinación del valor de k más impacto tiene sobre la estimación del valor de S_{or} (la Ecuación 2.8 expresa la relación de proporcionalidad), perjudicando de esta manera la estimación del valor económico del yacimiento. La S_{or} incide sobre el factor de recobro, el cual relaciona la producción acumulada de petróleo respecto al petróleo original in-situ (POIS) – *Original Oil In Place* (Ahmed, 2001).

También el valor del coeficiente de partición tiene relación conceptual con el factor de retraso (β) impactando de manera directa su valor sobre la separación de los trazadores durante la producción del pozo. Por lo tanto, el valor de k de igual modo es importante para prever un valor óptimo de β .

Se buscan para estos ensayos trazadores particionables que se disuelvan más en petróleo que en agua con propósitos de evaluación de la S_{or} . Debido a que el valor del factor de retraso se obtiene una vez finalizado el ensayo, la manera de minimizar el error en la estimación de la S_{or} es a partir de la elección de un trazador activo con un coeficiente de partición con valor de entre tres (3) y cuatro (4), obtenido en laboratorio bajo condiciones de reservorio con un error bajo en su determinación. (Somaruga et al., 2017).

3.1 Diseño de la instalación

El diseño de una instalación típica que permite la realización del ensayo con trazadores se muestra en la Figura 3.1.

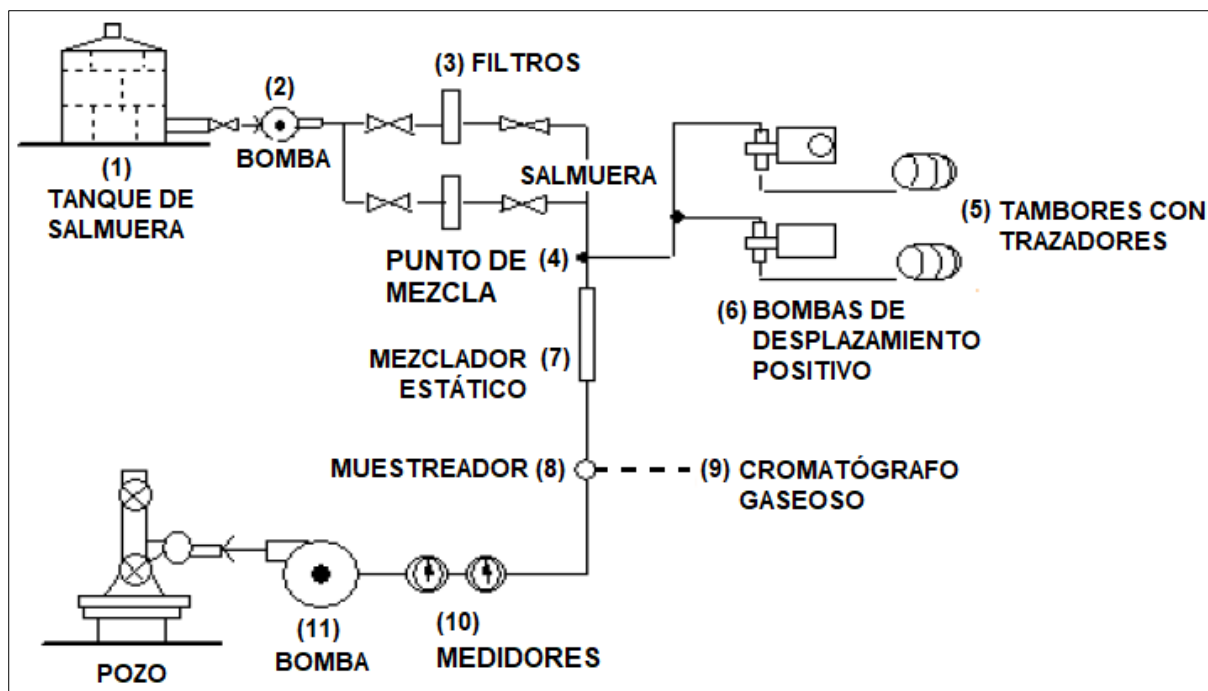


Figura 3.1— Diseño de la instalación. Sistema de inyección de fluido estándar en un yacimiento para la aplicación del ensayo SWCTT. (Adaptado de Deans et al., 1980).

La salmuera contenida en un tanque ⁽¹⁾ por medio de una bomba centrífuga ⁽²⁾ pasa a través de filtros ⁽³⁾ hasta llegar al punto de mezcla ⁽⁴⁾ (lugar donde se junta con los trazadores que serán inoculados al pozo). La filtración es necesaria para remover los sólidos en suspensión y componentes líquidos de petróleo de un tamaño menor a un micrómetro (μm), dependiendo de la permeabilidad del reservorio objetivo. El diseño del sistema de filtración es de suma importancia para evitar una obstrucción progresiva del medio poroso.

Las sustancias trazadoras mezcladas con la salmuera son extraídas de los tambores contenedores ⁽⁵⁾ y llevadas hasta el punto de mezcla ⁽⁴⁾ por medio de bombas de desplazamiento positivo con caudal variable ⁽⁶⁾. El caudal de estas bombas está configurado para que la sustancia trazadora que proviene de la corriente mixta de salida llegue al mezclador estático ⁽⁷⁾ con la concentración deseada. La concentración es monitoreada por muestreo en el circuito ⁽⁸⁾ para luego ser analizada por cromatografía gaseosa ⁽⁹⁾. La solución de trazador es medida ⁽¹⁰⁾ para luego ser inyectada al pozo a través de una bomba ⁽¹¹⁾. A la entrada del pozo debe haber una válvula de control para que la presión positiva pueda ser mantenida durante las mediciones del fluido.

3.2 Descripción del ensayo

Es importante que el pozo produzca 100 % de agua desde la formación o capa de interés. Esto significa que el petróleo está en condición residual, o muy cercana a la S_{or} . Para

garantizar esta condición es habitual inyectar un volumen importante de agua (salmuera) previo a los trazadores, de modo que la fase móvil sea el agua de inyección y la fase estacionaria sea el petróleo residual.

Como se mencionó anteriormente, para evidenciar en un ensayo de pozo único el retraso que experimenta un trazador químico particionable respecto a uno no particionable en su viaje a través de una roca saturada con agua y petróleo residual (inmóvil), el punto de partida y el de finalización de las especies trazadoras inoculadas debe ser el mismo pozo vinculado al reservorio. Esto exige que uno de los trazadores deba generar al otro en el punto de inicio. La manera de hacerlo es inyectando un trazador particionable que a través de una reacción química produzca otro trazador, uno no particionable. El método para producir un trazador in-situ se basa en la reacción química de hidrólisis, y los trazadores que tienen esta particularidad son los trazadores químicos orgánicos de la familia de los ésteres.

Se seleccionó el trazador químico particionable formiato de etilo (FE) (Figura 3.2) por ser el más usado en los ensayos de campo SWCTT, no solo en pozos ubicados en localidades de la provincia de Neuquén (Argentina), sino también en otros países donde se desarrolla la industria hidrocarburífera. Además, su confiabilidad para el ensayo ha sido evaluada previamente en un arreglo a escala laboratorio. Otro candidato es el acetato de etilo (AcEt).

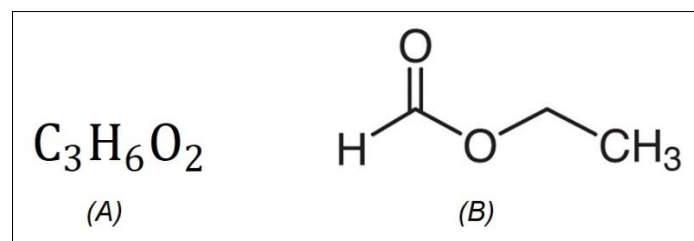


Figura 3.2— Fórmula química del formiato de etilo (FE). A) Fórmula molecular; B) Fórmula estructural. (Tomado de Perry, R.H. (1995). Perry's Chemical Engineers' Handbook, 3rd Edition. McGraw-Hill Book Company Inc., U.S.A)

En el Anexo 1 se detallan las principales propiedades de los compuestos químicos trazadores involucrados en el ensayo (Haynes & Lide, 2014; Southard & Green, 2019).

Luego de la etapa de consolidación de la saturación residual de petróleo, se inyecta un banco de éster (formiato de etilo (FE)), que se desplaza con agua de inyección (salmuera) en un reservorio que contiene hidrocarburo líquido a saturación residual. La concentración del éster debe ser tal que luego de haber sufrido la hidrólisis pueda ser cuantificado fácilmente mediante el método de medición utilizado. El caudal de inyección suele aproximarse al valor de caudal de producción del pozo.

Seguidamente se inyecta un banco de agua de inyección (salmuera) sin el trazador activo para desplazar al banco de éster inyectado anteriormente hacia la zona de interés del pozo. Este volumen suele ser tres (3) o cuatro (4) veces mayor al banco de éster. En la Figura 3.3 se esquematiza la etapa de inyección.

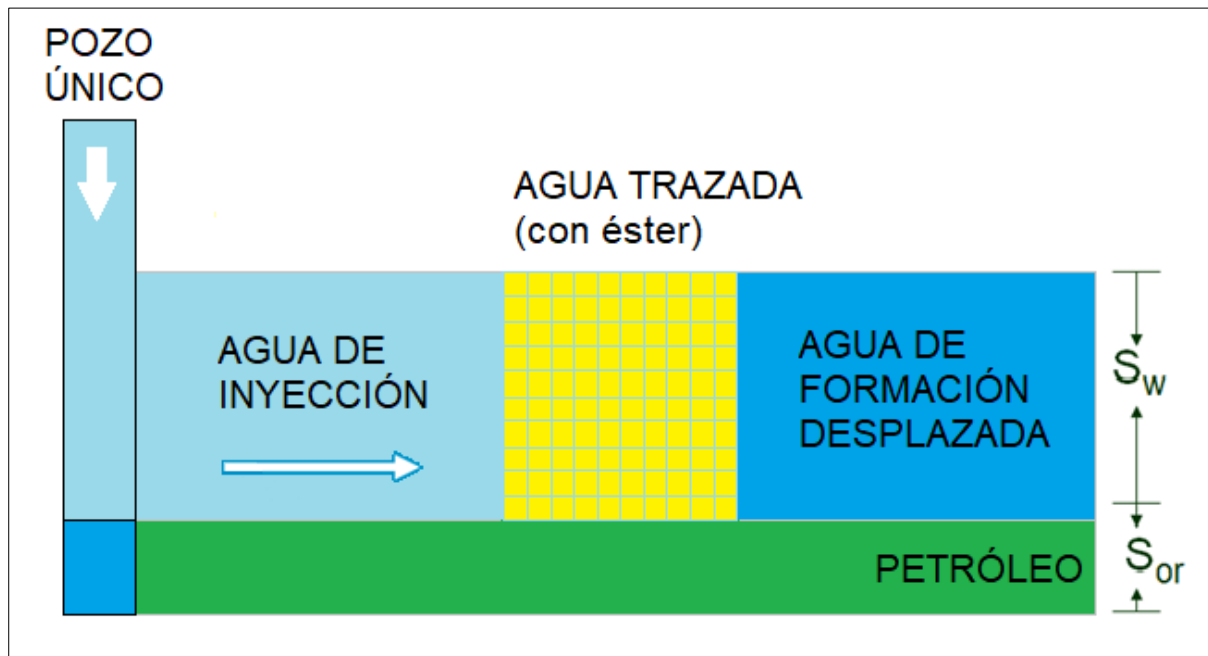


Figura 3.3— Etapa de inyección. Representación de la etapa de inyección del banco de éster dentro de la zona del reservorio, y del empuje posterior con agua de inyección. Se representa la saturación de agua (S_w) y la saturación residual de petróleo (S_{or}). (Adaptado de Deans, (1971)).

Inoculado y desplazado el banco de éster, se cierra el pozo y se da comienzo a la etapa de remojo. Al ser contactada agua de formación (salobre) por el banco de éster (formiato de etilo), se desarrolla la reacción de hidrólisis, produciendo etanol (EtOH) y ácido fórmico, según la reacción general expresada en la Ecuación 3.1; donde RCOOR' es un éster alquilo, H₂O agua salobre, RCOOH un ácido, y R'OH un alcohol.



Lo habitual es inocular el formiato de etilo (FE) lo más rápido posible para que llegue a cubrir toda la extensión del reservorio antes que la reacción ocurra totalmente, ya que ésta comienza durante la inyección mientras se va desplazando el trazador hacia el interior del reservorio, y continua durante la producción. Sin embargo, si estos periodos son relativamente cortos comparados con el tiempo de cierre (tiempo de remojo), y la velocidad de la reacción es relativamente lenta durante estos tiempos, se puede ignorar el efecto de estas etapas.

El tiempo de la etapa de remojo es un parámetro importante en los ensayos SWCTT a escala de campo ya que la hidrólisis deberá haber avanzado lo suficiente como para

conseguir concentraciones fácilmente cuantificables de ambas especies trazadoras (activa y pasiva).

La velocidad de la reacción dependerá de las condiciones del reservorio, sobre todo de la temperatura y el pH (Begum, 2001). Por esto, resulta complejo determinar un tiempo exacto de duración para este período. Es común que se otorguen entre uno (1) y seis (6) días para lograr alcanzar entre un 10 % y 50 % de avance de la reacción. Desarrollar la reacción a más del 50 % trae problemas de mediciones debido a las bajas concentraciones de éster a la salida; ya que, durante la producción del pozo, en los metros recorridos la reacción sigue ocurriendo (Somaruga et al., 2017).

Debido al ácido producido por la reacción de hidrólisis, el pH del sistema cambia produciendo alteraciones en la velocidad de la reacción, y por consiguiente en el tiempo de remojo. Sin embargo, la práctica indica que estos cambios de pH no son bruscos ni significativos, siempre y cuando se controle que la reacción de hidrólisis no supere el 50% de avance. Esto permite que las pequeñas cantidades de ácido producto de la hidrólisis sean consumidas por los propios componentes naturales del reservorio, y por lo tanto no afectan al resultado del ensayo (Somaruga et al., 2017).

Al transcurrir los días se habrá formado suficiente trazador alcohol a partir de la reacción. Este alcohol (etanol (EtOH)) es el trazador no particionable, mientras que el éster (formiato de etilo (FE)) es el trazador particionable. En la Figura 3.4 se puede observar de qué manera el alcohol producido permanece en la fase acuosa móvil mientras que el éster que no reaccionó particiona con la fase petróleo inmóvil.

Es importante mencionar que, dado que el éster particiona en la fase petróleo, solo el éster remanente en la fase acuosa va a hidrolizar para formar alcohol y ácido orgánico.

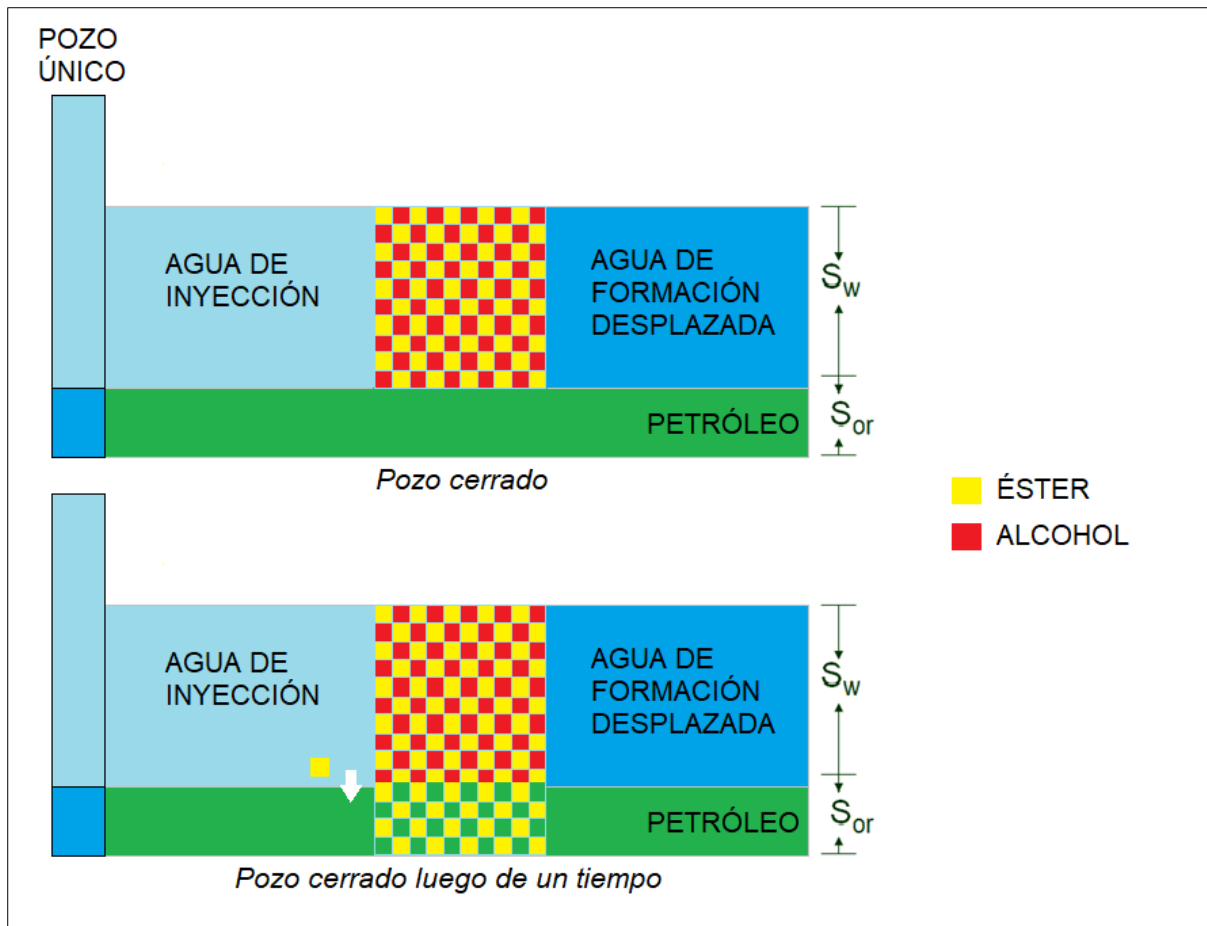


Figura 3.4— Etapa de cierre. Representación de la partición del éster en la fase inmóvil (saturación residual de petróleo) durante la etapa de remojo. Se representa la saturación de agua (S_w) y la saturación residual de petróleo (S_{or}). (Adaptado de Deans, (1971)).

Finalmente se pone a producir el pozo con un caudal de producción similar al caudal de inyección (Figura 3.5). Durante la producción se tendrán dos trazadores viajando a través de la roca hacia el pozo con distintas velocidades debido a que uno de ellos particionará en el petróleo residual y el otro no. El alcohol al ser el trazador pasivo, presenta un coeficiente de partición nulo frente al petróleo, por lo tanto, va a permanecer en la fase acuosa, va a adelantarse respecto al éster, y regresará más rápidamente a la superficie durante la producción, produciéndose el desfasaje esperado entre ambas especies trazadoras. Finalmente se registran las concentraciones de salida de las especies trazadoras.

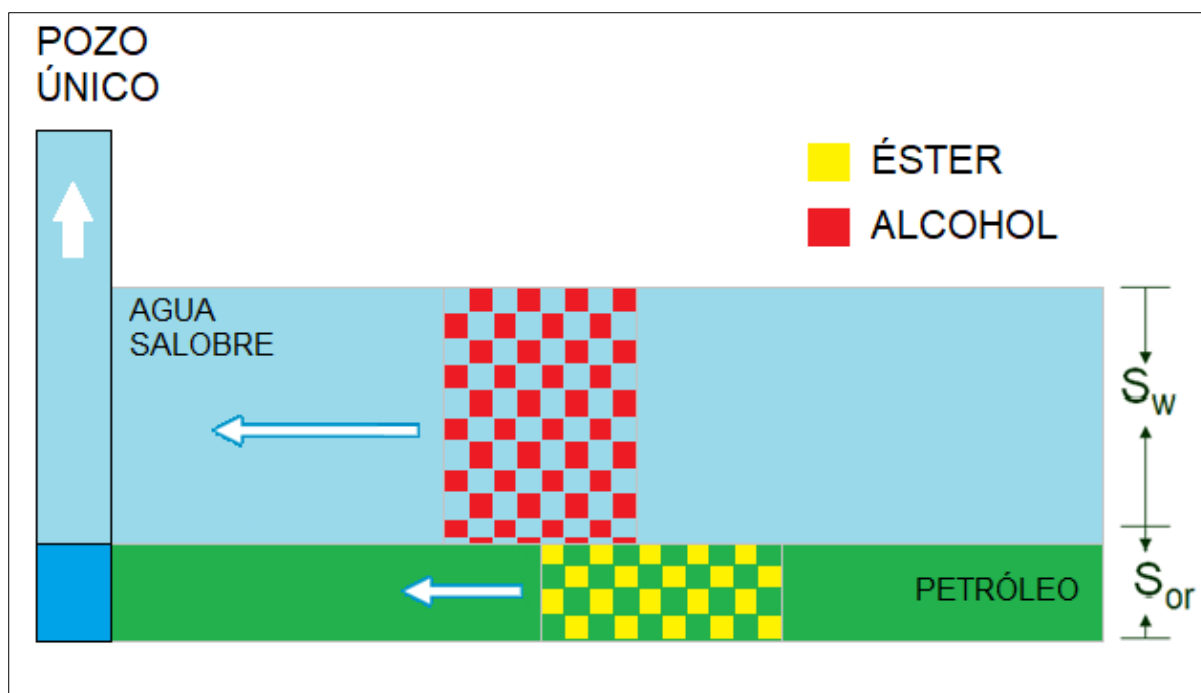


Figura 3.5— Etapa de producción. Representación del desfase producido entre el trazador particionable (éster) y el trazador no particionable (alcohol). El alcohol producto de la hidrólisis se adelanta respecto al éster. Se representa la saturación de agua (S_w) y la saturación residual de petróleo (S_{or}). (Adaptado de Deans, (1971)).

Se requiere un buen muestreo y procedimiento analítico para obtener mediciones confiables de las concentraciones. El punto de muestreo debe estar tan cerca como sea posible de la boca del pozo. Las muestras deben ser tomadas desde la corriente de flujo (evitando volúmenes muertos entre el flujo y el punto de muestreo) y se deben purgar cuidadosamente las líneas antes de tomar la muestra. Se debe minimizar la volatilización de los trazadores durante la transferencia directa del fluido de muestra dentro de un vial adecuado.

No obtener un registro de concentraciones de salida de alguno de los trazadores equivale a no poder calcular el valor de S_{or} . Por esto, se adopta como práctica común inyectar adicionalmente un trazador secundario (trazador de balance de masa), que tenga una interacción con la fase oleosa similar al éster pero que no reaccione una vez inoculado. El n-propil alcohol (NPA) es el candidato ideal dado que en salida presenta registros de concentración en función del volumen producido coincidentes con los del trazador primario (éster) (Somaruga et al., 2017).

4. DETERMINACIÓN MEDIANTE AJUSTE MATEMÁTICO DEL VALOR DEL FACTOR DE RETRASO

Se utilizará el método de superposición de curvas normalizadas para determinar el valor del factor de retraso. Como se mencionó previamente en este trabajo, el procedimiento para obtener el factor de retraso con este método requiere ajustar los datos experimentales a un modelo matemático, y determinar la función objetivo que mejor se ajuste a los datos observados de las variables objeto de estudio, para lo cual se requiere aplicar un método de optimización.

La categoría a la que responden estos tipos de problemas, donde se tiene una distribución gaussiana (distribución normal) de las concentraciones en función de volúmenes o tiempos de producción, está gobernada por ecuaciones exponenciales expresadas como se muestra en la Ecuación 4.1 (Piña-Monarez, 2011). Donde C es la concentración, X es el volumen o tiempo de producción acumulado, y λ_1 , λ_2 son constantes distintas de cero.

$$C = \frac{1}{\lambda_1 \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{X - \lambda_2}{\lambda_1} \right)^2} \quad (\text{Ecuación 4.1})$$

Para dar solución a esta clase de ecuaciones no lineales, se da uso del método de mínimos cuadrados, el cual es una técnica de optimización que busca esencialmente calcular los parámetros que determinan un modelo a partir de datos reales; y su objetivo consiste en la obtención de la función que mejor se ajuste (en el sentido de un error cuadrático mínimo) a los datos observados de las variables objeto de estudio (Burden et al., 2016).

Empleando la Ecuación 4.1 como modelo matemático para ajustar por regresión no lineal los datos medidos del ensayo, y realizando la optimización a partir de los datos de concentraciones y volúmenes acumulados producidos, la función objetivo de optimización (S) utilizada es representada en la Ecuación 4.2; siendo C la concentración de trazador medido del ensayo, y C_{modelo} la concentración de trazador calculada con el modelo matemático. Luego, mediante la herramienta de análisis *Solver* del programa Microsoft Excel®, se realiza la optimización de este problema no lineal minimizando la función objetivo establecida.

$$S = \sum (C - C_{\text{modelo}})^2 \quad (\text{Ecuación 4.2})$$

La forma acampanada de la distribución gaussiana se caracteriza por mostrar valores agrupados alrededor de un valor central. En esta distribución, la mayoría de los datos se concentran cerca del valor medio, y a medida que se alejan de este valor, la cantidad de datos disminuye gradualmente. Esto significa que hay menos datos en los extremos y más datos cerca del centro de la curva (Piña-Monarez, 2011). Como las curvas típicas de concentración de trazadores obtenidas del método SWCTT tienen forma

acampanada, es recomendable que al acercarse a la zona de interés, se tomen muestras con un intervalo de tiempo menor que al inicio del muestreo (Somaruga et al., 2017).

Por lo tanto, una vez realizado el ajuste mediante la regresión no lineal, y apoyándose de la característica de la distribución gaussiana, se aplica el método de comparación de tiempos de residencia, tomando como valor medio el volumen producido acumulado cuando se tiene la máxima concentración de trazador (correspondiente al pico máximo de concentración de la curva).

El método de superposición de las curvas normalizadas considera también, que la apariencia (forma gráfica) de los registros de ambas especies trazadoras (particionable y no particionable) es semejante, de manera que si se normalizan los valores de concentración se facilitará la lectura gráfica y cálculos posteriores, tal como se justificó previamente en este trabajo.

Luego, a partir de los volúmenes producidos acumulados correspondientes a los picos máximos de concentración de las dos curvas de trazador se calcula el factor de retraso (β) mediante la Ecuación 2.7; siendo V_p el volumen acumulado producido a la máxima concentración medida del trazador particionable a un determinado tiempo, V_{NP} el volumen producido acumulado a la máxima concentración medida del trazador no particionable a un tiempo menor que el trazador particionable.

5. EVALUACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Para la evaluación de los resultados obtenidos al efectuarse un ensayo SWCTT se suelen aplicar métodos analíticos para la cuantificación del factor de retraso (β) obtenido a partir de la concentración de los trazadores en función del tiempo o en función del volumen de fluido producido acumulado, como se mencionó anteriormente.

Tanto el método de comparación de tiempos de residencia como el método de superposición de curvas normalizadas se aplican en ensayos cuyas curvas de trazadores se asemejan al comportamiento gaussiano (datos con distribución normal). En caso contrario, se recurre al método numérico mediante simulación, siendo éste un método muy usado en la industria hidrocarbúfera (Tang, 1992).

La evaluación de resultados de este trabajo se fundamenta del método de comparación de tiempos de residencia y del método de superposición de curvas normalizadas para la evaluación del retraso que experimenta el trazador particionable en la fase hidrocarburo líquido (petróleo residual) respecto al trazador no particionable en dicha fase, y para la evaluación cuantitativa del valor del factor de retraso.

Los resultados son reportados bajo las siguientes consideraciones:

- Los fluidos son incompresibles
- La fase hidrocarburo líquido es inmóvil
- La reacción química de hidrólisis ocurre solamente en el medio poroso
- La formación es homogénea e isotrópica
- Los volúmenes fueron obtenidos a un caudal de producción determinado en un tiempo dado de ensayo
- In-situ refiere a solo tomar el valor de S_{or} para una región representativa del reservorio

Los datos utilizados fueron obtenidos a partir de muestreos y mediciones como resultado de la realización de un ensayo en pozo único a escala de campo.

De una cantidad de sesenta y ocho (68) muestras tomadas del ensayo (ver Anexo 2); medidas las concentraciones de formiato de etilo (FE), etanol (EtOH) y n-propil alcohol (NPA), y el volumen acumulado producido, por el Grupo de Medios Porosos de la Universidad Nacional del Comahue (GMP-UNCo); se obtuvieron las curvas de concentración empleando planillas de cálculo, graficando la concentración de trazador en función del volumen acumulado producido. Los resultados pueden verse en la Figura 5.1.

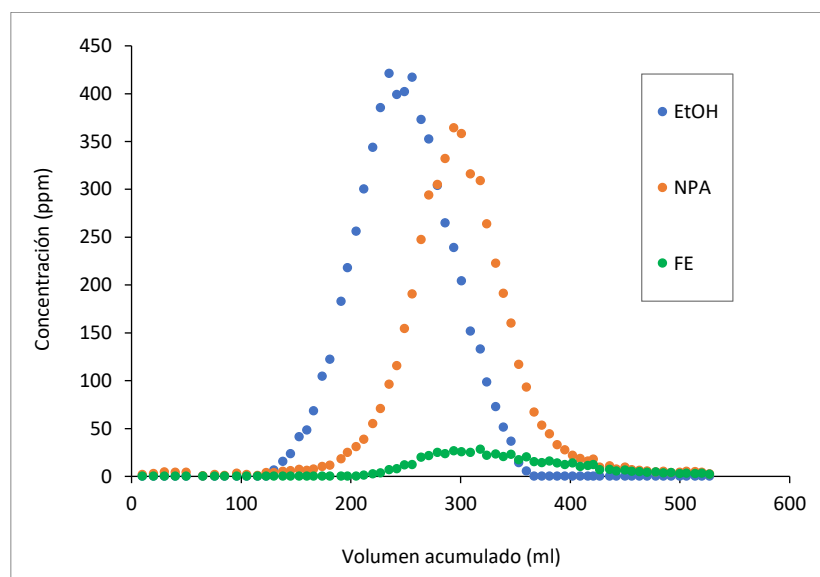


Figura 5.1— Curvas de concentración. Concentración de trazador en partes por millón (ppm) en función del volumen acumulado producido en mililitros (ml).

La Figura 5.1 muestra la evolución de los trazadores involucrados en el ensayo. La curva de concentración del trazador pasivo (EtOH) se adelanta respecto a la curva del trazador activo primario (FE); este es el desfase buscado. Por otro lado, las concentraciones de FE dieron muy bajas, lo que indica que el tiempo de cierre fue demasiado extenso, sin

embargo, el NPA (trazador secundario de balance de masa) cubrió a la perfección este déficit, copiando su curva la forma del trazador primario.

Para medir el retraso que se experimenta entre ambas especies trazadoras (particionable y no particionable), se aplica el método de superposición de curvas normalizadas, esto es, se normalizan las concentraciones medidas, y así se corrige cualquier anomalía en la base de datos referido a las mediciones, facilitando la interpretación. La concentración se divide por el valor del pico más alto de la curva, quedando así normalizada y los picos de ambas curvas quedan de la misma altura (ver Ecuación 2.8). Los resultados se representan en la Figura 5.2.

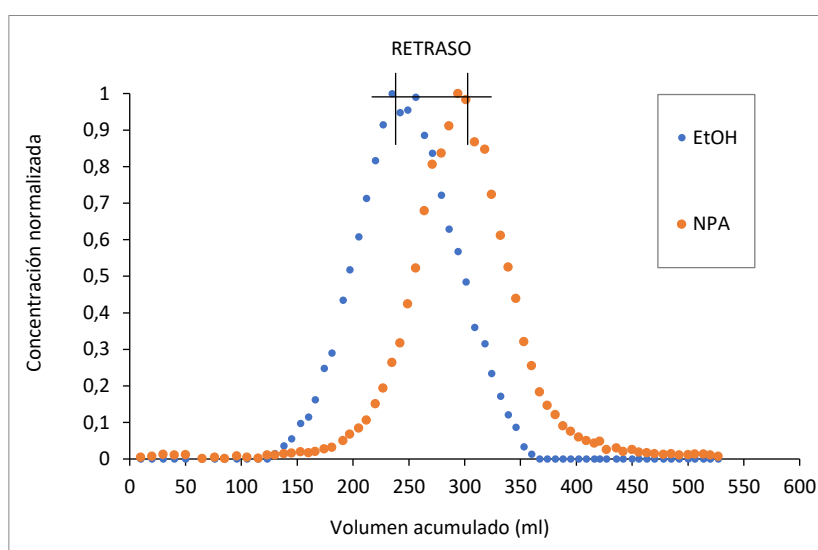


Figura 5.2— Curvas de concentración normalizadas. Concentración normalizada en función del volumen acumulado producido en mililitros (ml).

La Figura 5.2 compara los registros del trazador pasivo (EtOH) con los del trazador secundario de balance de masa (NPA). El etanol (EtOH) producto de la reacción, es el trazador no particionable, por lo que presenta un coeficiente de partición nulo frente al petróleo. Es esta razón la que permite el desfasaje en la salida de ambos trazadores durante la etapa de producción. La curva del trazador no particionable se adelanta respecto a la curva del trazador particionable; esta última bien copiada por el trazador secundario.

El método de superposición de las curvas normalizadas también considera que la apariencia (forma gráfica) de los registros de ambas especies trazadoras (particionable y no particionable) es semejante, de manera que, al normalizar los valores de concentración, los registros podrán superponerse al desplazar el eje de abscisas (volumen acumulado producido) en el plano cartesiano.

Para explicar el proceso de regreso de los trazadores hacia el pozo durante la etapa de producción, se toman distintos volúmenes de desplazamiento (vd), y de esta manera se

observa como la curva de concentración del trazador no particionable (EtOH) se adelanta respecto a la curva del trazador particionable (NPA). Esto esquematiza el carácter pasivo del trazador producto de la reacción de hidrólisis. Los resultados pueden verse en las Figuras 5.3 - 5.8.

Al ir desplazándose la curva de concentración del EtOH, el volumen acumulado desplazado va siendo cada vez mayor hasta llegar a un punto en que la separación de ambas curvas representa el retraso en volumen acumulado producido del trazador particionable respecto al trazador pasivo. La base de cálculo de la S_{or} se centra en esta diferencia de desplazamiento de las curvas de concentración obtenidas para cada trazador frente al volumen producido.

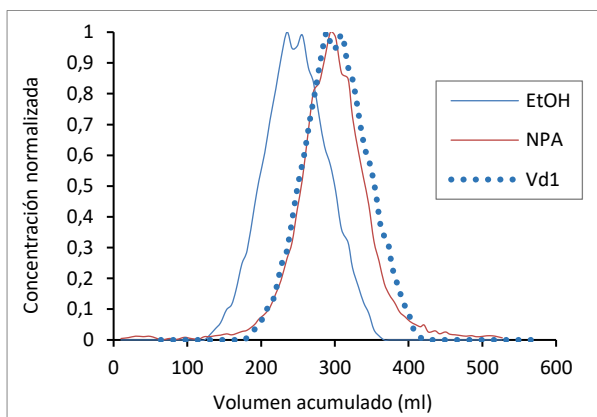


Figura 5.3— Desplazamiento de la curva de concentración del etanol (EtOH) para un volumen de desplazamiento vd1.

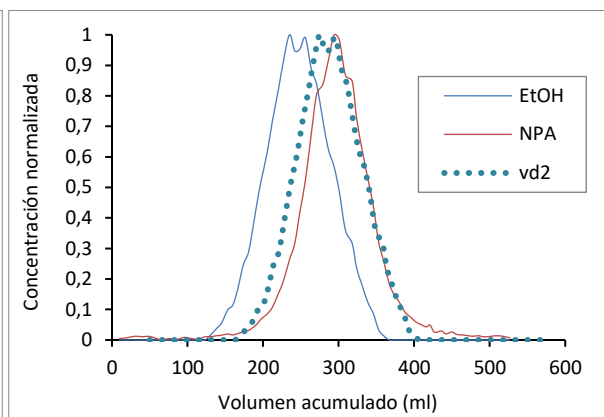


Figura 5.4— Desplazamiento de la curva de concentración del etanol (EtOH) para un volumen de desplazamiento vd2.

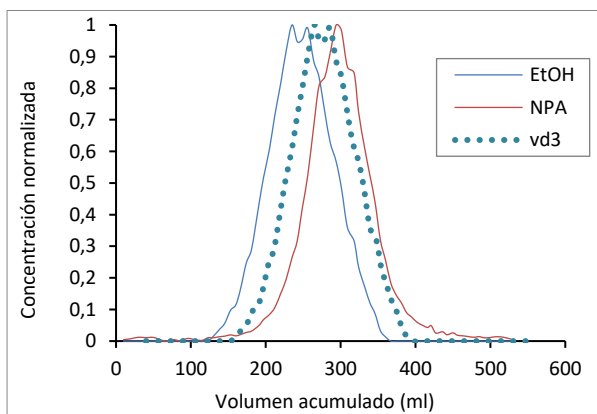


Figura 5.5— Desplazamiento de la curva de concentración del etanol (EtOH) para un volumen de desplazamiento vd3.

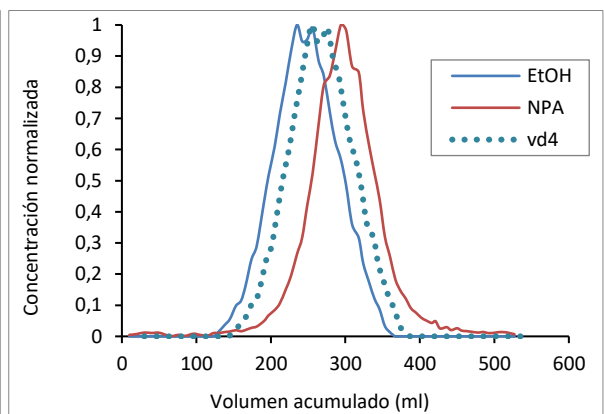


Figura 5.6— Desplazamiento de la curva de concentración del etanol (EtOH) para un volumen de desplazamiento vd4.

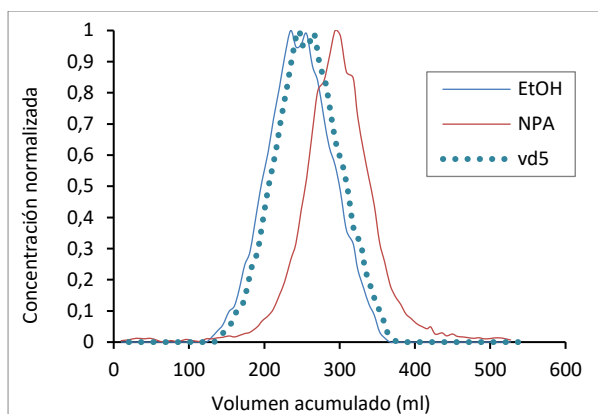


Figura 5.7— Desplazamiento de la curva de concentración del etanol (EtOH) para un volumen de desplazamiento vd5.

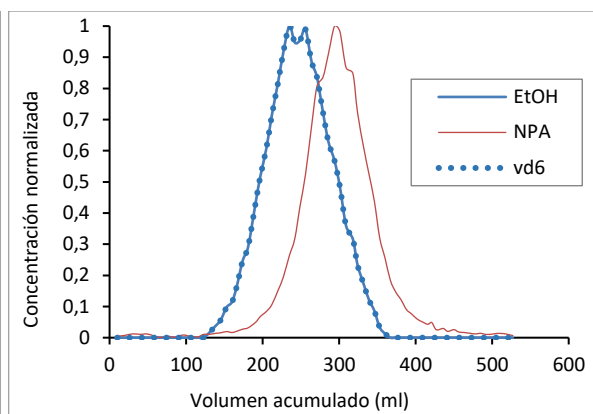


Figura 5.8— Desplazamiento de la curva de concentración del etanol (EtOH) para un volumen de desplazamiento vd6.

Para la evaluación cuantitativa del valor del factor de retraso, fue necesario ajustar los datos experimentales a un modelo matemático, el cual surgió del estudio de los mecanismos de transporte del trazador. El modelo empleado supuso la implementación de una ecuación no lineal de la concentración química de trazador en función del volumen de producción acumulado (Ecuación 4.1).

En cuanto al ajuste, fue necesario determinar una función objetivo a minimizar mediante el método de optimización de mínimos cuadrados empleando planillas de cálculo, específicamente del programa Microsoft Excel®.

Por lo tanto, mediante planillas de cálculo se realizó el ajuste matemático para determinar el factor de retraso (β) entre ambas especies trazadoras (particionable y no particionable), obteniéndose a partir de la Ecuación 2.7 un valor igual a 0,251. Este valor se obtuvo determinando previamente el volumen acumulado producido a la máxima concentración medida tanto del trazador particionable como del trazador no particionable; los valores obtenidos fueron $V_P = 294$ mililitros (ml) y $V_{NP} = 235$ mililitros (ml) respectivamente.

El ajuste matemático a los registros de concentración química está representado en la Figura 5.9.

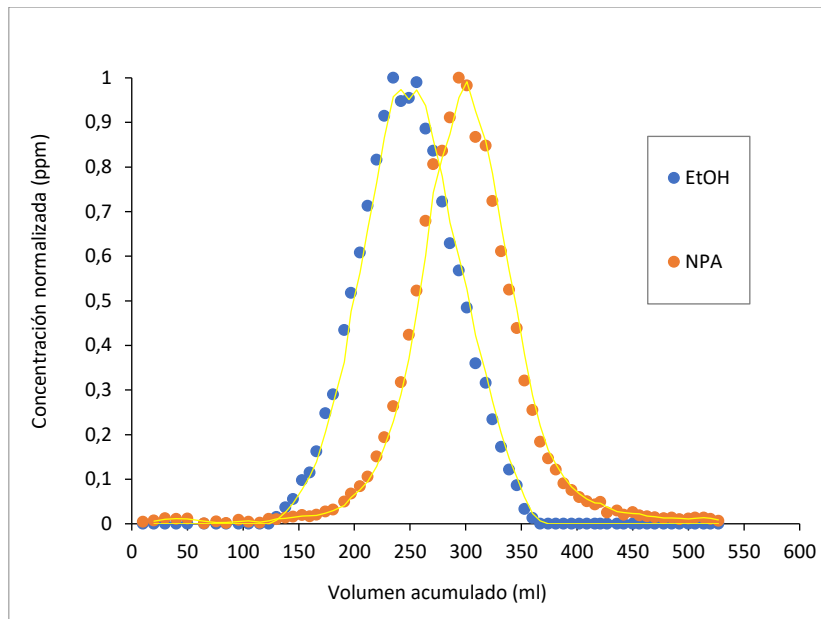


Figura 5.9— Ajuste matemático a los registros de concentración química normalizada en función del volumen acumulado producido en mililitros (ml).

6. CONCLUSIONES

6.1 Conclusiones generales

Este trabajo demostró claramente que las planillas de cálculo convencionales, particularmente del programa Microsoft Excel®, y su herramienta de complemento *Solver*, pueden ser de gran utilidad para la evaluación, interpretación, y ajustes matemáticos correspondientes a registros provenientes de ensayos a escala de campo con la utilización trazadores para la caracterización de reservorios. La principal ventaja radica en que las planillas de cálculo son de fácil acceso y todo profesional en el área de ingeniería está familiarizado con su uso.

Por su parte, el programa de complemento *Solver* de Microsoft Excel® es una herramienta accesible para la interpretación de registros de trazadores, donde se tiene una distribución gaussiana de las concentraciones en función de volúmenes o tiempos de producción. Como desventaja, es necesario indicar que la utilización de esta herramienta de análisis puede tornarse lenta si el número de datos es demasiado grande, dependiendo de la velocidad de procesamiento del ordenador utilizado. Sin embargo, en la práctica operativa de campo, la toma de muestras es una cantidad finita que no ralentizará los cálculos del ajuste.

Además, se expuso a la metodología SWCTT como una propuesta de valor para caracterizar un reservorio in-situ evaluando cualitativa y cuantitativamente el factor de retraso, valor necesario para estimar (con esta metodología) la saturación residual de petróleo.

6.2 Conclusiones particulares

Se estudiaron los mecanismos de transporte y los modelos matemáticos que podrían utilizarse para ajustar los registros provenientes del ensayo SWCTT a escala de campo para luego realizar el proceso de optimización y determinar el valor del factor de retraso (β). La dispersión hidrodinámica contribuye a un modelo que explica las variaciones de la convección en el espacio poral y la contribución de la difusión molecular gobernada por la ley de Fick. Así mismo, la modelización conveniente de los mecanismos de transporte dominantes del trazador en el medio poroso permitió analizar e interpretar las curvas de concentración química de las especies trazadoras involucradas en el ensayo. Permitted, además, fundamentarse del método analítico de comparación de tiempos de residencia y del método analítico de superposición de curvas normalizadas para la evaluación del retraso que experimenta el trazador particionable en la fase hidrocarburo líquido respecto al trazador no particionable en dicha fase mediante la aplicación del

método de ensayo SWCTT, y para la evaluación cuantitativa del valor del factor de retraso.

La modelización de los mecanismos de transporte supone la implementación de ecuaciones matemáticas no lineales cuyo comportamiento se asemeja a la distribución gaussiana (distribución normal). Se relevaron diferentes modelos matemáticos, para finalmente seleccionar uno que fue el que se utilizó para ajustar por regresión no lineal los datos medidos del ensayo; para luego, aplicar el método de mínimos cuadrados como técnica de optimización.

Mediante planillas de cálculo se realizó un ajuste matemático para determinar el factor de retraso (β) entre ambas especies trazadoras (particionable y no particionable), obteniéndose a partir de la Ecuación 2.7 un valor igual a 0,251. Este valor se obtuvo determinando previamente el volumen acumulado producido a la máxima concentración medida tanto del trazador particionable como del trazador no particionable; los valores obtenidos fueron $V_P = 294$ mililitros (ml) y $V_{NP} = 235$ mililitros (ml) respectivamente.

De la evaluación de los registros de concentración, se certificó el retraso que experimenta un trazador particionable respecto a uno no particionable en un ensayo de pozo único. La curva de concentración del trazador pasivo (EtOH) se adelantó respecto a la curva del trazador activo primario (FE); siendo este el desfasaje buscado. Además, se evidenció la ventaja de inyectar adicionalmente un trazador de balance de masa que tenga una interacción similar al éster con la fase hidrocarburo líquido pero que no reaccione una vez inyectado, ya que las concentraciones de formiato de etilo (FE) dieron muy bajas, producto de un elevado consumo de éster a raíz de un excesivo tiempo de remojo. El n-propil alcohol (NPA) cubrió a la perfección este déficit, copiando su curva la forma del trazador primario.

La importancia de inocular un solo trazador que luego generará otro, radica en que, en un ensayo de pozo único, el punto de partida y el de finalización en el recorrido del trazador, debe ser el mismo pozo. Si en lugar de inyectar un trazador que genere otro trazador in-situ, se inoculan dos trazadores (uno particionable y otro no particionable); cuando el trazador no particionable llegue a una profundidad de invasión determinada, el particionable vendrá detrás (el desfasaje dependerá de la S_{or}). Luego, en la etapa de producción, cuando los trazadores retornen al pozo, lo que ocurrirá es que se compensará el recorrido de ida y vuelta de ambos trazadores, y no se evidenciará el desfasaje en los registros ya que llegarán juntos al inicio (tal cual salieron). Otro motivo por el que no se evidenciaría el desfasaje es el caso de no haber petróleo en todo el volumen poral. En esta situación, las curvas de concentración de los trazadores saldrían solapadas, y no existiría el desfasaje buscado, esto porque se utilizan trazadores que se disuelvan más en petróleo que en agua con propósitos de evaluación de la saturación residual de petróleo.

6.3 Recomendaciones y comentarios

La metodología SWCTT es de gran interés para la industria hidrocarburífera y su aplicación se encuentra en estudio y desarrollo en Argentina. En este caso el Grupo de Medios Porosos de la Universidad Nacional del Comahue (GPM-UNCo) ha participado en la ejecución de los primeros ensayos del país. Resultados obtenidos de esta metodología de ensayo implementada en un arreglo a escala laboratorio sirvieron como base de conocimiento, y fueron el puntapié para la realización de los ensayos a escala de campo en pozos de yacimientos de Argentina, y así obtener conclusiones satisfactorias tal cual se consiguieron en el presente trabajo.

Tal se expuso, la metodología SWCTT es una propuesta de valor para la caracterización de reservorios evaluando la saturación residual de petróleo (S_{or}), por lo que desde un punto de vista práctico/metodológico se sugiere implementarla en forma previa y posterior a la aplicación de un método de recuperación mejorada de petróleo (EOR). Si se observara una reducción de la S_{or} luego de la aplicación de una eventual técnica EOR, se estaría validando la metodología del ensayo propuesto en este trabajo.

Un supuesto clave en el uso de la metodología SWCTT es que sólo una fase es móvil (fase acuosa). Sin embargo, esto no suele ser así en la realidad, ya que puede presentarse un flujo bifásico, lo que conlleva a errores significativos en la estimación de la saturación residual de petróleo si se utiliza el método de ensayo cuando fluyen varias fases al mismo tiempo. Por lo tanto, es imperativo resolver este problema para que el ensayo pueda aplicarse en condiciones de dos fases móviles. Tian, 2017, propone un procedimiento innovador de SWCTT y modifica el método de los momentos (MoM), dirigido a la condición de dos fases móviles.

Del estudio de los temas expuestos, se sugiere desde un punto de vista académico investigar la aplicación de trazadores químicos particionables para evaluar la eficacia de los tratamientos de estimulación de reservorios no convencionales, especialmente para la determinación del volumen de roca estimulado (SRV) de formaciones de *shale gas*. Tian, 2017, propone para esta situación, calcular el SRV usando el MoM modificado bajo la condición de flujo multifásico; en este caso, fluido de fractura y gas de la formación *shale*.

7. BIBLIOGRAFÍA

- Ahmed, T. H. (2001). *Reservoir Engineering Handbook* (2. ed). Butterworth-Heinemann.
- Al-Harbi, A., Schmitt, D. P., & Ma, S. M. (2011). Toward Quantitative Remaining Oil Saturation (ROS): Determination Challenges and Techniques. *All Days*, SPE-147651-MS. <https://doi.org/10.2118/147651-MS>
- Begum, S. (2001). Alkyl Formate Esters Hydrolysis in Aqueous Medium. A comparative study of Acid-Catalyzed Hydrolysis. *Journal of Chemical Society of Pakistan*, 23, 139-143.
- Burden, R. L., Faires, J. D., & Burden, A. M. (2016). *Numerical analysis* (Tenth edition). Cengage Learning.
- Cengel, Y., & Boles, M. (2007). *Termodinámica-Transferencia de masa*. (7 ed.). Mc Graw Hill.
- Cobb, W., & Smith, J. (1997). *Waterflooding* (Midwest Office of the Petroleum Technology Transfer Council).
- Crafton, J. W. (2008). *Modeling Flowback Behavior or Flowback Equals «Slowback»*. SPE-119894-MS. <https://doi.org/10.2118/119894-MS>
- Crespo, E. (2017). *Trazando la ruta de las ballenas*. https://cenpat.conicet.gov.ar/?post_type=post&p=5649
- Crotti, M. A. (2012). Algunas Consideraciones sobre la Saturación residual de petróleo. Mecanismos de desplazamiento y curvas de modelado. *Petrotécnia Edición Abril*.
- Crotti, M. A., & Cobeñas, R. H. (2000). Puntos Extremos de Saturación. Medición en Laboratorio y Traslado de la Información al Reservorio. *Congreso de Producción-IAPG*.
- Deans, H. (1980). *The Single-Well Chemical Tracer Method For Measuring Residual Oil Saturation*. Fossil Energy.
- Deans, H. A. (1978). Using Chemical Tracers to Measure Fractional Flow and Saturation In-Situ. *SPE 7076*.
- Fried, J. J. (1975). *Groundwater pollution: Theory, methodology, modelling, and practical rules*. Elsevier Scientific Pub. Co.
- Galdiga, C. U., & Greibrokk, T. (1998). Ultra trace determination of fluorinated aromatic carboxylic acids in aqueous reservoir fluids by solid phase extraction in combination with negative ion chemical ionization mass spectrometry after derivatization with pentafluorobenzyl bromide. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 361(8), 797-802. <https://doi.org/10.1007/s002160051018>
- Haynes, W. M., & Lide, D. R. (Eds.). (2014). *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (95th Edition).

IAEA. (2008). *Radiotracer Residence Time Distribution Method for Industrial and Environmental Applications*. International Atomic Energy Agency.

Kapoor, S. K. (1979). Determination of Chemical Tracer Partition Coefficients. *Rise University Houston, Texas*.

Käss, W. (Ed.). (1992). *Tracing Technique in Geohydrology*. Borntraeger.

NIBIB. (s. f.). *Medicina Nuclear*. National Institute of Biomedical Imaging and Bioengineering. Recuperado 10 de febrero de 2024, de <https://www.nibib.nih.gov/espanol/temas-cientificos/medicina-nuclear>

Padró, L. J. M., & Reta, D. M. (2014). *Coeficientes de Partición entre líquidos iónicos y agua. Tesis Doctoral*.

Paris de Ferrer, M. (2010). *Fundamentos de Ingeniería de Yacimientos (Goajiro Blando)*. Astro Data S.A.

Piña-Monarez, M. R. (2011). Desarrollo de la Función de Densidad de Probabilidad de la Distribución Normal y su Aplicación. *Cultura Científica y Tecnológica - Dialnet*, 45.

Procak, C., Gomez, E. A., Camusso, A., Nuñez, Y., Browne, T., & Somaruga, C. (2014). *Tracers for monitoring multiple hydraulic fracturing in Argentina*.

Ramírez Sabag, J. (2020). *Análisis integral de pruebas de trazadores en yacimientos: Diseño, ejecución e interpretación*. Editorial Reverté.

Rodríguez, R., Alfaro, S., & Jamanca, N. (2017). *Transferencia de Masa*. UNAB.

Rojas, D. (2018). Técnicas de Completación. Stimulated Rock Volume (SRV) Optimizado en Terminaciones No Convencionales. *AOG Patagonia*.

Serres-Piole, C., Preud'homme, H., Moradi-Tehrani, N., Allanic, C., Jullia, H., & Lobinski, R. (2012). Water tracers in oilfield applications: Guidelines. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 98-99, 22-39. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2012.08.009>

Somaruga, C., Camusso, A., & Ortiz. (2017). Determinación de la Saturación Residual de Petróleo Mediante Ensayo Single Well Chemical Tracer Test a Escala Laboratorio. *IX Congreso de Ingeniería Química*.

Somaruga, C., & Crapiste, G. H. (1999). *Metodologías para Ensayos de Trazadores en Reservorios de Petróleo*. Tesis Magister en Ing. Química, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina.

Southard, M. Z., & Green, D. W. (Eds.). (2019). *Perry's chemical engineers' handbook (Ninth edition, 85th anniversary edition)*. McGraw Hill Education.

Tang, J. S. (1992). Inter-Well Tracer Tests to Determine Residual Oil Saturation to Waterflood At Judy Creek Bhl'a'pool. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 31(08). <https://doi.org/10.2118/92-08-06>

Tian, W. (2017). Quantifying Particle Transportation for Unconventional Reservoir Characterization. *University of Oklahoma*.

Zemel, B. (1995). *Tracers in the oil field*. Elsevier.

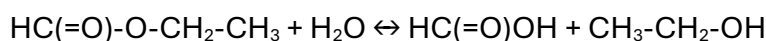
8. ANEXOS

8.1 ANEXO 1

8.1.1 Propiedades de las sustancias trazadoras

8.1.1.1 Formiato de etilo (HC(=O)-O-CH₂-CH₃)

- Masa molar: 74,1 g/mol
- Momento dipolar: 1,9 D
- Reacción química en agua:



Ácido fórmico Ka (25 °C): $1,77 \cdot 10^{-4}$; pKa: 3,7; pH: 2,2 (10g/L a 20 °C)

- Nomenclatura: Formiato de etilo = Ester de etilo = Ester fórmico = Metanoato de etilo
- Coeficiente de partición (octanol(o)/agua(a)): $\log K_{o/a} = 0,23$ (20 °C)
- Solubilidad en agua = 11,8 % (g/100g H₂O) a 25 °C; 10,5 % (g/100g H₂O) a 20 °C
- Punto de ebullición (1 atm) = 54,31 °C
- Punto de fusión (1 atm) = -79,6 °C
- Presión de vapor (25 °C) = 242,8 mmHg; 200 mmHg (20 °C)
- Densidad (15 °C) = 0,9289 g/cm³; (20 °C) = 0,9220 g/cm³; (25 °C) = 0,9153 g/cm³
- Forma azeótropo con el agua (52,6 °C) = 95 % (g/100g H₂O)
- Calor estándar ΔH_v (30,85 °C) = 7,561 kcal/mol = 31,64 kJ/mol
 ΔH_v (54,31 °C) = 7,156 kcal/mol = 29,94 kJ/mol
- Entalpía de formación, ΔH_f (25 °C) = -394,2 kJ/mol (líquido)
- Disolvente apolares apróticos (no polar): Carecen de grupos funcionales capaces de ceder protones. No contiene hidrógenos ácidos.

8.1.1.2 Etanol (CH₃-CH₂-OH)

- Masa molar: 46 g/mol
- Momento dipolar: 1,7 D
- Constante dieléctrica: 24
- Nomenclatura: Etanol = Alcohol etílico
- Coeficiente de partición (octanol(o)/agua(a)): $\log K_{o/a} = -0,32$ (20 °C)
- Solubilidad (g/100g H₂O): completamente miscible en agua en todas proporciones, con una ligera contracción de volumen y desprendimiento de calor.
- Punto de ebullición (1 atm): 78,5 °C

- Punto de fusión (1 atm): -117,3 °C
- Presión de vapor (20 °C): 40 mmHg
- Densidad (25 °C): 0,789 g/ml
- Forma azeótropo con el agua = 95 % (g/100g H₂O)
- Entalpía de formación, ΔH_f (25 °C) = -277,69 kJ/mol (líquido) = -235,10 kJ/mol (gas)
- Disolventes polares próticos: Poseen un grupo funcional capaz de ceder protones (OH, NH, SH). Capacidad de formar puentes de hidrógeno.

8.1.1.3 n-Propanol (CH₃-CH₂-CH₂-OH)

- Masa molar: 60,09 g/mol
- Momento dipolar: 1,68 D
- Constante dieléctrica: 20
- Nomenclatura: n-Propanol = 1-Propanol = Hidroxipropano = alcohol propílico = Etil carbinol = Ácido propílico = Normal Propil Alcohol.
- Coeficiente de partición (octanol(o)/agua(a)): $\log K_{o/a} = 0,25$ (20 °C)
- Solubilidad en agua = completamente miscible
- Punto de ebullición (1 atm) = 97,8 °C
- Punto de fusión (1 atm) = -127,0 °C
- Presión de vapor (25 °C) = 20 mmHg
- Densidad (25 °C) = 0,804 g/cm³
- Forma azeótropo con el agua (87,72 °C y 1 atm) = 28,3 % (g/100g H₂O)
- Entalpía de formación, ΔH_f (25 °C) = -255 kJ/mol
- Disolventes polares próticos: Poseen un grupo funcional capaz de ceder protones (OH, NH, SH). Capacidad de formar puentes de hidrógeno.

8.2 ANEXO 2

8.2.1 Muestreo y mediciones

NP: trazador no particionable

P2º: trazador particionable secundario

P1º: trazador particionable primario

EtOH: etanol

NPA: normal propil alcohol

FE: formiato de etilo

ppm: partes por millón

ml: mililitros

muestra	NP	P2°	P1°	Vol. Acum [ml]	normalización		
	Conc. EtOH [ppm]	Conc. NPA [ppm]	Conc. FE [ppm]		EtOH	NPA	FE
1	0	1,7	0	10	0	0,0046	0
2	0	2,7	0	20	0	0,0074	0
3	0	4,5	0	30	0	0,0122	0
4	0	3,9	0	40	0	0,0107	0
5	0	4,2	0	50	0	0,0116	0
6	0	0,3	0	65	0	0,0007	0
7	0	1,7	0	76	0	0,0047	0
8	0	0,5	0	85	0	0,0015	0
9	0	3,1	0	96	0	0,0085	0
10	0	1,7	0	105	0	0,0046	0
11	0	0,9	0	115	0	0,0024	0
12	0	3,9	0	123	0	0,0106	0
13	6,5	3,8	0	130	0,0154	0,0105	0
14	15,4	5,0	0	138	0,0365	0,0138	0
15	23,4	5,7	0	145	0,0557	0,0155	0
16	41,1	7,2	0	153	0,0977	0,0197	0
17	48,3	6,0	0	160	0,1146	0,0166	0
18	68,4	7,5	0	166	0,1624	0,0205	0
19	104,3	10,0	0	174	0,2477	0,0274	0
20	122,3	11,5	0	181	0,2904	0,0316	0
21	182,9	18,1	0	191	0,4344	0,0497	0
22	217,9	24,7	0	197	0,5175	0,0678	0
23	256,1	30,7	0	205	0,6084	0,0843	0
24	300,3	38,5	1,1	212	0,7132	0,1058	0,0390
25	343,7	55,0	2,5	220	0,8163	0,1509	0,0873
26	385,1	70,6	3,5	227	0,9149	0,1938	0,1230
27	421,0	96,0	6,6	235	1,0000	0,2636	0,2344
28	398,9	115,5	7,6	242	0,9476	0,3171	0,2696
29	401,9	154,4	11,7	249	0,9548	0,4239	0,4127
30	416,9	190,4	12,1	256	0,9902	0,5226	0,4260
31	372,8	247,4	19,8	264	0,8856	0,6792	0,6992
32	352,2	293,7	21,5	271	0,8366	0,8063	0,7597
33	304,0	304,7	24,9	279	0,7220	0,8365	0,8792

34	264,8	331,8	23,5	286	0,6289	0,9110	0,8296
35	238,9	364,2	26,4	294	0,5676	1,0000	0,9335
36	204,1	358,0	25,5	301	0,4848	0,9828	0,9029
37	151,5	316,0	24,9	309	0,3600	0,8675	0,8802
38	133,0	308,7	28,3	318	0,3160	0,8476	1,0000
39	98,6	263,6	21,8	324	0,2341	0,7236	0,7692
40	72,5	222,6	23,2	332	0,1723	0,6112	0,8202
41	51,1	191,2	20,4	339	0,1213	0,5249	0,7205
42	36,4	159,9	22,7	346	0,0865	0,4390	0,8039
43	14	116,8	17,2	353	0,0333	0,3206	0,6078
44	5,5	93,0	20,0	360	0,0130	0,2553	0,7067
45	0	66,9	15,1	367	0	0,1836	0,5337
46	0	53,3	14,0	374	0	0,1464	0,4944
47	0	44,2	15,8	381	0	0,1214	0,5589
48	0	32,9	13,8	388	0	0,0903	0,4871
49	0	27,5	12,2	395	0	0,0756	0,4310
50	0	21,7	13,6	402	0	0,0597	0,4804
51	0	18,4	9,9	409	0	0,0504	0,3513
52	0	15,7	11,1	416	0	0,0430	0,3922
53	0	17,7	12,0	421	0	0,0487	0,4254
54	0	9,3	6,9	427	0	0,0255	0,2428
55	0	10,8	7,2	436	0	0,0295	0,2537
56	0	7,3	5,5	442	0	0,0201	0,1961
57	0	9,4	6,3	450	0	0,0259	0,2228
58	0	6,7	5,2	456	0	0,0184	0,1836
59	0	6,1	4,7	463	0	0,0167	0,1661
60	0	5,3	3,9	470	0	0,0145	0,1373
61	0	4,4	4,3	478	0	0,0121	0,1534
62	0	5,1	3,4	485	0	0,0140	0,1212
63	0	3,8	3,6	492	0	0,0104	0,1274
64	0	4,2	2,8	500	0	0,0114	0,0981
65	0	4,9	3,2	506	0	0,0136	0,1131
66	0	4,9	2,7	514	0	0,0133	0,0943
67	0	3,9	2,9	520	0	0,0107	0,1035
68	0	2,5	2,2	527	0	0,0068	0,0773