

DETERMINACIÓN DE LA SATURACIÓN RESIDUAL DE PETRÓLEO EN LABORATORIO: ENSAYO CON TRAZADORES PARTICIONABLES, SINGLE WELL CHEMICAL TRACER TEST

Lucas M. D. Ortiz¹, Yamila G. Núñez¹, Julieta F. Pizarro¹, Antonella Camusso¹, Miguel N. Torres¹,
María Victoria de la Fuente¹, Carlos A. Somaruga¹

1: GMP - Universidad Nacional del Comahue, lmdidierortiz@gmail.com

Keywords: Trazador, Saturación Residual, SWCTT., Partición, Coeficiente de Partición

ABSTRACT

Determination of residual oil saturation in laboratory using partitionable tracers: single well chemical tracer test.

Gain factors on secondary recovery (or EOR) oil fields are estimated through oil saturation value (Sor). The productivity in mature fields may be prolonged by means of reduction of Sor using a suitable push fluid. One of the most used methods to determine the Sor value *in situ* is based on the chromatographic separation of oil-water partitioning tracer and non-partitioning tracer.

The residual oil represents the oil that could not be displaced after a swept with a specific push fluid. The most common push fluid is regular water, but differences on temperature, salinity, even in additives (such as surfactants, polymers, etc.) conduce to a different value of Sor. Thus, the determination of Sor is an essential requirement to select a specific push fluid.

This paper focus on testing and tuning up the technology at laboratory scale to identify important parameters related to design, performance, and interpretation of Single Well Chemical Tracer Tests (SWCTT) results. The comparison of the volumetric Sor on a controlled porous media against the Sor determined by SWCTT was the objective of this research.

The successful of results will be the knowledge bases to implement this kind of test at oil field scale in Argentina.

INTRODUCCIÓN

El ensayo *Single Well Chemical Tracer Test* (SWCTT) se realiza en un único pozo (inyector-productor) y permite calcular *in situ* la saturación residual de petróleo (Sor), utilizando trazadores químicos particionables, para una región objetivo. La Sor, en un yacimiento, es la fracción de petróleo retenida en el volumen poral de una roca, al final del proceso de desplazamiento del mismo. También, es uno de los parámetros que determinan el potencial productivo y el valor económico de un yacimiento candidato a producir por recuperación secundaria y/o terciaria. Es habitual considerar que un yacimiento maduro, en su etapa final de recuperación secundaria, aún mantiene más de un tercio del petróleo original.

Los ensayos SWCTT, requieren medir el retraso que experimenta un trazador particionable

respecto a uno no-particionable 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 debe ser el interior del reservorio y el de finalización, el mismo pozo. Esto exige que uno de los trazadores deba generar al otro en el punto de inicio. Los primeros experimentos a escala de laboratorio, que usaron una reacción química para producir un trazador *in situ* fueron reportados por Harry Deans en 1967 (Deans H., 1971). Él propuso inyectar un banco de acetato de etilo en una capa de arena que contenía hidrocarburo líquido a saturación residual. Al ser contactada agua de alto pH, por el banco de ésteres, se desarrolló la reacción de hidrólisis, produciendo alcohol etílico y acetato de sodio. La separación entre los dos picos de los registros de concentración de ambos compuestos en su viaje hacia el pozo, se utilizó para determinar el valor de Sor.

En la actualidad el ensayo SWCTT, ha evolucionado en cuanto a complejidad pero siempre basado en los ensayos iniciales que postuló Harry Deans (Saudi Aramco *et al.* 2016; Deans H *et al.* 1980, 2000, 2007).

Esquemáticamente, un ensayo SWCTT consta de cuatro períodos, tres de los cuales se aprecian en la siguiente figura (Fig. 1):

Período de consolidación de la Sor: se inyecta un volumen suficientemente grande de agua de recuperación secundaria o agua con aditivos (EOR) tal que se garantice un valor de Sor propio del tratamiento.

Período de inyección: Se inyectan en el pozo el trazador reactivo y un trazador de balance de masa. Comúnmente estos son un éster-alquilo y un alcohol respectivamente. Posteriormente se inyecta un volumen de empuje, compuesto por la misma agua del periodo anterior y el alcohol de balance de masa, para llevar al éster hacia el interior, lejos del pozo. El trazador de balance de masa comúnmente es un alcohol no soluble en la fase oleosa, y se utiliza para poder diferenciar el agua de formación con la inyectada durante este período.

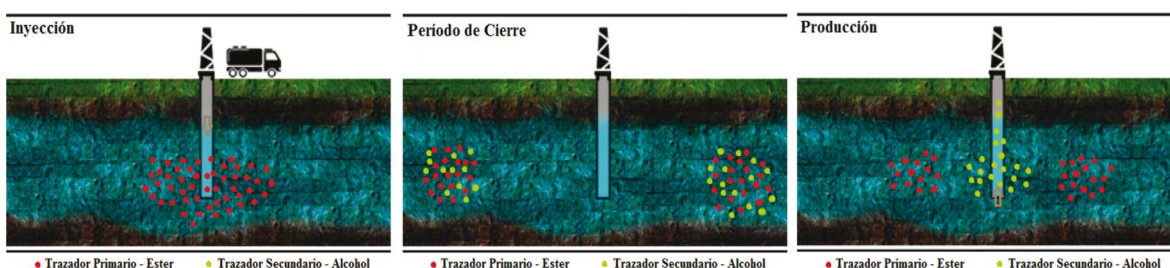


Figura 1. Períodos de ensayo SWCTT. A) Inyección, B) Cierre, C) Producción.

Período de cierre: Comienza una vez finalizadas las inyecciones antes mencionadas. En este período se produce la reacción de hidrólisis del éster, formando un nuevo trazador alcohol.

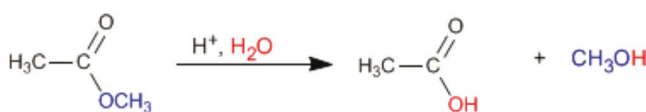


Figura 2. Reacción de hidrólisis ácida de un éster.

La velocidad de la reacción dependerá lógicamente de las condiciones de reservorio, sobre todo de la temperatura y el pH (Begum S., 2001). Es por esto que determinar un tiempo exacto de duración para este período es complejo. Es común que se otorguen entre uno y seis días para lograr alcanzar entre un 10% y 50% del 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, recordar que en los metros recorridos al producir, la reacción sigue ocurriendo.

No obtener un registro de concentraciones de salida de alguno de los trazadores equivale a no poder calcular el valor de Sor. Es por esto que es común colocar adicionalmente un trazador paralelo (trazador alternativo), que tenga una interacción similar al éster con la fase oleosa pero que no reaccione una vez inyectado. El n-propanol suele ser siempre el candidato ideal, dado que en salida presenta registros de concentración vs. volumen producido coincidentes con los del trazador primario.

El ácido producto de la reacción es consumido por los propios componentes del reservorio y no genera ninguna alteración al ensayo.

El alcohol producto de la reacción, presenta un coeficiente de partición nulo frente al petróleo. Es esta razón la que permitirá el desfase en la salida de ambos trazadores y así lograr medir el valor de Sor.

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. Una visión grafica de este período se puede apreciar en la Fig. 1B.

Período de producción: Como se ha mencionado antes, a causa de su capacidad de partición entre las fases, cada uno de los trazadores (primario y secundario) presentan una velocidad de producción distinta, y por ende resultará un factor de retardo característico entre ambas especies. El éster es más soluble en petróleo que en el agua, esta preferencia es lo que se expresa a través del coeficiente de partición entre las fases mencionadas (coeficiente K), el cual siempre es medido en el equilibrio y en condiciones de reservorio (Esteves 2017; Kapoor *et al.* 1979).

$$K = \left(\frac{\text{Concentración del éster en petróleo}}{\text{Concentración del éster en agua}} \right)_{\text{Eq}} \quad \text{Ec. (1)}$$

El coeficiente de partición junto al factor de retardo calculado (β) con los trazadores, permitirán determinar la saturación residual de petróleo como expresa la Ec. (2).

$$S_{\text{or}} = \frac{\beta}{\beta + K} \quad \text{Ec. (2)}$$

Los ensayos SWCTT no son el único método para evaluar la Sor. La medición *in situ* del valor de Sor aquí propuesta, constituye un mejor enfoque particularmente cuando se requiere seleccionar métodos de recuperación mejorada (*enhanced oil recovery* o simplemente: EOR). Si la medición se realiza en celdas de laboratorio resulta engañosa, dado que no copia el estado nativo de la formación rocosa. Al no mantener las condiciones apropiadas, el valor obtenido en estos casos no es totalmente representativo (Salathiel, 1973).

Una de las principales ventajas del ensayo SWCTT es que el trazador puede ser llevado a distancias suficientemente lejanas del pozo, hasta donde se puede asegurar estar en las condiciones de Sor. Siempre se debe recordar que el trazador llegará tan lejos como el volumen de empuje (agua, en los mayores casos) lo lleve. También resulta una ventaja que el volumen de roca ensayada, en este tipo de métodos, es lo suficientemente grande como para considerarlo representativo 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.

METODOLOGÍA DE ENSAYO EN LABORATORIO

La base de cálculo de la Sor se centra en la diferencia de desplazamiento de las curvas de concentración frente al volumen de agua producido, obtenidas para cada trazador. Si no hubiera petróleo en todo el volumen poral, entonces las curvas de los trazadores saldrían solapadas.

Al intentar obtener un valor de Sor mediante este tipo de ensayos a escala laboratorio siempre se debe considerar que su medida es independiente del valor de porosidad, pero no así los volúmenes que se deben utilizar en la experiencia.

De un balance molecular, combinado con la ecuación fundamental para la cromatografía de trazadores en medios porosos, surge la Ec. (3).

$$Q_{\text{primario}} = (1 + \beta) \cdot Q_{\text{secundario}} \quad \text{Ec. (3)}$$

Donde: Q_{primario} es el volumen producido cuando aparece el trazador particionable, $Q_{\text{secundario}}$ es el volumen producido cuando aparece el trazador generado *in situ*, β es el factor de retardo.

Tanto Q_{primario} , como $Q_{\text{secundario}}$ deben ser determinados al final del ensayo para poder obtener el factor de retardo β necesario para el cálculo de Sor.

Por lo tanto, el objetivo se centra en las distintas formas de calcular el factor de retardo a partir de las mediciones de las concentraciones de los trazadores.

Arreglo Experimental

En el presente ensayo, el reservorio estuvo representado por una columna empacada con arena. El arreglo experimental consistió de un tubo de acrílico de 94 cm de longitud, 4.1 cm de diámetro y 0.4 cm de espesor de pared (volumen interno 1220 mL), válvulas esféricas roscadas en ambos extremos; o-rings en las juntas y arena de fractura de malla 12/20 y densidad 1502.6 gr/L.

El lecho fijo se colocó a través del método de inundación, que consistió en completar el volumen de la columna con agua y, lentamente, con movimientos vibratorios, agregar el relleno previamente pesado. El volumen desplazado de líquido fue recolectado y medido con precisión.

Fueron necesarios 1833.2 gr de arena que desplazó un volumen de 810 mL de agua.

La relación entre el volumen inicial y el volumen desplazado de agua nos permitió calcular la porosidad del sistema. La porosidad representa la totalidad del volumen de huecos dentro de los granos de la malla respecto al volumen total del sistema en estudio, según la Ec. (4)

$$\varphi = \frac{VT - VR}{VT} \quad \text{Ec. (4)}$$

Donde: φ es la porosidad del sistema, VT el volumen total del sistema, VR el volumen neto de la roca.

Se obtuvo una porosidad de 33,6%, es decir un valor representativo de un medio poroso estándar. Esto nos dio la pauta de una distribución estrecha del diámetro de granos de malla logrando así un empaque homogéneo.

El tubo de acrílico fue recubierto por un serpentín de cobre y todo el sistema se aisló con material de aislación. Los fluidos fueron bombeados al interior del sistema utilizando bombas de pistón, y fueron extraídos de él mediante una bomba de vacío. Todos los fluidos que ingresaron al sistema fueron filtrados previamente con filtros de vidrio sinterizado de 0.45 μm de poro.

Los parámetros del ensayo fueron: Caudal de inyección y producción: 5 mL/min; Presión: 10 psi (para desplazar fluidos al interior del tubo); Temperatura: 75°C (baño térmico, exterior) y 46°C (interior del tubo); Fluidos: Agua de red (como fase acuosa), y combustible tipo EURO+DIESEL (como fase oleosa).

En la Fig. 3 se muestra el arreglo experimental utilizado.

En primer lugar se realizó el desplazamiento del agua utilizada para el empacado de la columna utilizando una fase oleosa (alrededor de cinco volúmenes porales), para lo cual se debió vencer una presión capilar mínima. Cuando la fase oleosa invadió los poros más pequeños, la presión capilar fue máxima, como también lo fue la saturación de hidrocarburo, por otro lado la saturación de agua fue mínima, la cual se conoce como saturación de agua irreductible (Swi). Para determinar estas saturaciones, se puso el sistema en modo inyector-productor. Esto es, por un extremo se inyectaron los fluidos y por el otro se recolectaron. La recolección acumulada siempre fue medida con precisión.



Figura 3. A) Columna de acrílico rellena con su serpentín colocado. B) Arreglo final.

La inyección del combustible se realizó por un extremo de la columna y, por el extremo opuesto se midió el volumen de agua desplazado, hasta que una mezcla de ambos fluidos comenzó a producirse. El volumen desde que esto ocurrió hasta que solo salió el combustible limpio también fue medido. La Tabla 1 muestra los datos obtenidos de esta experiencia.

Tipo de fluido	V. Inicial (mL)	V. Desplazado (mL)	V. Final (mL)
Agua de red	410	290	120
Combustible	2000	1710	290

Tabla 1. Resultados empuje con combustible.

A partir de la Tabla 1 se calcularon los valores de saturación, como el volumen de fluido respecto del volumen poral del sistema en estudio:

$$S = \frac{\text{Volumen de Fluido}}{\text{Volumen Poral Total}} \quad \text{Ec. (5)}$$

Los valores obtenidos fueron: $S_{wi} = 0.29$ y $S_o = 0.71$.

Una vez lograda la saturación del sistema se dio inicio al primer período del ensayo SWCTT. Se utilizó un banco de aproximadamente dos volúmenes porales hasta lograr la saturación residual del combustible. El procedimiento fue el mismo que en la operación de inyección de combustible. La Tabla 2 muestra los datos medidos.

Tipo de fluido	V. Inicial (mL)	V. Desplazado (mL)	V. Final (mL)
Agua de red	120	1755	365
Combustible	290	245	45

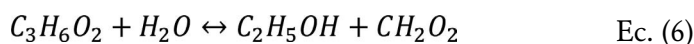
Tabla 2. Resultados empuje con agua de red.

Como el valor de S_{or} se obtuvo a través de mediciones de volúmenes, la llamaremos de ahora en más " $S_{or\text{volumetrica}}$ ", calculado (usando de la Ec. (5)) como el volumen de combustible retenido luego del barrido, respecto al volumen poral del sistema. Es decir:

$$S_{or\text{volumetrica}} = \frac{\text{Volumen de Fluido}}{\text{Volumen Poral Total}} = \frac{45\text{ml comb. retenido}}{410\text{ml}} = 0.109$$

La saturación de agua respecto del volumen poral del sistema sumado a la S_{or} , debe dar el 100% de saturación. Por lo que se puede calcular la saturación de agua como; dando así $S_{wi} = 0.891$.

Durante el Período de Inyección, se inyectaron en la columna el trazador reactivo y un trazador de balance de masa. El trazador reactivo fue un éster, formiato de etilo (FE) y el trazador de balance de masa metanol (MeOH). Se espera que el éster se hidrolice en el interior del tubo de acrílico formando etanol (EtOH), trazador alcohol, y ácido fórmico según la Ec. (6).



La inyección de los trazadores se realizó por una vía acoplada en la entrada del tubo y de la forma más rápida posible, para lograr representar una inyección en pulso perfecto respecto al tiempo total de inyección. Se inyectaron 10 mL de solución de 10000 ppm FE y 5000 ppm n-propanol, que fue empujada por un banco de 310 mL de solución de 2500 ppm MeOH. El tiempo de inyección fue de 60 min.

La Fig. 4 muestra el arrastre del trazador hacia el final de tubo, el cual no presentó problemas de canalización o estancamiento.

Una vez completado el empuje del trazador particionable, se inició el período de cierre. Para este ensayo en particular, dadas las condiciones de temperatura y concentración, se estimó un tiempo total de 48 hs.

Se tomaron muestras de 2 mL exactos en viales para

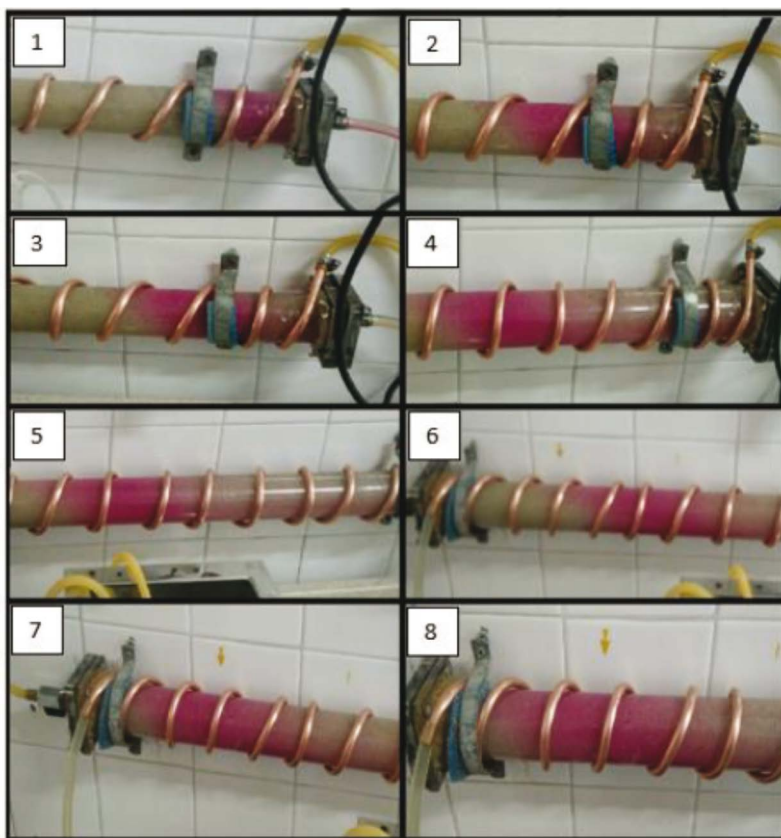


Figura 4. Visualización colorimétrica del avance de un trazador dentro de la columna rellena.

cromatografía y fueron medidas inmediatamente por HS/GC/FID.

Las curvas típicas de concentración de un ensayo SWCTT tienen forma acampanada, es por esto que se decidió tomar muestras con un intervalo de 2 minutos, para luego de la muestra N°10 bajar a 1,5 minutos (zona de interés). El volumen acumulado de producción fue medido con exactitud al momento de la toma de cada muestra, siendo al final del ensayo de 393 mL. El volumen final acumulado en viales fue de 140 mL, con lo cual el volumen acumulado producido final fue de 533 mL.

RESULTADOS

Los resultados son reportados bajo las siguientes simplificaciones: 1) Los fluidos son incompresibles. 2) La fase oleosa es inmóvil. 3) La reacción química ocurre solamente en el medio poroso. 4) El flujo másico del trazador es mucho menor que el flujo másico de agua. 5) La formación es homogénea e isotrópica.

Los resultados del ensayo SWCTT se muestran en las Fig. 5, 6, y 7.

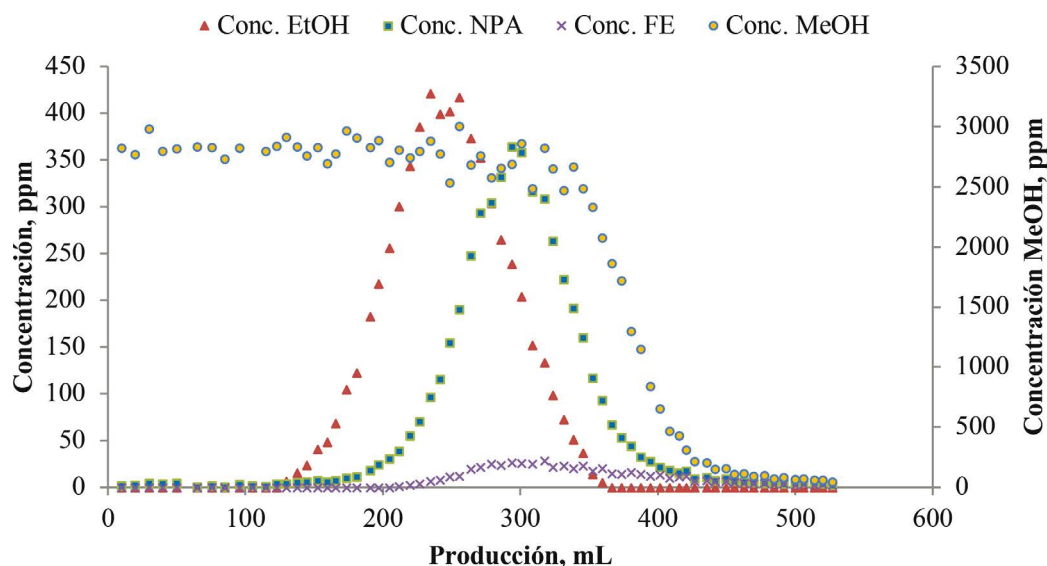


Figura 5. Resultados de la concentración de cada trazador en función del volumen acumulado producido.

En la Fig. 5 se muestra la evolución de todos los trazadores durante el ensayo. Se observa claramente el desfase buscado, esto es, la curva del trazador no particionable (EtOH) se adelanta respecto a la curva del trazador particionable (FE). Ésta última bien copiada por el trazador alternativo (NPA). Por otro lado la curva del trazador de balance de masa (MeOH) presenta la forma esperada.

La Fig. 6 muestra la separación de los trazadores particionable y no particionable resultante de la hidrólisis. Se observa que la concentración de formiato de etilo que se produjo fue baja lo que indica que el tiempo de cierre fue demasiado extenso. Por esta razón, en la Fig. 7 se comparan los registros del trazador alternativo con el no particionable, a fin de utilizarlo para el cálculo de S_{or} .

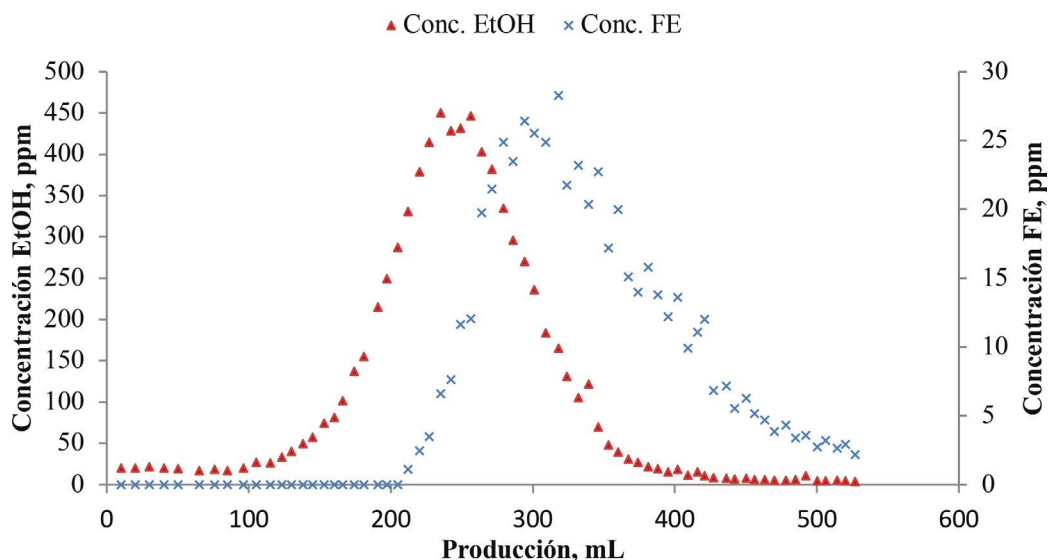


Figura 6. Comparación de la concentración de Etanol y Formiato de Etilo frente al volumen acumulado producido.

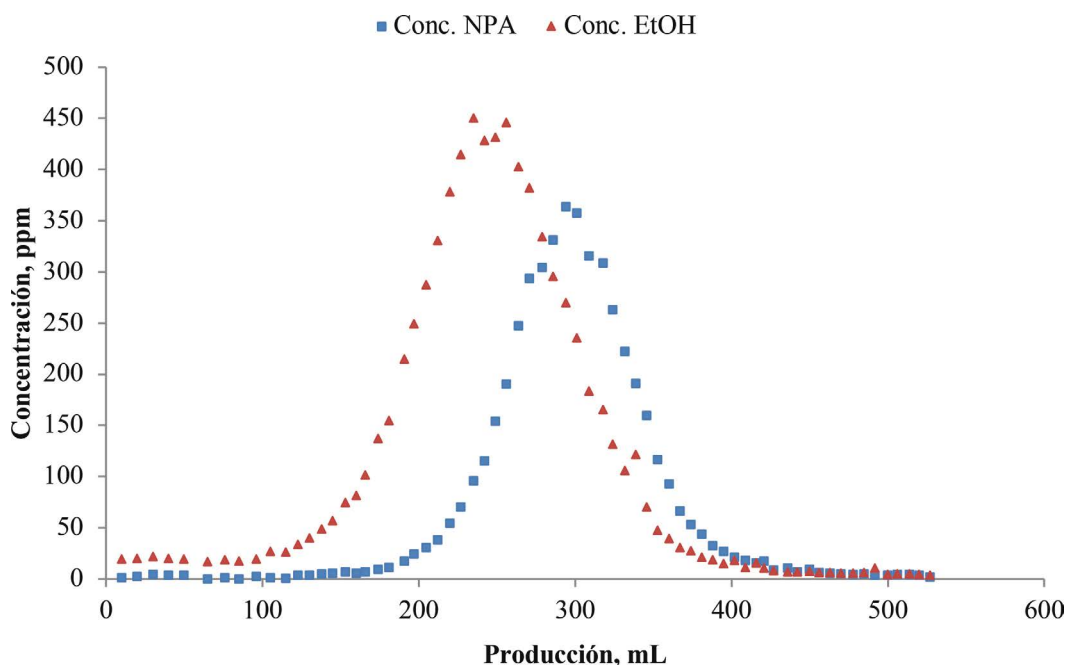


Figura 7. Comparación de la concentración de Etanol y n-propanol frente al volumen acumulado producido.

Cálculo por ajuste matemático del valor de Sor.

Se realizó la integración de los ajustes matemáticos (ver Fig. 8) a los registros de concentración de la Fig. 7. El objetivo del ajuste fue calcular el factor de retardo β .

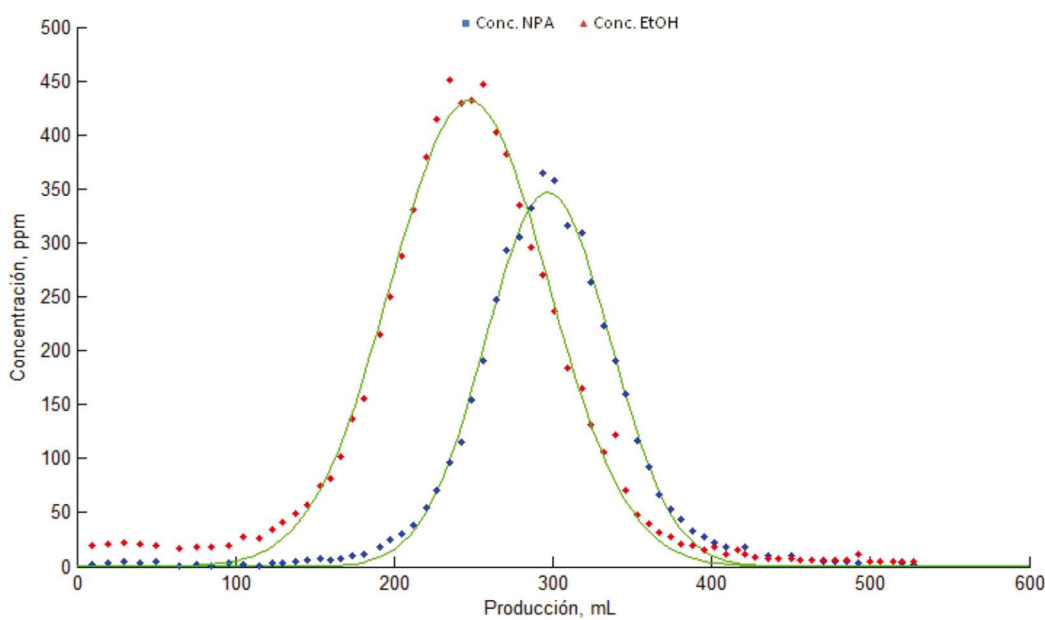


Figura 8. Ajuste numérico de los resultados obtenidos.

A partir de la Ec. (3), se despeja el factor de retardo .

$$\beta_{\text{NPA}} = \frac{Q_{\text{NPA}}}{Q_{\text{EtOH}}} - 1 \quad \text{Ec. (7)}$$

Donde: Q_{NPA} y Q_{EtOH} son los volúmenes producidos cuando aparecen los trazadores n-propanol y etanol, respectivamente. Dichos volúmenes se obtuvieron como indica la Ec. (8).

$$\bar{Q}_i = \frac{\int_0^\infty C_{i(Q)} Q dQ}{\int_0^\infty C_{i(Q)} dQ} \quad \text{Ec. (8)}$$

Donde $C_{i(Q)}$ refiere a las concentraciones obtenidas para el trazador “i” graficadas en función del volumen de producción Q , $\bar{Q}_i$ y se conoce como volumen medio de residencia.

Los valores obtenidos fueron $Q_{\text{NPA}}=296.88\text{mL}$ y $Q_{\text{EtOH}}=247.53\text{mL}$, lo que utilizando la Ec. (7) dio un valor de $\beta=0.199$.

Para calcular la Saturación Residual del petróleo, según la Ec. (2), es necesario conocer el valor del coeficiente de partición. El mismo fue determinado en el laboratorio, por sextuplicado a 45°C , dando un valor de $K=1.54$.

Por lo tanto, el valor de S_{or} queda como: $S_{or} = \frac{0.199}{0.199+1.54} = 0.114$

CONCLUSIONES

Se realizó un ensayo Single Well Chemical Tracer Test a escala laboratorio en el Laboratorio de Trazadores de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional del Comahue, obteniéndose mediante el mismo un valor de S_{or} igual a 0.114. Este valor es muy cercano al 0.109 medido previamente por volumetría.

El resultado anterior se obtuvo definiendo previamente parámetros de diseño tales como, relación de volumen de trazador respecto al volumen del medio poroso a explorar, tiempo de inyección, tiempo de remojo, tiempos de desplazamiento y producción, relaciones entre caudales y volúmenes.

Asimismo, se ajustó una técnica analítica de cromatografía gaseosa, que se aplicó no solo al ensayo en sí, sino también en las determinaciones complementarias del coeficiente de partición y el estudio de la cinética de la hidrólisis.

Merece una corrección el tiempo de remojo que resultó excesivo, generando un elevado consumo de éster, situación que fue corregida gracias a la inyección del trazador alternativo (NPA), con lo cual se confirma la importancia de un trazador paralelo como reaseguro, en previsión de un excesivo avance de la hidrólisis.

Este primer paso para la optimización de todos los parámetros involucrados en estos ensayos, facilitará el diseño a escala real, mediante un escalado apropiado.

REFERENCIAS

- | | |
|---|---|
| Begum Shakila (2001) - Alkyl Formates Esters Hydrolysis in Aqueous Medium | Esteves, P. N. (2017) - "Estudio del comportamiento de trazadores particionables en sistemas petróleo/agua, para ser usados en diagnóstico de reservas en la industria petrolera". Tesis de doctorado, Universidad Nacional del Sur. Directores: B.S. Fernández Band y G.H. Crapiste. |
| Deans Harry A. (1971) - Method of determining fluid saturations in reservoirs, US patent #3623842 | Kapoor, Sunil (1979) - Determination of Chemical Tracer Partition Coefficients, M.S. Thesis, Rice University |
| Deans Harry A., Stephen Majoros (1980) - The single well chemical tracer method for measuring residual oil saturation - Final Report | Salathiel R.A. (1973) - Oil recovery by surface film drainage in mixed-wettability rocks. SPE-4104-PA |
| Deans Harry A., Carlisle C. (2000) - Single Well Chemical Tracer Test Handbook | Saudi Aramco, Institutt for Energiteknikk, Restrack |
| Deans Harry A., Carlisle C. (2007) - The single well chemical tracer test a method for measuring reservoir fluid saturations in-situ. Petroleum Engineering Handbook by L.W.Lake (Ed.) Vol. 5 Reservoir Engineering and Petrophysics. SPE | (2016) - A Step-Change for Single Well Chemical Tracer Test SWCTT: Field Pilot Testing of New Sets of Novel Tracers. Restrack. SPE-181408-MS |