

Metodología de selección de sistemas surfactantes para procesos de recuperación mejorada de petróleo en reservorios no convencionales tipo *shale*

Por *Alvaro Campomenosi, Catalina Ruzzante, Ezequiel Gonzalez Pelegri y Diana Masiero* (YTEC) y *Ana Marlats* (YPF)

El presente trabajo tiene como objetivo seleccionar un sistema surfactante que pueda utilizarse en un proceso de recuperación mejorada de petróleo en un *play* de *black oil*. Para tal propósito se diseñó un *workflow* experimental que permitió evaluar la potencialidad de diversos agentes surfactantes tanto fuera como dentro de un medio poroso.

Los recursos no convencionales han transformado significativamente el panorama de la industria del petróleo en estos últimos tiempos. Sin embargo, la mayoría de los pozos de los yacimientos no convencionales sufren una drástica declinación en la producción en un corto período de tiempo. Dicha producción depende de la velocidad de transferencia de los fluidos entre la matriz de baja permeabilidad y la red de fracturas de alta permeabilidad (Al-Hadhrami y Blunt 2000). Diversos factores afectan la velocidad de transferencia de hidrocarburos, entre los cuales se destacan: la mineralogía de la roca reservorio, las complejidades geológicas (fallas, stress), la permeabilidad de la matriz, la estrategia de estimulación (volumen de fluido, tipo y cantidad de agente de sostén) y producción, etc.

Cuando la producción de petróleo cae por debajo de la línea económica, en el reservorio aún queda entre un 90-98 % del petróleo original in situ (OOIP). Esta situación genera un escenario sumamente propicio para desarrollar e implementar metodologías que revitalicen los plays no convencionales que actualmente se encuentran en recuperación primaria. Una alternativa que se ha evaluado recientemente es la refracturación del reservorio a fin de mejorar la producción de petróleo. Sin embargo, este proceso es relativamente caro y solamente se puede restaurar la producción, de manera temporal, una o dos veces a lo largo de la vida del pozo (Asala 2016). Con el objetivo de incrementar el factor de recobro de petróleo, diversos investigadores han explorado técnicas de recuperación mejorada de petróleo (EOR, *Enhanced Oil Recovery*) que permitan acelerar el proceso de interacción matriz-fractura y, como consecuencia de ello, mejorar la vida útil económica de *tales plays* (Hatiboglu y Babadagli 2004; Balasubramanian 2018).

En el último tiempo diversos investigadores han estado investigando el uso de surfactantes con el propósito de mejorar el rendimiento de los tratamientos de fracturación hidráulica. Diversos resultados experimentales pusieron en evidencia que el uso de agentes tensoactivos, en el fluido de fractura, pueden inducir la alteración de la mojabilidad de la roca reservorio y, como consecuencia de ello, favorecer los procesos de imbibición espontánea (Alvarez 2014).

El proceso de imbibición espontánea está mayormente controlado por las fuerzas capilares. En presencia de dos fluidos inmiscibles, se genera una presión capilar la cual impacta en el proceso de imbibición. La presión capilar (P_c) se define como la diferencia entre la presión de un fluido no mojante (P_{nw}) menos la presión del fluido mojante (P_w) y se relaciona con la IFT (σ , *interfacial tension*), el ángulo de contacto (θ) y el radio poral (r) a través de la ecuación de Young-Laplace (Figura 1).

La mojabilidad definida como la “*tendency of one fluid to spread onto a solid surface in presence of other immiscible fluid*” (Green and Willhite 1998) juega un rol importan-

$$P_c = P_{nw} - P_w = \frac{2\sigma \cos\theta}{r}$$

Figura 1. Ecuación de Young-Laplace

te en procesos de recuperación mejorada, ya que la distribución y flujo de los fluidos (petróleo y agua) en el reservorio durante el drenaje están fuertemente influenciados por la misma (Morrow 1990).

En un sistema *water-wet* el valor del ángulo de contacto (θ), medido desde la fase mojante, es menor a 90° indicando presiones capilares positivas de acuerdo con la figura 1. En un sistema *oil-wet* el ángulo de contacto (θ) es mayor a 90° resultando en presiones capilares negativas. Para que una roca absorba o imbiba agua, la presión capilar tiene que ser más alta que cero (Neog and Schechter 2016).

Para poder lograr la imbibición de agua en la matriz a fin de desplazar los hidrocarburos líquidos desde los poros de la misma, es necesario que la roca sea más *water-wet*, dando una presión capilar mayor que cero. Por lo tanto, la alteración de la mojabilidad cambia los valores de presión capilar de negativo a positivo, favoreciendo la imbibición espontánea y movilizándolo el petróleo con la ayuda de las fuerzas de gravedad (Alvarez et al. 2017)

Alvarez et al. (2017) evaluaron la performance de distintas familias de surfactantes y de un nanofluido complejos (CnF) en la alteración de la mojabilidad y recuperación de petróleo en muestras de roca de la Formación Bakken. Los resultados obtenidos, a partir de las medidas de ángulo de contacto, pusieron en evidencia que la alteración de la humectabilidad depende en gran medida de la mineralogía de la roca y de la naturaleza del surfactante utilizado. A su vez, los resultados de imbibición demostraron que los surfactantes tienen mayor capacidad de imbibición que el agua y, por lo tanto, una mayor capacidad de producción de petróleo. Por otro lado, Hashimah Alias et al. (2015) sugieren la utilización de nanoemulsiones en procesos de recuperación de petróleo en reservorios tipo shale ya que presentan excelentes propiedades tensoactivas, de alteración de mojabilidad y tamaños nanométricos que permiten penetrar en las gargantas porales de formaciones de baja permeabilidad. En relación a esto, Gupta et al. (2016) define a las nanoemulsiones como emulsiones, cinéticamente estables, con tamaño de gota del orden de 100 nm.

En el caso de los reservorios tipo *shale oil*, atendiendo a la particularidad de la roca *shale* (especialmente la Formación Vaca Muerta) cuya mojabilidad es mixta y en algunos casos preferencial al petróleo, uno de los métodos propuestos es inyectar algún sistema surfactante que reduzca la tensión interfacial (petróleo-agua) y modifique la preferencia de la roca a ser mojada por petróleo convirtiéndola en un sistema más *water wet*. Esto ayudaría al proceso de imbibición que se produce en la matriz a través de la reducción de las presiones capilares (Tuero et al. 2017).

Objetivos y alcance

El objetivo del presente trabajo radica en evaluar y seleccionar el mejor sistema surfactante que pueda utilizarse en un proceso de recuperación mejorada de petróleo (EOR) en un *play* de *Black Oil*.

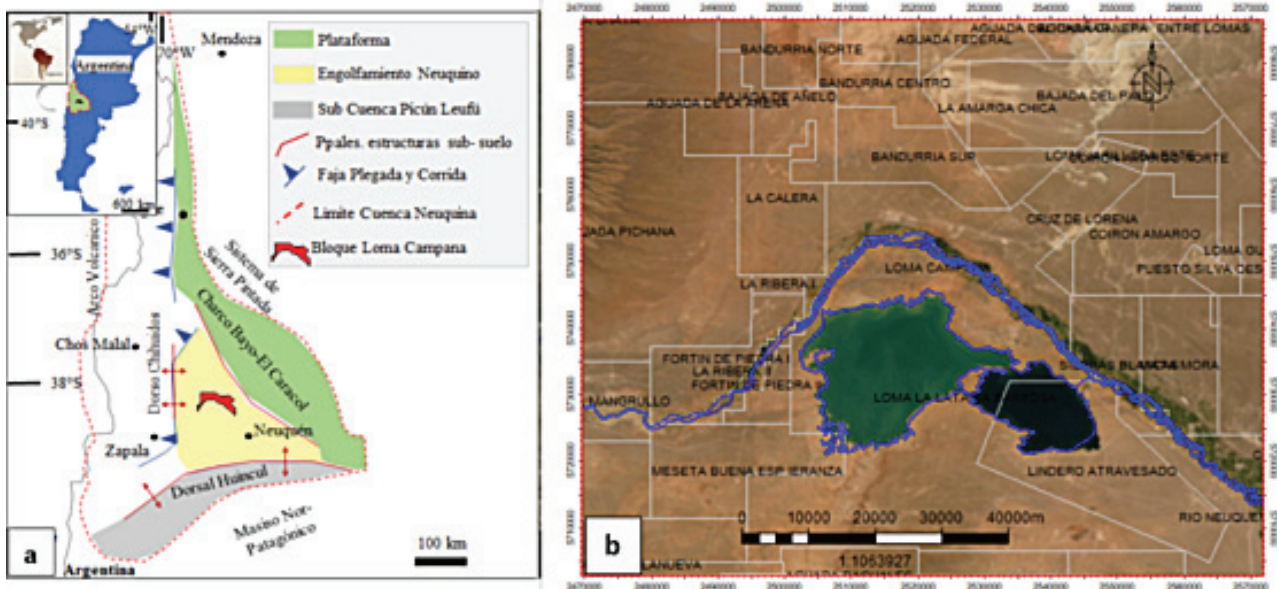


Figura 2. a) Loma Campana dentro del marco morfoestructural de la Cuenca. b) Mapa de ubicación.

La zona de referencia, para el desarrollo del estudio, fue el bloque Loma Campana. El mismo se localiza en el centro de la Cuenca Neuquina, en la región morfoestructural conocida como Engolfamiento Neuquino (Figura 2.a), al norte del área de reserva histórica de Loma La Lata-Sierra Barrosa (Figura 2.b) (Licitra *et al.* 2018).

Por último, se evaluó la potencialidad de los sistemas surfactantes en un ensayo de recuperación de petróleo dentro de un medio poroso representativo de la zona de estudio.

Metodología experimental

En la figura 3 se presenta el flujo experimental desarrollado y ejecutado en el laboratorio. En primera instancia, se realizó el muestreo y caracterización de la roca reservorio y de los fluidos (petróleo, agua de fractura, agua de *Flow back*). Posteriormente, se llevó a cabo la caracterización de diversos sistemas surfactantes (surfactantes propiamente dichos, microemulsiones y nanoe-mulsiones) obtenidos de diversas compañías químicas.

Caracterización de la roca reservorio

Estudio mineralógico por difracción de Rayos X: roca total y fracción arcillas

Las muestras fueron acondicionadas mediante lavado a reflujo con Soxhlet, utilizando como solvente una mezcla de diclorometano/metanol 9/1. El procedimiento se realizó hasta no observar coloración de solvente.

La difracción de rayos X se realizó en un equipo Bruker D8 Advance. El barrido se hizo a 40kV y 40mA entre 5 y 70°2θ con un paso de 0,02°2θ y un tiempo de 0,5seg/paso. La identificación de las fases cristalinas se

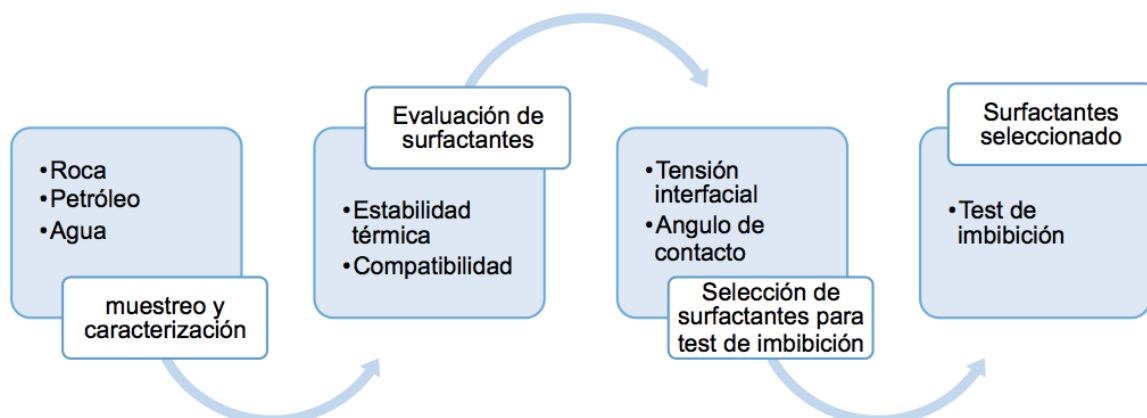


Figura 3. Metodología desarrollada para selección de sistema surfactante.

realizó con el programa X'Pert HighScore y la base de datos PDF-4+ de la International Centre for Diffraction Data (ICDD). La cuantificación de las fases (ej: cuarzo, calcita, feldespatos) se llevó a cabo utilizando el programa TOPAS de refinamiento estructural, aplicando el método de Rietveld (Rietveld, 1969).

Roca total

Las muestras fueron analizadas mediante difracción de rayos-X por el procedimiento de polvos. Estos polvos se obtuvieron mediante molienda húmeda con etanol en un molino de bolas de mesada marca Restch MM400. La cantidad de muestra utilizada para la determinación de roca total fue de aproximadamente 1,5 g.

Fracción menor a 2 µm - Arcillas

Las muestras fueron disgregadas y tratadas con solución buffer de acetato de sodio y agua oxigenada para eliminar carbonatos y materia orgánica, respectivamente (Moore y Reynolds, 1997). Luego se pusieron en contacto con una solución de cloruro de calcio para intercambiar los cationes presentes en las arcillas por iones Ca²⁺. Finalmente, para separar la fracción menor a 2 µm, se dispersó en agua con ayuda del agregado de un surfactante y sonicación y, por último, se separó por centrifugación.

La solución obtenida se volcó sobre vidrio portaobjeto y se dejó secar a temperatura ambiente para la obtención del agregado orientado secado al aire. La misma muestra fue sometida a una atmósfera de etilenglicol a 55°C para obtener el agregado orientado glicolado.

Estudio Petrofísico

La porosidad total fue determinada en las muestras "as received" empleando la metodología Y-TEC. La misma consiste en determinar el volumen *bulk* por picnometría con mercurio, luego el volumen de grano "as received" con un Porosímetro de Helio para cálculo del *Gas Filled Porosity* (GFP) y el resto de los fluidos usando la técnica de RMN con el equipo de Oxford Geospec 2.53 de baja frecuencia (2MHz).

Estudio Geoquímico

Los datos geoquímicos (COT, IH, Tmax, etc.) se obtuvieron por pirólisis en el Equipo RockEval 6

Caracterización de petróleo

Se seleccionaron muestras de petróleo libres de productos químicos (inhibidores de parafina y/o asfaltenos, inhibidores de corrosión, etc.) a fin de tener muestras representativas del fluido del pozo. Previo a la caracterización, las muestras se acondicionaron separando el agua libre y en emulsión presentes en ellas. Una vez acondicionadas, todas las muestras se mezclaron en una única muestra "genérica" la cual se denominó "Mix Oil". A esta

muestra de petróleo genérica se le realizó la caracterización de densidad, viscosidad, TAN (*Total Acid Number*), WAT (*Wax Appearance Temperature*), *Pour Point*, análisis SARA y peso molecular medio.

Evaluación de sistemas surfactantes

Se evaluaron 6 productos químicos de tipo surfactantes con propiedades acordes a las condiciones fisicoquímicas del reservorio (temperatura y salinidad) y mineralogía de la roca reservorio. En la tabla 1 se detallan los productos utilizados.

| Producto | Tipo | Gravedad Específica | pH |
|----------|------------------|---------------------|---------|
| A | nano emulsión | 0,924-0,984 | s/d |
| B | nano emulsión | s/d | s/d |
| C | solución micelar | 0,96 ± 0,02 | s/d |
| D | micro emulsión | 0,96 | 6,5-7,5 |
| E | nano emulsión | 1 ± 0,05 | 5-8 |
| F | solución micelar | 1,05 | 3-6 |

Tabla 1. Productos químicos analizados.

Ensayo de estabilidad térmica

Este ensayo se realizó con el propósito de evaluar la estabilidad de los surfactantes a condiciones de temperatura y salinidad. Para cada uno de los surfactantes se prepararon soluciones acuosas, a 2 gpt (*gallons per thousands*) de concentración, utilizando aguas sintéticas de similar composición al agua de *Flow Back* y al agua de fractura (tabla 2). Las soluciones se envejecieron en estufa durante treinta días a temperatura de reservorio (100 °C). Durante el proceso de evaluación, se observó el aspecto de las soluciones poniendo énfasis en la homogeneidad, turbidez, separación de fases, presencia de precipitado, etc.

| Iones | Concentración | Agua de Flow Back | Agua de fractura |
|-------|---------------|-------------------|------------------|
| Na+ | [ppm] | 20.063 | 92 |
| Ca2+ | [ppm] | 12.027 | 29 |
| Mg2+ | [ppm] | 2.180 | 8 |
| Cl- | [ppm] | 57.999 | 110 |
| HCO3- | [ppm] | 550 | 81 |
| SO4= | [ppm] | 379 | 86 |
| TDS | [ppm] | 93.198 | 406 |

TDS: *total dissolved solids*

Tabla 2. Composición iónica de aguas: Flow Back y Fractura.

| Muestra | Composición de fluido de fractura | | | |
|---------|-----------------------------------|----------------------------|---------------|-------------------|
| | Surfactante [gpt] | Reductor de fricción [gpt] | Biocida [gpt] | Ruptor PHPA [gpt] |
| 1 | 2 | 1 | 0,25 | 0,5 |
| 2 | 2 | 2,5 | 0,25 | 1,25 |
| 3 | 2 | 4 | 0,25 | 2 |

Tabla 3. Composición del fluido de fractura.

Evaluación de compatibilidad con aditivos de fractura

Con el objetivo de evaluar la compatibilidad entre el surfactante y los aditivos utilizados típicamente en el fluido de fractura, se realizaron ensayos de estabilidad térmica de soluciones acuosas de surfactantes (2 gpt de concentración) en presencia de distintas concentraciones de biocida, reductor de fricción y ruptor de PHPA (*partially hydrolazed polyacrylamide*). En la tabla 3 se muestra la composición de cada una de las muestras evaluadas (distintas etapas de la fractura).

La evaluación de compatibilidad se realizó durante dos semanas a 100°C. Durante todo este periodo de tiempo, se realizaron inspecciones visuales con el fin de observar la calidad de las muestras (homogeneidad, turbidez, separación de fases, presencia de precipitados, etc.). A su vez, previo y post ensayo, se realizaron medidas de tensión superficial, a temperatura ambiente, de todas las muestras. Como criterio de compatibilidad se estableció que la tensión superficial de las soluciones acuosas (2 gpt de surfactante + aditivos), posterior al ensayo, no debían tener un desvío \pm del 10% respecto de su valor de referencia (tensión superficial de solución acuosa de surfactante en ausencia de aditivos) y, además, que no presentasen precipitados a temperatura de reservorio.

Evaluación de tensión interfacial (IFT) y ángulo de contacto

Las evaluaciones de tensión interfacial y ángulo de contacto se realizaron solamente con aquellos surfactantes que pasaron las pruebas de estabilidad térmica y compatibilidad con los aditivos de fractura.

Las medidas de tensión interfacial se llevaron a cabo utilizando tensiómetros ópticos de gota colgante "Pendant Drop" (One attension modelo Theta) y de gota giratorio "Spinning Drop" (Kruss modelo SITE 100) a fin de asegurarse de que los valores obtenidos, para los distintos surfactantes, estén dentro del rango de fiabilidad del equipo. Para cada uno de los surfactantes se prepararon soluciones acuosas, en un rango de concentración de 0,02% - 0,2%, utilizando agua símil de fractura sin aditivos. Todas las medias de tensión interfacial petróleo/surfactante se realizaron a 30 °C. Como referencia se tomó el valor de tensión interfacial del sistema agua de fractura sin aditivo/petróleo, siendo de 25 mN/m a 30 °C.

Las evaluaciones de ángulo de contacto se realizaron con el propósito de evaluar el efecto de mojabilidad de los surfactantes sobre la roca reservorio. Para tal fin, se implementó la metodología de "gota colocada" haciendo uso de un tensiómetro óptico One Attension modelo Theta. Las medidas consistieron en depositar una gota de fluido, de un determinado volumen, sobre la superficie de un *chip* de roca reservorio. El ángulo de contacto es el ángulo formado entre el sólido y la tangente a la superficie de la gota. Dicho ángulo es determinado por el software del equipo a partir del análisis del perfil de la gota. Previo a realizar las medidas, las muestras de roca a ensayar (*chips*) se dejaron

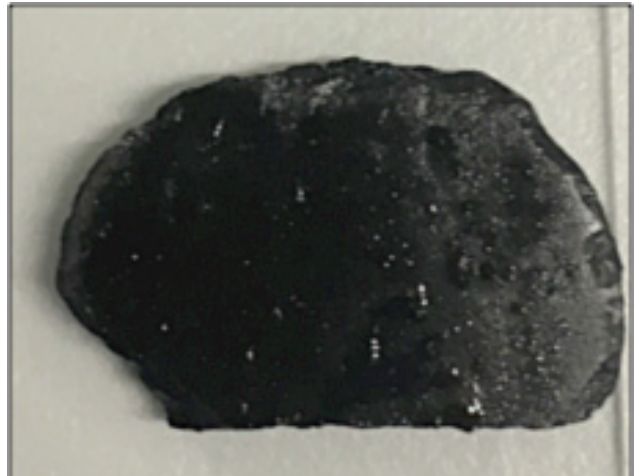


Figura 4. *Chip* de roca reservorio 6-17-22 impregnada con petróleo.

inmersas en crudo durante 30 días (Figura 4). Se realizaron medidas de ángulo de contacto, a temperatura de 25 °C, para los sistemas agua de fractura sin aditivo/roca, petróleo/roca y surfactante/roca.

Ensayo de imbibición en celdas tipo Amott modificado

Las pruebas de imbibición, a temperatura de reservorio, se realizaron con aquellos surfactantes que presentaron la mejor *performance* en las pruebas de caracterización. Respecto al medio poroso, se utilizaron 3 grupos de roca (conformados por 2 plugs c/u y trozos de roca) seleccionados acorde a las características geoquímicas (COT).

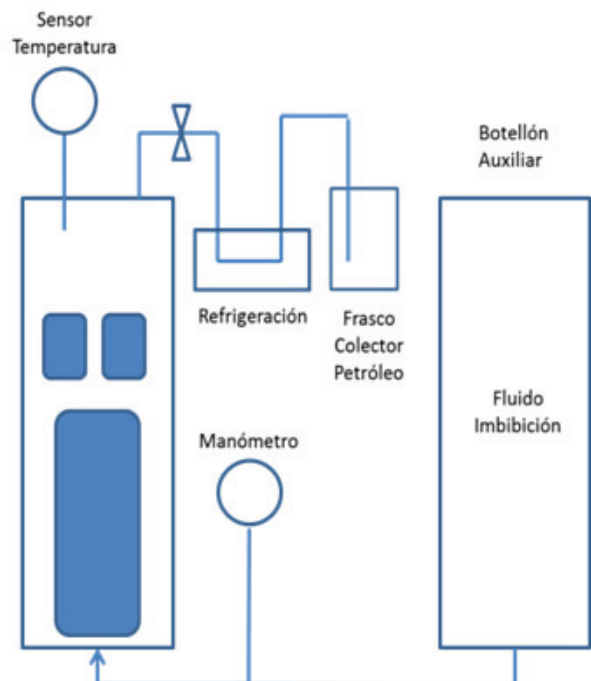


Figura 5. Esquema del dispositivo experimental utilizado en el laboratorio.

| Muestra | Roca Total | | | | | | | | |
|---------|-----------------|-----------------------|--------------------|------------------|-------------------|-----------------|-----------------------|---------------------|------------------------|
| | Cuarzo [wt%] | Feldespatos | | Carbonatos | | Pirita [wt%] | Fluorapatita [wt%] | Esfalerita [wt%] | Filosilicatos [wt%] |
| | | Plagioclasas [wt%] | Potásicos [wt%] | Calcita [wt%] | Dolomita [wt%] | | | | |
| 6-17-22 | 23 | 17 | 3 | 43 | | 2 | | | 12 |
| 6-15-11 | 19 | 16 | 6 | 31 | | 2 | | | 26 |
| 6-14-10 | 32 | 25 | 4 | 19 | | 2 | | | 18 |
| 6-12-9 | 32 | 17 | 5 | 20 | | 2 | | | 24 |
| 6-11-8 | 27 | 22 | 5 | 18 | | 3 | | | 25 |
| 6-10-7 | 17 | 6 | 2 | 68 | 1 | Tr | | | 6 |
| 6-8-6 | 25 | 14 | 4 | 16 | 21 | 1 | | | 19 |
| 6-7-5 | 34 | 15 | 5 | 18 | | 2 | 1 | | 25 |
| 6-6-4 | 21 | 3 | 1 | 71 | Tr | Tr | | Tr | 4 |
| 6-4-3 | 31 | 21 | 6 | 13 | | 3 | 1 | | 25 |
| 6-1-1 | 33 | 22 | 5 | 18 | | 2 | | | 20 |

Tr: trazas

En primera instancia, las muestras de roca fueron saturadas con el petróleo "Mix Oil" previamente acondicionado, mediante vacío y posterior aplicación de presión (1000/2000 psi). La saturación se corroboró por gravimetría y en el caso de los plugs se verificó por técnicas de resonancia magnética nuclear (RMN 2MHz). Las rocas saturadas se colocaron en la celda de imbibición de acuerdo con el esquema presentado en la figura 5.

Posteriormente, el sistema surfactante se inyectó en la celda a una presión que evite la evaporación de los fluidos y se calentó hasta alcanzar la temperatura de reservorio, 100°C. Los ensayos de imbibición duraron entre 12 y 20 días, tomando muestras a distintos intervalos de tiempo.

Resultados experimentales

Caracterización de la roca reservorio

Estudio Mineralógico

En la tabla 4 se visualizan los resultados porcentuales para cada especie mineralógica obtenidos a partir del estudio de difracción de rayos X (Roca total y Fracción arcilla).

Se recalcularon al 100% los porcentajes de minerales de arcillas, cuarzo+feldespatos y calcita+dolomita obtenidos a partir del estudio de DRX (roca total) para obtener la clasificación composicional de las muestras según el diagrama ternario de Gamero-Díaz *et al.* (2012) Figura 10. Seis de las muestras (6-14-10, 6-12-9, 6-11-8, 6-7-5, 6-4-3 y 6-1-1) se localizan en el campo de las fangolitas silíceas mixtas (*mixed siliceous mudstones*), las muestras 6-10-7 y 6-6-4 se corresponden con el campo de las fangolitas carbonáticas ricas en sílice (*silica-rich carbonate mudstones*), las muestras 6-17-22 y 6-8-6 se localizan en el campo de las fangolitas silíceas carbonáticas (*carbonate/siliceous mudstones*) y la muestra 6-15-11 se corresponde con el campo de las fangolitas mixtas (*mixed mudstones*).

| Muestra | Fracción Arcilla <2um | | Clorita [wt%] |
|---------|---|----------------------|------------------|
| | Interestratificado illita/esmectita [wt%] | Illita/Mica [wt%] | |
| 6-17-22 | 17 | 70 | 13 |
| 6-15-11 | 17 | 64 | 19 |
| 6-8-6 | 15 | 57 | 28 |
| 6-7-5 | 19 | 71 | 10 |
| 6-6-4 | 37 | 63 | |
| 6-1-1 | 14 | 60 | 26 |

El % de illita en el interestratificado es del 80% en todas las muestras.

Tabla 4. Resultados del análisis mineralógico por DRX Roca Total y Fracción Arcillas.

Estudio Petrofísico

Los resultados presentados en la tabla 5 arrojan valores de porosidad total acordes a lo esperado para el *target seleccionado de Vaca Muerta, ventana black oil*.

| Muestra | Volumen Bulk [ml] | Densidad de grano "ar" [g/cc] | GFP "ar" [pu] | phi RMN "ar" [pu] | Porosidad Total GFP + RMN [pu] |
|---------|-------------------|-------------------------------|---------------|-------------------|--------------------------------|
| 6-17-22 | 7,55 | 2,49 | 2,66 | 5,90 | 8,56 |
| 6-15-11 | 6,96 | 2,47 | 3,38 | 6,30 | 9,68 |
| 6-14-10 | 8,44 | 2,45 | 4,15 | 7,40 | 11,55 |
| 6-12-9 | 10,41 | 2,46 | 3,24 | 6,40 | 9,64 |
| 6-11-8 | 20,05 | 2,48 | 1,87 | 7,20 | 9,07 |
| 6-10-7 | 16,92 | 2,58 | 1,03 | 4,00 | 5,03 |
| 6-8-6 | 12,71 | 2,58 | 1,41 | 5,50 | 6,91 |
| 6-7-5 | 11,26 | 2,48 | 3,25 | 6,80 | 10,05 |
| 6-6-4 | 14,10 | 2,61 | 2,57 | 3,20 | 5,77 |
| 6-4-3 | 16,19 | 2,40 | 6,36 | 7,90 | 14,26 |
| 6-1-1 | 15,96 | 2,46 | 4,22 | 7,80 | 12,02 |

ar: as received; pu: porosity unit

Tabla 5. Datos petrofísicos de las muestras analizadas.

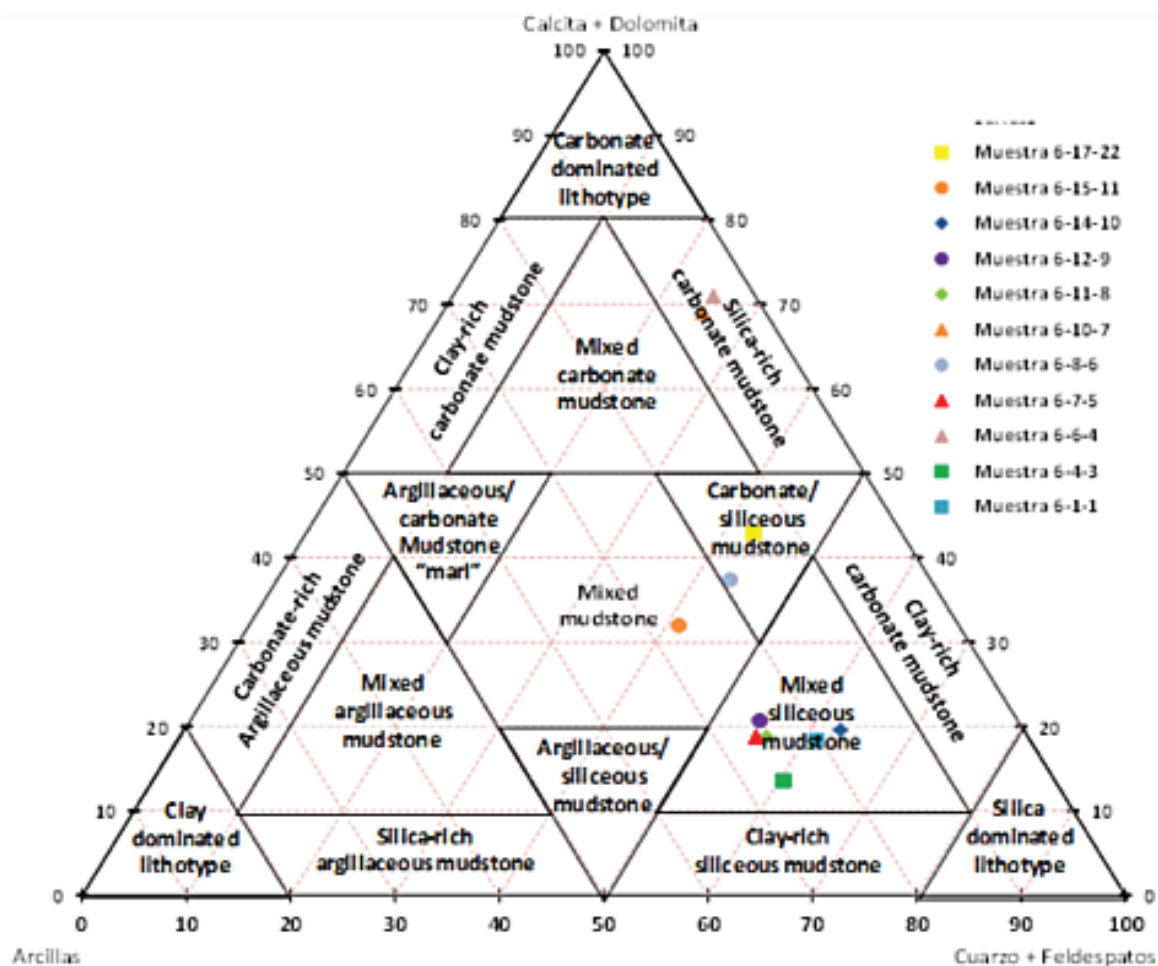


Figura 5. Diagrama ternario composicional obtenido a partir de DRX (Gamero-Díaz et al, 2012).

Estudio Geoquímico

En la tabla 6 se presentan los resultados de pirólisis del RockEval 6. Los valores de T_{max} e IH indican que las muestras se encuentran en ventana de *oil temprano* (Brisson et al. 2020)

| Muestra | COT [wt%] | S1 [mg/g] | S2 [mg/g] | S3 [mg/g] | Tmax [°C] | IH [mg HC/g COT] |
|---------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------------|
| 6-17-22 | 4,84 | 7,73 | 12,24 | 0,28 | 449 | 253 |
| 6-15-11 | 4,85 | 7,62 | 13,11 | 0,35 | 453 | 270 |
| 6-14-10 | 4,94 | 7,7 | 13,34 | 0,28 | 451 | 270 |
| 6-12-9 | 5,1 | 9,02 | 13,15 | 0,30 | 450 | 258 |
| 6-11-8 | 5,64 | 8,28 | 14,36 | 0,22 | 451 | 255 |
| 6-10-7 | 1,48 | 3,6 | 4,12 | 0,14 | 450 | 278 |
| 6-8-6 | 2,76 | 4,5 | 7,32 | 0,23 | 453 | 265 |
| 6-7-5 | 5,81 | 9,53 | 14,63 | 0,23 | 451 | 252 |
| 6-6-4 | 1,69 | 3,75 | 4,4 | 0,11 | 450 | 260 |
| 6-4-3 | 8,08 | 11,72 | 19,79 | 0,21 | 451 | 245 |
| 6-1-1 | 4,34 | 7,89 | 11,01 | 0,15 | 452 | 254 |

Tabla 6. Datos geoquímicos de las muestras analizadas.

Caracterización del petróleo

En la tabla 7 se presentan los resultados de la caracterización del petróleo *Mix Oil*.

Caracterización y selección de sistemas surfactantes

En la tabla 8 se muestran los resultados obtenidos del

| | | |
|--------------------|------------|-------|
| Densidad @ 20 °C | [g/cc] | 0,817 |
| Viscosidad @ 20 °C | [cp] | 5,44 |
| °API | | 41,1 |
| Peso Molecular | | 201 |
| TAN | [mg KOH/g] | 0,02 |
| WAT | [°C] | 20,4 |
| Pour Point | [°C] | -15 |
| Saturados | [%] | 59,9 |
| Aromáticos | [%] | 28,3 |
| Resinas | [%] | 11,2 |
| Asfaltenos | [%] | 0,6 |

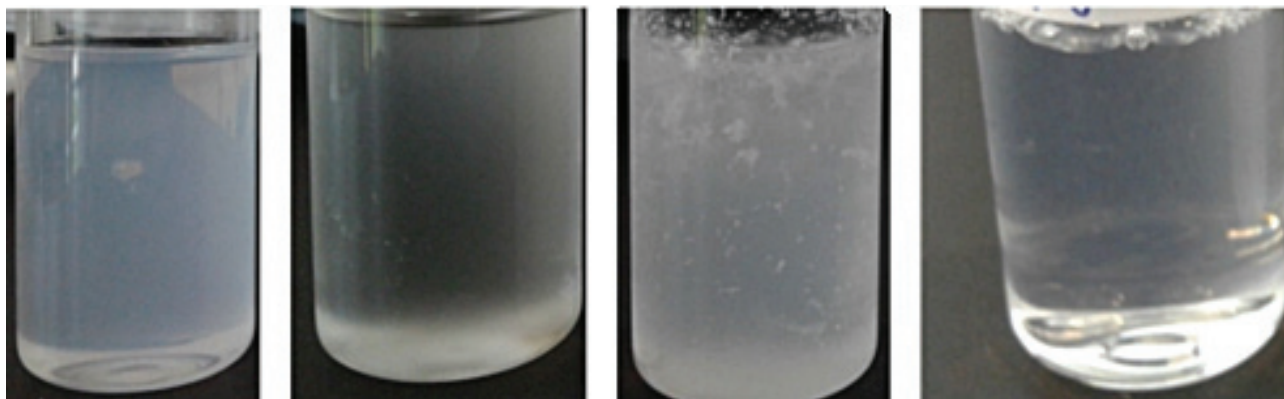
Tabla 7. Principales propiedades del Mix Oil.

Producto A
2 gpt
Agua inyec.

Producto C
2 gpt
Agua inyec.

Producto D
2 gpt
Agua inyec.

Producto E
2 gpt
Agua inyec.



Figurar 6. Aspecto visual de las soluciones surfactante en agua de inyección.

ensayo de estabilidad térmica. Se puede observar que el producto D no es estable a la condición de temperatura del reservorio (100 °C) independientemente de la salinidad del medio. Respecto a los productos B y F, se puede deducir que la estabilidad está influenciada por la sali-

nidad del medio ya que, a temperatura de reservorio, en un agua de baja salinidad (agua de fractura) son estables mientras que en el agua salada (*flow back*) no lo son. A partir de estos resultados se descartó los productos B, D y F para las siguientes evaluaciones.

| Producto | Agua Fractura | | Agua Flow Back | |
|----------|---------------|---------|----------------|---------|
| | 0 días | 30 días | 0 días | 30 días |
| A | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| B | ✓ | ✓ | ✓ | x |
| C | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| D | x | x | x | x |
| E | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| F | ✓ | ✓ | ✓ | x |

✓: estable x: inestable

Tabla 8. Resultados de estabilidad térmica @ temperatura de reservorio (100°C).

| Producto | Muestra | Evaluación en tiempo | | |
|----------|---------|------------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| | | 0 días Ten. Sup [mN/m] | 7 días Ten. Sup [mN/m] | 14 días Ten. Sup [mN/m] |
| A | 1 | 33,6 | 34,0 | 34,8 |
| | 2 | 33,7 | 33,2 | 34,5 |
| | 3 | 34,2 | 33,6 | 34,4 |
| C | 1 | 32,2 | 32,1 | 33,4 |
| | 2 | 32,8 | 32,0 | 33,5 |
| | 3 | 31,9 | 33,4 | 33,9 |
| E | 1 | 30,0 | 32,0 | 32,2 |
| | 2 | 30,8 | 32,7 | 33,3 |
| | 3 | 31,0 | 32,7 | 32,0 |

Tabla 9. Resultados de estudio compatibilidad sistemas surfactantes con aditivos de fractura.

En la figura 6 se presentan los resultados obtenidos en el ensayo de compatibilidad para los 3 sistemas surfactantes seleccionados (A, C y E) con los distintos aditivos que componen el fluido de fractura en cada etapa de esta. A partir del criterio adoptado (variación no mayor a $\pm 10\%$ de la tensión superficial de la muestra), todos los productos surfactantes pasaron de manera exitosa el test de compatibilidad.

En la tabla 9 se reportan los valores de tensión interfacial, a 30 °C y concentración igual a la concentración micro crítica ($C_{\mu C}$), para los surfactantes A, C y E. La concentración micro crítica ($C_{\mu C}$) se define como la mínima concentración de surfactante a partir de la cual la tensión interfacial del sistema se hace independiente de la concentración. Los valores de concentración micro crítica ($C_{\mu C}$) se tomaron como el valor “óptimo” de dosificación de surfactante.

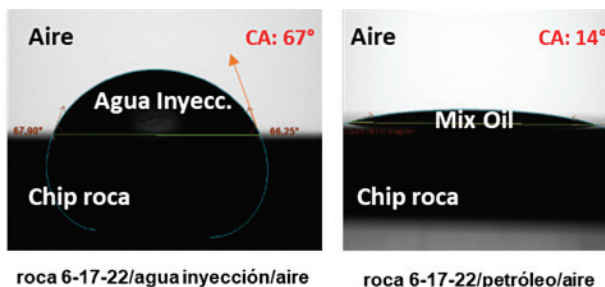


Figura 7. Imagen de los sistemas trifásicos roca 6-17-22/fluido/aire.

| Producto | Concentración micro Crítica (C _μ C) [gpt] | Tensión Interfacial (IFT) [mN/m] @ C _μ C |
|----------|--|---|
| A | 1,5 | 2 |
| C | 2 | 8 |
| E | 1 | 1 |

IFT ref. petróleo-agua fractura @ 30°C: 25 mN/m
gpt: gallons per thousands

Tabla 10. Tabla indicando la C_μC e IFT obtenidas de cada producto.

En la figura 7 se reportan los valores de ángulo de contacto de los sistemas agua de inyección /roca/aire y petróleo/roca/aire para las distintas muestras de roca reservorio. Al comparar, para cada muestra de roca, los ángulos de contacto obtenidos, se observó que el petróleo presentaba ángulos de contacto menores lo cual puso en evidencia que todas las muestras de roca del nivel estudiado eran preferencialmente mojables al petróleo, es decir que presentan un mayor carácter oleo humectable (*Oil wet*)

En la figura 8 se reportan los valores de ángulo de

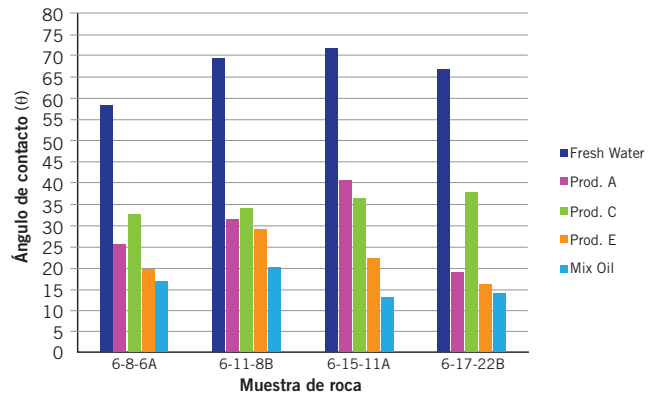


Figura 8. Resultados de ángulo de contacto para los distintos productos químicos.

contacto obtenidos para el sistema roca/surfactante/aire para las distintas muestras de roca a concentración fija de surfactante de 1,5 gpt. Con fines comparativo, en la

| Muestra de roca | Angulo de Contacto | | Mineralogía de la roca [wt%] | | | | Geoquímica | |
|-----------------|--------------------|------|------------------------------|--------|-------------|------------|------------|------------------|
| | Petróleo | Agua | Filosilicatos | Cuarzo | Feldespatos | Carbonatos | COT [wt%] | IH [mg HC/g COT] |
| 6-8-6 | 17° | 59° | 19 | 25 | 18 | 37 | 2,8% | 265 |
| 6-11-8 | 20° | 70° | 25 | 27 | 27 | 18 | 5,6% | 255 |
| 6-15-11 | 13° | 72° | 26 | 19 | 22 | 31 | 4,9% | 270 |
| 6-17-22 | 14° | 67° | 12 | 23 | 20 | 43 | 4,8% | 253 |

Tabla 11. Resultados de ángulo de contacto para los distintos productos químicos.

| Producto | Estabilidad térmica 2 gpt, 100°C, agua fractura/Flow back | | C _μ C [gpt] | IFT petróleo/producto @ C _μ C, 30°C [mN/m] | Angulo de Contacto 1,5 gpt, aire, 25°C | Imbibición Agua Fractura + producto 1,5 gpt @ 100°C |
|----------|---|---------|---------------------------|--|--|---|
| | 0 días | 30 días | | | | |
| A | ✓ | ✓ | 1,5 | 2,85 | 19° | SI |
| C | ✓ | ✓ | 2 | 7,1 | 38° | SI |
| E | ✓ | ✓ | 1,5 | 1 | 16° | SI |

Tabla 12. Resumen de resultados productos químicos evaluados.

| Muestras de roca | Filosilicatos | Mineralogía [wt%] | | | Carbonatos | Geoquímica COT [wt%] | IH [mg HC/g COT] |
|------------------|---------------|-------------------|-------------|----|------------|-------------------------|------------------|
| | | Cuarzo | Feldespatos | | | | |
| Grupo A1 | | | | | | | |
| 6-17-22 | 12 | 23 | 20 | 43 | 4,8 | 253 | |
| 6-15-11 | 26 | 19 | 22 | 31 | 4,9 | 270 | |
| Grupo A2 | | | | | | | |
| 6-11-8 | 25 | 27 | 27 | 18 | 5,6 | 255 | |
| 6-12-9 | 24 | 32 | 22 | 20 | 5,1 | 258 | |
| Grupo B | | | | | | | |
| 6-1-1 | 20 | 33 | 27 | 18 | 4,3 | 254 | |
| 6-7-5 | 25 | 34 | 20 | 18 | 5,8 | 252 | |

Tabla 13. Características mineralógicas y geoquímicas de los plugs que integraron cada grupo de roca utilizados para ensayo de imbibición.

| | Grupo A1 | Grupo A2 | Grupo B |
|--------------------------------|-----------------|-----------------|----------------|
| Producto surfactante | E | A | C |
| Peso inicial [g] | 442.4 | 476.2 | 551.1 |
| Volumen oil saturado [cm3] | 4.610 | 8.244 | 7.032 |
| Volumen aparente [cm3] | 184.13 | 200.12 | 233.77 |
| Área total [cm2] | 289.19 | 681.25 | 528.77 |
| Área específica [1/cm] | 1.6 | 3.4 | 2.3 |
| | Grupo A1 | Grupo A2 | Grupo B |
| Peso Inicial [g] | 442,4 | 476,2 | 551,1 |
| Volumen petróleo saturado [cc] | 4,61 | 8,24 | 7,03 |
| Volumen bulk o aparente [cc] | 184,13 | 200,12 | 233,77 |
| Superficie Total [cm2] | 289,19 | 681,25 | 528,77 |
| Superficie Específica [1/cm] | 1,6 | 3,4 | 2,3 |

Tabla 14. Características de los grupos de roca utilizados en ensayo de imbibición.

misma gráfica, se incluyen los ángulos de contacto obtenidos para el petróleo y agua de inyección para las correspondientes muestras de roca.

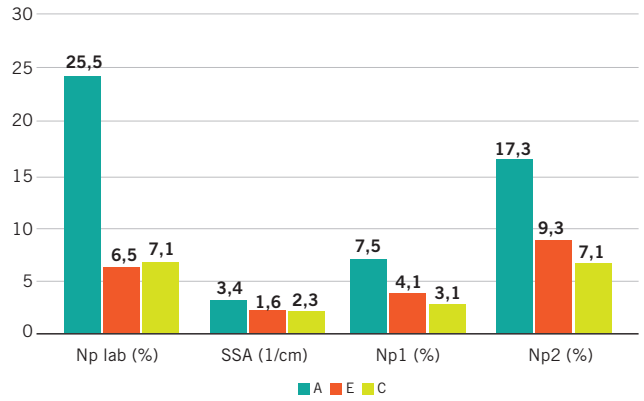


Figura 11. Resultados de los ensayos de imbibición.

En la figura 8 se puede observar que, para cada una de las muestras de roca, el producto E es el que presenta el menor y más cercano ángulo de contacto al del petróleo. Es decir que dicho producto es el de mayor carácter lipofílico y por ende, más afín a las superficies oleo humec-



Figura 9. Angulo de contacto de fluidos sobre substrato solido 6-17-22.



Figura 10. Resultados de las 3 pruebas de imbibición @ 100°C.

tables. En la figura 9 se muestra el ángulo de contacto de todos los fluidos evaluados (agua, petróleo, surfactantes) sobre la muestra de roca 6-17-22.

En la tabla 12 se muestra un resumen de los resultados obtenidos en la caracterización de los surfactantes. A, C y E. Particularmente, el producto C es un tipo de surfactante que habitualmente se utiliza en las operaciones de fractura en reservorios no convencionales (Alvarez *et al* 2017).

Ensayo de Imbibición en celdas tipo Amott modificadas

En la tabla 13 se detallan los 3 grupos de roca (A1, A2 y B) que se utilizaron para los ensayos de imbibición. Estos grupos estaban conformados por *plugs* y trozos de corona del mismo nivel. La selección de muestras, para cada grupo, se realizó considerando el valor de COT promedio del nivel estudiado (5%), indistintamente de su composición litológica, dado que todas las muestras presentaron mojabilidad preferencial al petróleo (*oil-wet*).

En la tabla 14 se presentan las características gravimétricas, geométricas y volumen de petróleo saturado para cada grupo de muestras de roca seleccionadas.

En la figura 10 se presentan los resultados obtenidos en los ensayos de Imbibición a 100 °C, donde el volumen de petróleo producido (Np) se reporta en centímetros cúbicos (cc)

En la figura 11 se muestran los resultados crudos de la recuperación de petróleo (Np lab) considerando el petróleo original *in situ* (POIS) al petróleo que ingresó en las muestras por saturación con vacío y presión.

Considerando que los grupos de roca empleados en la prueba de imbibición presentaba diferentes superficies específicas, las recuperaciones de petróleo se normalizaron aplicando dos métodos:

- **Método Np1:** producción de petróleo (Np) / superficie específica de la roca (SSA)
- **Método Np2:** producción de petróleo (Np) / superficie específica del grupo de rocas B (SSA_B).

En el método Np2 se tomó como referencia el grupo de roca B ya que en dicho grupo se utilizó el Surfactante C (utilizado actualmente en la fractura). Analizando los resultados normalizados de producción de petróleo (Método 1) el producto A produce un 140% más, mientras que el producto E sólo un 30% más, respecto a la producción obtenida con el producto C (actualmente en uso).

Conclusiones y recomendaciones

- Los parámetros petrofísicos determinados permitieron demostrar el alto potencial de la roca reservorio

en este nivel y ubicación geográfica del *Play*. Los valores COT para las fangolitas promedian el 5,1 % de con un máximo de 8%, mientras que las porosidades comprenden un rango de 8,5 - 12%.

- El amplio espectro composicional mineralógico de los *plugs* analizados, evidencia el carácter heterogéneo de las rocas que componen este *target*. Queda representada de esta manera, la variabilidad de propiedades estáticas en las muestras sometidas a ensayos de imbibición, confiriéndole a los mismos un alto grado de representatividad del nivel.
- El producto químico “A” se comportó de manera robusta a las condiciones de temperatura (100°C) y salinidad (TDS 96.000 ppm) del reservorio. A su vez se pudo evidenciar su potencialidad en cuanto a la alteración de humectabilidad, disminución de tensión interfacial petróleo-agua e incremento en el factor de recuperación durante el ensayo de imbibición a temperatura de reservorio.
- El desarrollo de una metodología de evaluación robusta y la integración de los resultados obtenidos a partir de ésta, permitieron identificar el producto con *performance* óptima para un proceso de mejora de recuperación de petróleo en el nivel seleccionado del *Play* Vaca Muerta.
- Para un proceso EOR en un reservorio no convencional, se recomienda utilizar el surfactante “A” a una concentración de 2 gpt para asegurar, al menos, una concentración efectiva de 1,5 gpt en el reservorio.

Referencias

- Al-Hadhrami, H. S., & Blunt, M. J., 2000. Thermally induced wettability alteration to improve oil recovery in fractured reservoirs. SPE/DOE Improved Oil Recovery Symposium. Society of Petroleum Engineers, Tulsa, Oklahoma, USA. SPE-59289-MS. <https://doi.org/10.2118/59289-MS>.
- Alvarez, J. O., Neog, A., Jais, A., & Schechter, D. S., 2014. Impact of Surfactants for Wettability Alteration in Stimulation Fluids and the Potential for Surfactant EOR in Unconventional Liquid Reservoirs. SPE Unconventional Resources Conference. Society of Petroleum Engineers. The Woodlands, Texas, USA. SPE-169001-MS <https://doi.org/10.2118/169001-MS>.
- Alvarez, J. O., Schechter, D. S., & Saputra, I. R., 2017. Potential of Improving Oil Recovery with Surfactant

- Additives to Completion Fluids for the Bakken. *Energy & Fuels*, 5982-5994. [dx.doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00573](https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00573)
- Alvarez, J. O., & Schechter, D. S., 2017. Wettability alteration and spontaneous imbibition in unconventional liquid reservoirs by surfactant additives. *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*, 20(01), 107-117. SPE 177057 MS
- Asala, H., Ahmadi, M. & Dahi Taleghani, A., 2016. Why Re-Fracturing Works na Under What Conditions. SPE 181 516
- Balasubramanian, S., Chen, P., Bose, S., Alzahabi, A., & Thakur, G. C., 2018. Recent Advances in Enhanced Oil Recovery Technologies for Unconventional Oil Reservoirs. Offshore Technology Conference. Offshore Technology Conference, Houston, Texas, USA. OTC-28973-MS. <https://doi.org/10.4043/28973-MS>.
- Brisson, I., Fasola, F. & Villar, H., 2020. Integrated geology of unconventional: The case of the Vaca Muerta play, Argentina, AAPG Memoir 121, 297-328
- Catalano, J.P., Scasso, R.A., Kietzmann, D.A., Follmi, K., Spangenberg, J. & Capelli, I.A., 2018. Carbonate Sedimentology and Diagenesis of the Vaca Muerta Formation at Puerta Curaco, Neuquen Basin, Argentina. X Congreso de Exploración y Desarrollo, Mendoza, Argentina.
- Flügel, E., 2004, "Microfacies of carbonate rocks: analysis, interpretation and application", Springer, 921 p.
- Folk, R.L., Andrews, P.B. y Lewis, D.W., 1970. Detrital sedimentary rock classification and nomenclature for use in New Zealand. *New Zealand Journal of Geology and Geophysics* 13: 937-968.
- Gamero-Díaz, H. Camron, M. & Richard L., 2012. sCore: A Classification Scheme for Organic Mudstones Based on Bulk Mineralogy. *Search and Discovery Article #40951*.
- Green, H. & Willhite, P, 1998. Enhanced Oil Recovery. Richardson, TX: Society of Petroleum Engineers, Original edition
- Gupta, A., Eral, H. B., Hatton, T. A., & Doyle, P. S., 2016. Nanoemulsions: formation, properties and applications. *Soft matter*, 2826-2841.
- Hashimah Alias, N., Aimi Ghazali, N., Amran Tengku Mohd, T., Adieb Idris, S., Yahya, E., & Mohd Yusof, N., 2015. Nanoemulsion Applications in Enhanced Oil Recovery and Wellbore Cleaning: An Overview. *Applied Mechanics and Materials*, 1161-1168.
- Hatiboglu, C. U., & Babadagli, T., 2004. Experimental analysis of primary and secondary oil recovery from matrix by counter-current diffusion and spontaneous imbibition. SPE annual technical conference and exhibition. Society of Petroleum Engineers, Houston, Texas. SPE-90312-MS <https://doi.org/10.2118/90312-MS>.
- Kietzmann, D.A., 2011. Análisis sedimentológico y ciclostratigráfico de una sucesión orbitalmente controlada (Formación Vaca Muerta), en el límite Jurásico-Cretácico de la Cuenca Neuquina surmendocina, Tesis Doctoral, Universidad de Buenos Aires, 582 p
- Moore D. y Reynolds R. Jr., 1997. X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clays Minerals. Oxford New York. Oxford University Press.
- Morrow, N., 1990. Wettability and Its Effect on Oil Recovery. *Journal of Petroleum Technology* 42 (12): 1476-1484. DOI: 10.2118/21621-pa
- Neog, A. & Schechter, D., 2016. Investigation of Surfactant Induced Wettability Alteration in Wolfcamp Shale for Hydraulic Fracturing and EOR Applications. SPE Improve Oil Recovery Conference, Tulsa, Oklahoma, USA. SPE-179600-MS
- Rietveld, H.M., 1969. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Crystallogr.* 2:65-71. <http://dx.doi.org/10.1107/S0021889869006558>
- Tuero, F. Crotti M. & Labayén I., 2017. Water Imbibition: EOR Proposal for Shale Oil Scenarios. SPE Latin American and Caribbean Conference, Buenos Aires, Argentina. SPE-185560-MS <https://doi.org/10.2118/185560-MS>.
- Udden, J.A., 1914. Mechanical composition of clastic sediments: Geological Society of America, Bulletin, v. 25, p. 655-744.
- Wentworth, C.K., 1922. A Scale of Grade and Class Terms for Clastic Sediments.