



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

**Pruebas en núcleos para el incremento del factor de
recuperación en carbonatos naturalmente
fracturados con inyección de enzimas**

TESIS

Que para obtener el título de
Ingeniero Petrolero

P R E S E N T A

Ricardo Villalobos Ortiz

DIRECTOR DE TESIS

Dr. Fernando Samaniego Verduzco

Co- DIRECTOR DE TESIS

M. en C. Daniel Cabrera Sotelo

Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2016



Agradecimientos

Gracias Dios, por darme salud, voluntad y fuerza; por darme el apoyo, compañía, amistad y amor de las personas que me han impulsado hasta este punto.

Gracias a mis padres, Martín y Raquel, su amor incondicional y su ejemplo son la fuente de inspiración para lograr mis objetivos. Gracias infinitas por su esfuerzo y sacrificio.

A mis hermanos, Martín, Raquel y Horacio, por inspirarme a ser superar cada reto, por su amor incondicional y su por ser mis compañeros de toda la vida.

A mis abuelitos Raúl y Yolanda, mis tías Teresa y María Luisa, que siempre han sido padre y madres para mí.

A todos mis tíos y primos, porque nunca me ha faltado el amor y apoyo de nadie en mi familia, gracias.

A mis amigos, que en alegrías y tristezas nunca me han faltado.

A la Universidad Nacional Autónoma de México y la Facultad de Ingeniería, les debo para siempre mi formación profesional y el orgullo de ser un Ingeniero.

Gracias al Dr. Fernando Samaniego Verduzco Director de esta tesis, al cual agradezco su apoyo y guía para el desempeño de mi trabajo en el Laboratorio de Investigación de Núcleos Naturalmente Fracturados.

Al M. en C. Daniel Cabrera Sotelo, por ser un amigo y ejemplo profesional. Su guía como Co-director en el desarrollo de este trabajo fue indispensable, gracias compartir tu experiencia, tus consejos y correcciones.

A mi honorable comité de titulación, Dr. Rafael Herrera Gómez, Dra. Ana Paulina Gómora Figueroa, Ing. Martín Carlos Velázquez Franco y el Ing. Manuel Serrano Saldaña, por sus aportaciones, comentarios y correcciones en el desarrollo de este trabajo. Les agradezco ampliamente su tiempo y dedicación a esta tesis y a la Universidad.

Al Ing. Guillermo Baz García, gracias por darme la oportunidad de trabajar con GreenZyme®.

Por mi raza hablará el espíritu.

Pruebas en núcleos para el incremento del factor de recuperación en carbonatos naturalmente fracturadas con inyección de enzimas

Contenido

Abstract

Índice

Relación de Figuras

Relación de tablas

Nomenclatura

Introducción

Capítulo I Revisión de conceptos básicos

Capítulo II Determinaciones petrofísicas

Capítulo III Experimentación con enzimas

Capítulo V Desarrollo del desplazamiento

Conclusiones

Apéndice 1. Fundamentos de la interpretación petrofísica

Apéndice 2. Aplicación de enzimas, casos de campo.

Referencias

Abstract

Petroleum production consist basically in two stages, primary recovery based on the reservoir's pressure depletion and secondary oil recovery using water flooding. The efficiency of recovery usually result in poor displacement efficiency. Producing the entrapped oil is the principal objective of enhanced (tertiary) oil recovery. The success of many EOR methods depends of the interactions in the water/rock/oil properties has wettability, capillary forces, viscous forces and interfacial tensions.

Enzyme injection is studied in this thesis has a modern enhanced oil recovery method that improves water flooding by affecting water/oil/rock interactions.

In order to evaluate the performance of Enzymes as an enhanced oil recovery method, this work will develop a series of experiments that involves the interaction of oil/water/rock systems and the alterations due to the addition of enzymes.

The principal objective is evaluate enzymes capability to improve the recovery factor in naturally fractured cores. Three principal experiments are developed to characterize the enzyme's effect; spontaneous imbibition, interfacial tension reduction and a complete core flood experiment.

The results obtained were studied by the next experiments:1) Spontaneous imbibition in a homogenous sand rock wetted with oil due to water/enzyme solution interaction. 2) Wettability and interfacial tension changes in enzyme wetted plates. 3) Increase of the recovery factor in a naturally fractured core in a water flood process using water/enzyme solution.

Enzymes in an oil/water/rock system will produce the next reactions: wettability change (from an oil wetted system to water wetted system), interfacial tension reduction between oil/water and as a consequence the incremental of the recovery factor in a water/gas flood process.

Índice

	Página
Abstract	III
Relación de figuras	VI
Relación de tablas	VII
Nomenclatura	VIII
Introducción	1
Protocolo de investigación	3
Capítulo 1 Revisión de conceptos básicos	4
1.1 Yacimientos de Hidrocarburos	4
1.1.1 Yacimientos naturalmente fracturados	4
1.2 Núcleos	5
1.2.1 Toma de Núcleos	6
1.2.2 Preservación y manejo	6
1.2.3 Recepción en laboratorio	7
1.2.3.1 Preparación de las muestras	7
1.2.4 Lavado de muestras	8
1.3 Propiedades petrofísicas básicas	9
1.3.1 Porosidad	9
1.3.2 Permeabilidad	10
1.3.3 Compresibilidad de la roca	12
1.4 Propiedades de los fluidos	13
1.4.1 Densidad	13
1.4.2 Viscosidad	13
1.4.3 Tensión interfacial	13
1.5 Propiedades roca fluido	13
1.5.1 Saturación	14
1.5.2 Presión capilar	14
1.5.3 Mojabilidad	15
1.6 Recuperación secundaria y mejorada	17
1.6.1 Mecanismos de recuperación mejorada	19
1.6.1.1 Eficiencia de desplazamiento	19
1.6.1.2 Eficiencia volumétrica de desplazamiento	20
1.6.1.3 Desplazamiento microscópico	21
1.6.2 Número capilar	21
1.6.3 Número de Bond	22
1.7 Enzimas	22
1.7.1 Estructura y función	22
1.7.2 Mecanismos de acción	23

1.7.3 Aplicación de enzimas en producción de gas y aceite	24
1.7.4 Enzimas para recuperación mejorada	25
Capítulo 2 Determinaciones petrofísicas en laboratorio	27
2.1 Selección de la muestra y acondicionamiento	27
2.2 Porosidad total	28
2.3 Porosidad efectiva y compresibilidad	29
2.4 Permeabilidad al gas	29
2.5 Envejecimiento	31
2.6 Mojabilidad y tensión interfacial	32
Capítulo 3 Experimentación con enzimas	36
3.1 Experimento 1: Imbibición espontanea	36
3.1.1 Viscosidad de los aceites para las pruebas	37
3.1.2 Prueba 1	38
3.1.3 Prueba 2	40
3.1.3 Prueba 3	41
3.1.4 Conclusiones de los experimentos	42
3.2 Experimento 2: Cambio de mojabilidad y reducción de la tensión interfacial	43
3.2.1 Interpretación de resultados, pruebas de mojabilidad con el método de la placa dinámica	46
3.2.2 Conclusiones del experimento	48
Capítulo 4 Desarrollo del desplazamiento	49
4.1 Envejecimiento y adaptación al agua	49
4.2 Saturación con agua a condiciones de yacimiento	50
4.3 Saturación de aceite	50
4.4 Desplazamiento con agua	51
4.5 Inyección de enzima en solución	52
4.5.1 Determinación de concentración de enzima	52
4.6 Recuperación mejorada con enzima, inyección de agua	54
4.7 Doble desplazamiento con N ₂	55
Conclusiones y recomendaciones	56
Apéndice 1 Fundamentos de la interpretación petrofísica	58
Apéndice 2 Aplicación de enzimas, casos de campo	72
A.2.1 Caso: Campo Mann, Myanmar	72
A.2.2 Caso: Campo Shengli, China	73
Referencias	76

Relación de figuras

Figura		Página
1	Contenedor de muestras de diámetro completo	7
2	Cortadora de núcleos	7
3	Sistema de destilación cíclica de solventes para extracción de fluidos	8
4	Esquema de tipos de porosidad en una roca naturalmente fracturada	10
5	Comportamiento del volumen de poros en función de la presión de confinamiento	12
6	Definición de contactos en una trampa estructural utilizando curvas de presión capilar	15
7	Mojabilidad definida por el ángulo de contacto, Andersen 1986	16
8	Principal clasificación de métodos de recuperación mejorada en función del incremento de la eficiencia de barrido macro y microscópica. Reconstrucción de la tabla presentada por Marle en 1991.	18
9	Efecto de catálisis de reacción con y sin participación de enzimas	22
10	Sistema Enzima-Sustrato	23
11	Analogía de la teoría de la llave y cerradura	24
12	Esquema de teoría del encaje inducido	25
13	Núcleo de diámetro completo del pozo Pakal-1	27
14	Porosidad efectiva vs Presión de confinamiento. Núcleo Pakal-1	29
15	Permeabilidades corregidas por efecto de Klinkenberg	31
16	Muestra con relleno antes y después de saturación de salmuera	31
17	Placas de roca secas y limpias	32
18	Recorte de roca con gotas de agua y aceite	33
19	Esquema de pruebas de imbibición	36
20	Solución de Agua y Enzima	38
21	Muestra seca	38
22	Muestra en solución de enzima después de 3 días	39
23	Proceso de imbibición, 30 días	39
24	Muestra al inicio del proceso	40
25	Efecto de la enzima después de 7 días	41
26	Muestra saturada con aceite	41
27	Muestra saturada en aceite sumergida en salmuera	42
28	Muestra después de interactuar con enzima	42
29	Resultado visual del efecto de la enzima en el sistema roca-aceite después de 48 horas	43
30	Ciclos de mojabilidad en placa mojada con salmuera	46
31	Ciclos de mojabilidad en placa mojada con aceite	47
32	Muestra de diámetro completo con relleno	49

33	Volúmenes recuperados a la salida en el proceso de saturación de aceite	51
34	Gasto de inyección de agua	51
35	Fluidos recuperados por inyección de agua	52
36	Volúmenes recuperados debido a la inyección de salmuera después del reposo con enzima	54
37	Volúmenes recuperados con proceso IWAG	55
38	Núcleo carbonatado naturalmente fracturado de diámetro completo	59
39	Sistema de lavado por destilación cíclica de solventes	60
40	Porosímetro de Helio y diagrama de funcionamiento	60
41	Núcleo en manga de neopreno conectada al tapón de la celda de confinamiento	61
42	Sistema para medición de compresibilidad, diagrama de la celda	61
43	Sistema para medición de permeabilidad absoluta	62
44	Diagrama del sistema de medición de permeabilidad absoluta medida con N ₂	63
45	Sistema de cápsula hermética y bomba de vacío para saturación en un núcleo inmerso en salmuera	63
46	Diagrama del sistema de vacío para saturación por imbibición	64
47	Diagrama del sistema de desplazamiento de salmuera para el proceso de saturación de agua	65
48	Diagrama del sistema de desplazamiento de aceite para el proceso de saturación	66
49	Sistema de recuperación secundaria con inyección de agua	67
50	Cambio en la mojabilidad y reducción de la tensión interfacial, aplicación de enzimas	67
51	Desplazamiento de gotas de aceite por empuje de agua	68
52	Sistema de recuperación mejorada, inyección de N ₂	69
53	Sistema neumático para medición de mojabilidad dinámica de placa	69
54	Balance de fuerzas en una placa en contacto con una fase	70
55	Historia de Producción pre y post enzima	74

Relación de tablas

Tabla		Página
1	Distribución de mojabilidades en diferentes yacimientos en función de la medición del ángulo de contacto	17
2	Dimensiones físicas del núcleo	27
3	Mediciones en porosímetro de Helio	28
4	Porosidad total medida a condiciones de laboratorio	28
5	Resultados del cambio de volumen en función del esfuerzo efectivo de confinamiento	29
6	Valores de permeabilidad al N ₂	30
7	Dimensiones físicas de las placas para pruebas de mojabilidad	32
8	Información de los fluidos para la prueba	32
9	Ciclo de mojabilidad [placa envejecida con salmuera 50,000 ppm]	34
10	Ciclo de mojabilidad [placa envejecida con aceite]	35
11	Datos de viscosidad del aceite ligero en función de la temperatura (P=cte)	37
12	Datos de viscosidad del aceite pesado en función de la temperatura (P=cte)	37
13	Dimensiones de la muestra 1	38
14	Dimensiones de la muestra 2	40
15	Dimensiones de la muestra 3	41
16	Ciclo de mojabilidad [placa envejecida con salmuera 50,000 ppm + enzima]	44
17	Ciclo de mojabilidad [placa envejecida con aceite + salmuera]	45
18	Resultados de la primera etapa del desplazamiento. Saturación de agua.	50
19	Resultados de la segunda etapa del desplazamiento. Saturación de aceite	50
20	Gastos de inyección de agua	51
21	Resultados de la tercera etapa del desplazamiento. Recuperación secundaria	52
22	Análisis para selección de concentración de enzima	53
23	Resultados de la cuarta etapa del desplazamiento. Recuperación mejorada con enzima	54
24	Resultados de doble desplazamiento con N ₂	55
25	Procedimiento experimental del desplazamiento	58
26	Historia de producción pre y post enzima del campo Shengli	74

Nomenclatura

A	Área transversal del núcleo
Cr, Cm	Compresibilidad de la roca, compresibilidad de la matriz
D	Diámetro del núcleo
E	Eficiencia de desplazamiento
Fr	Factor de recuperación
K	Permeabilidad absoluta
Kr	Permeabilidad relativa
L	Longitud del núcleo
m	Masa
N _{BO}	Número de Bond
N _c	Número capilar
P	Presión
P _c	Presión de confinamiento
P _c	Presión capilar
q _o , q _w , q _g	Gasto de aceite, agua y gas
S _o , S _w , S _g	Saturación de aceite, agua y gas
T	Temperatura
V	Volumen
V _r	Volumen de roca
V _p	Volumen de poros
v	Velocidad de flujo
μ	Viscosidad
ρ	Densidad
σ	Tensión interfacial
φ _t	Porosidad total
φ	Porosidad efectiva

Introducción

Los hidrocarburos han sido durante el último siglo la principal fuente de energía para el desarrollo humano. Los usos que se le dan son amplios; combustibles, lubricantes, polímeros, medicamentos entre otros. Su aprovechamiento siempre ha impulsado reinventiones tecnológicas con el fin de sacarle el mejor uso a este recurso, esto se ha debido a su estado característico de recurso no renovable. Desde los inicios la explotación de hidrocarburos los ingenieros se han enfrentado a incontables desafíos con el fin de llevar el recurso desde el subsuelo hasta la superficie tratando de recuperar la mayor cantidad de aceite del yacimiento. La forma de evaluar la eficiencia de explotación es mediante el factor de recuperación (Fr) que es la relación entre el volumen de aceite producido entre el volumen original en el yacimiento.

La ingeniería petrolera enfoca sus esfuerzos básicamente en explorar zonas de potencial de recursos, caracterizar los yacimientos descubiertos, perforar pozos seguros que conecten el yacimiento con la superficie y diseñar los sistemas de producción, conducción y manejo de hidrocarburos.

Cómo medio para la caracterización de un yacimiento se cuenta con diversas fuentes de información, de forma dinámica existen, por ejemplo, las pruebas de variación de presión, datos históricos de producción, registros de presión, pruebas de trazadores, entre otras. En el aspecto estático se cuenta con datos geológicos, datos geofísicos, registros de pozo y datos de laboratorio.

La Facultad de Ingeniería posee un laboratorio para el estudio de muestras de roca del yacimiento donde se obtienen tales datos con las técnicas y equipos necesarios.

El Laboratorio de Investigación de Núcleos Naturalmente Fracturados (LINNF) del Posgrado de Ingeniería posee las capacidades para la evaluación de múltiples propiedades petrofísicas como porosidad, permeabilidad, presión capilar, mojabilidad, etc. Como principal característica se han presentado metodologías para evaluar el comportamiento de estas propiedades en función del cambio del esfuerzo efectivo de confinamiento y a condiciones de temperatura (Herrera, 2000), simulando condiciones de yacimiento en muestras de diámetro completo.

Utilizando estas herramientas se puede recrear un sistema controlado para simular a una fracción del yacimiento con saturaciones de agua y aceite a condiciones de presión y temperatura. Una vez que la muestra ha sido acondicionada es posible realizar desplazamientos con agua o gas simulando un proceso de recuperación secundaria y una vez alcanzado este punto se pretende implementar un proceso de recuperación mejorada con inyección de enzimas en solución.

Las enzimas es un grupo específico de proteínas que son sintetizadas para ser utilizadas como catalizadores reacciones bioquímicas. Las enzimas trabajan como agentes muy específicos, catalizan la conversión de uno o más compuestos (sustratos) hacia uno o más compuestos diferentes (productos). Aumentan los índices de la reacción no catalizada correspondiente por factores de 10^6 (Peter Kenelly, 1988) y al igual que todos los catalizadores, las enzimas no se consumen ni se alteran de manera permanente como consecuencia de su participación en una reacción.

Inicialmente se habían diseñado hidrolasas con el fin de remediar situaciones de derrame de aceite, estas enzimas degradaban las moléculas de aceite y facilitaban su emulsificación, posteriormente fueron modificadas para ser aplicadas en operaciones de remediación de pozos. Las enzimas fueron diseñadas para separar las moléculas más grandes de aceite en otras más pequeñas disminuyendo su tensión interfacial, este efecto producía un cambio de mojabilidad para sistemas mojados por aceite. Se observó que al aplicar enzimas en solución en pozos atascados con aceites pesados mezclados con arenas producía un efecto similar al de los surfactantes, pero adicionalmente la acción de las enzimas no se detenía a diferencia de otros productos químicos ya que estas no se consumían al terminar la reacción catalítica (Li Jia Hua, 2002). Sin embargo los efectos reportados en los pozos donde se evaluó el desempeño incrementaron su producción de aceite y disminuyeron el porcentaje de agua producido (Tarang Jain, 2012).

Partiendo de la premisa de que estas pruebas de campo fueron realizadas en arenas y los posteriores estudios de desplazamientos en laboratorio también se ejecutaron en arenas, en esta tesis se evaluó el efecto de las enzimas en rocas carbonatadas naturalmente fracturadas y su correspondiente desempeño como método de recuperación mejorada mediante pruebas en laboratorio.

En el capítulo 1 se presenta una revisión de conceptos básicos para establecer el marco teórico de este trabajo, de forma general se introduce al lector en conceptos de yacimientos, núcleos, propiedades roca/fluidos, recuperación secundaria y mejorada y finalmente se plantea la información fundamental de las enzimas y su papel en la ingeniería de yacimientos.

El capítulo 2 consiste en el desarrollo de un proceso de estudio de un núcleo, desde su preparación hasta una serie de pruebas petrofísicas para determinar las porosidades, permeabilidades y mojabilidad de un núcleo naturalmente fracturado.

El capítulo 3 contiene dos experimentos desarrollados con enzimas para evaluar las alteraciones en la mojabilidad y la tensión interfacial en muestras de roca, utilizando aceite de campo y salmuera sintética.

El capítulo 4 es el desarrollo de un proceso de desplazamiento donde se evaluó el incremento del factor de recuperación utilizando desplazamiento con agua y posteriormente inyección de enzimas en el núcleo estudiado en el capítulo 2.

Finalmente se discuten los resultados del estudio y se plantean las conclusiones junto con las recomendaciones para la el empleo de enzimas en campo y futuros estudios de laboratorio.

Protocolo de investigación

Hipótesis:

La inyección de enzimas en solución puede ayudar en conjunto con técnicas de desplazamiento a incrementar el factor de recuperación en carbonatos con sistemas de doble porosidad.

Justificación:

La importancia de este estudio radica en el análisis del desempeño de enzimas en la recuperación mejorada de aceite en carbonatos. Estudios similares se han realizado en núcleos de areniscas que concluyeron resultados favorables al cambio de mojabilidad, reducción de la tensión interfacial y una disminución de la saturación de aceite residual (PTS Labs, 2005), sin embargo estos estudios fueron realizados en muestras homogéneas y a condiciones de presión y temperatura del laboratorio.

El LINNF proporciona los equipos y técnicas adecuados para el diseño y ejecución de pruebas de desplazamiento a condiciones de yacimiento, por lo que se podrán estudiar los efectos de enzimas en condiciones no ideales.

En este trabajo se estudiarán experimentalmente la magnitud de los efectos de enzimas en sistemas roca/agua/aceite a condiciones de laboratorio y a condiciones de yacimiento para carbonatos con doble porosidad.

Objetivo:

Mediante pruebas experimentales en muestras de roca y núcleos de diámetro completo evaluar las características que ofrecen las enzimas de cambio de mojabilidad y reducción de la tensión interfacial en sistemas roca/agua/aceite y comprobar si es posible que estos efectos aumenten el factor de recuperación en carbonatos.

Capítulo 1 Revisión de conceptos básicos

1.1 Yacimientos de hidrocarburos

Los yacimientos de hidrocarburos son trampas geológicas que están compuestas básicamente de una roca porosa y permeable que acumula cantidades de aceite y gas y que están confinadas por una roca impermeable o por barreras de agua bajo un sistema definido de presión y temperatura (Aguilera, 1985).

Las trampas de hidrocarburos generalmente contienen sistemas de aceite-agua, gas-agua o la combinación de los anteriores.

1.1.1 Yacimientos naturalmente fracturados

La suma de eventos geológicos y de procesos de fracturamiento da como resultado la formación de este tipo de yacimientos. Las condiciones de fracturamiento, asociadas a las propiedades mecánicas de la roca y el tipo de esfuerzos ayudan en la evaluación de zonas altamente fracturadas (Nelson, 1985).

Un yacimiento naturalmente fracturado es un yacimiento el cual contiene fracturas creadas por efectos geológicos naturales. Estas fracturas naturales pueden tener efectos positivos o negativos en el flujo de fluidos. Por ejemplo, fracturas abiertas no cementadas o parcialmente mineralizadas pueden tener un efecto positivo en el flujo de aceite, pero un efecto negativo en agua o gas debido a los efectos de conificación. En el caso de fracturas totalmente cementadas o mineralizadas pueden resultar en barreras que afectan la dirección de la permeabilidad en el flujo (Aguilera, 1995). La heterogeneidad de estas zonas de fracturamiento puede resultar en zonas contrastantes de aprovechamiento en la recuperación económica de los hidrocarburos.

Todos los yacimientos tienen una cierta cantidad de fracturas naturales (Aguilera, 1995), pero para fines geológicos y de ingeniería, se refiere a yacimientos naturalmente fracturados solo aquellos donde las fracturas tienen un efecto, ya sea positivo o negativo, en el flujo de fluidos. (Nelson, 1985).

La importancia del estudio de estos yacimientos en México radica en que más del 80% de la producción proviene de este tipo de formaciones (Eugenia Martínez y col., 2006).

Se atribuye la generación de fracturas a varias causas, incluyendo (Landes, 1950):

- Disastrofismo como resultado de plegamiento o fallamiento. Las fallas generan grietas a lo largo de la línea de falla, donde se produce una zona de dilatancia. Se cree que la

dilatancia es probablemente responsable de una gran parte de la migración y acumulación de fluidos en yacimientos fracturados (Thomas 1986).

- La alta erosión de la sobrecarga que permite a las partes superiores expandir, levantar y fracturar a través de planos más débiles.
- Encogimiento del volumen, como en el caso de arcillas que pierden agua, enfriamiento de rocas ígneas y desecación de rocas sedimentarias.
- Liberación de presión de fluidos cuando la presión de poro se aproxima a la presión litostática.
- Impactos de meteoritos que pueden conducir a complejos y extensamente brechados yacimientos fracturados.

1.2 Núcleos

Los núcleos son muestras de roca extraídas del yacimiento, su recuperación y análisis son parte fundamental de la evaluación de formaciones. El alcance de la información petrofísica que puede obtenerse de estas muestras resulta en avances tecnológicos y en la caracterización óptima del yacimiento.

Se pueden estudiar ya sea secos o saturados de fluidos, en núcleos de diámetro completo o tapones extraídos de muestras bien consolidadas o también de muestras de pared del pozo.

El análisis de núcleos es la forma directa de estudiar un fragmento del yacimiento y de extraerle la mayor información posible, Los núcleos pueden ser utilizados para calibración de registros petrofísicos de donde se obtienen parámetros para mediciones de porosidad, resistividad, tiempo de tránsito entre muchos otros. Los estudios de laboratorio bajo condiciones controladas proporcionan información directa de propiedades como permeabilidades, presión capilar, mojabilidad, volumen de poros, compresibilidad, resistividad, saturaciones y varios parámetros asociados al comportamiento mecánico del yacimiento.

En el LINNF de la Facultad de Ingeniería de la UNAM se estudian muestras de diámetro completo (MDC), la variedad de equipos y herramientas facilitan el estudio de las muestras más representativas del yacimiento con metodologías establecidas y conceptos de innovación.

En este trabajo se utilizará una muestra de diámetro completo de un yacimiento naturalmente fracturado.

1.2.1 Toma de núcleos

El objetivo principal del manejo y la preservación del núcleo es obtener muestras representativas de las características in situ del yacimiento, la selección y manejo de estas requiere de un cuidado especializado que determinará el resultado de los parámetros medidos

El corte de núcleos se lleva a cabo durante la perforación del pozo, el principal objetivo de esta operación es cortar y preservar muestras de roca de forma cilíndrica, para esto se diseña un programa de extracción de muestras que se elabora tomando en cuenta tres aspectos generales; a) La selección del muestreador de fondo del pozo y los fluidos de perforación que se utilizarán para minimizar la invasión de fluidos al núcleo y preservar los parámetros de perforación, b) Selección de material de preservación para el núcleo que no sea reactivo y c) Consideración del tipo de roca y consolidación de la roca para poder manejar la muestra incluyendo los fluidos que puede contener hasta el laboratorio.

En el mejor de los casos se busca preservar de forma íntegra la muestra, es decir, no alterar la distribución de los fluidos que la saturan y no modificar la mojabilidad.

1.2.2 Preservación y manejo

El objetivo del manejo y la preservación del núcleo es obtener muestras representativas de las características in situ del yacimiento, la selección y manejo de estas requiere de un cuidado especializado que determinará el resultado de los parámetros que se medirán en el laboratorio.

Los núcleos se clasifican de acuerdo a su estado de preservación de la siguiente forma:

- Núcleo fresco: Muestras preservadas in situ lo más pronto posible en el pozo para prevenir pérdidas por evaporación o exposición al oxígeno del aire.
- Núcleo preservado: Similar al núcleo fresco pero ha sido almacenado por cierto tiempo. El núcleo preservado es protegido de alteraciones por técnicas variadas.
- Núcleo restaurado: Muestra que ha sido lavada y después expuesta a fluidos del yacimiento con la intención de reestablecer la condición original de mojabilidad. Esta es la situación más común de la mayoría de las muestras, pero no existe garantía de que la mojabilidad sea restaurada. Existen métodos que proveen un acondicionamiento que favorece a la restitución original.
- Núcleo con presión retenida: Muestra a la que se le ha conservado la presión del yacimiento para evitar el cambio de saturación de fluidos durante el proceso de recuperación.

1.2.3 Recepción en laboratorio

Una vez en el laboratorio, las muestras deben de ser catalogadas y registradas con los datos de origen, campo, pozo, intervalo del que provienen, programa de perforación y las condiciones de presión y temperatura originales del yacimiento. El núcleo debe de ser marcado para conocer su orientación original y en el momento de seleccionar las muestras para análisis deben de ser clasificadas preferentemente como se muestra en el siguiente ejemplo:



Pozo de origen: Cantarell 2052
Núcleo 1
Fragmento 20
Parte 2
CANT2052N1F20P2

Figura 1 Contenedor de muestras de diámetro completo

1.2.3.1 Preparación de las muestras

Una vez que las muestras han sido catalogadas se debe de seleccionar un fragmento consolidado, éste puede poseer porosidad secundaria es decir, fracturas o vóculos por lo que su manejo debe ser delicado con el fin de no romper el núcleo. El fragmento de estudio es cortado para que posea una forma cilíndrica uniforme (**Fig. 2**).



Figura 2 Cortadora de núcleos

La pedacería restante es recolectada y catalogada para la realización de pruebas como presión capilar, mojabilidad, granulometría, análisis mineralógico entre otros estudios.

1.2.4 Lavado de muestras

Debido a que los núcleos poseen en su interior un volumen residual de fluidos respecto a su estado original las muestras deben ser sometidas a procesos de extracción de fluidos. Los procedimientos más comunes son la extracción centrífuga y la extracción por destilación cíclica en un aparato Soxhlet. En el presente trabajo se utilizó un proceso por destilación.

El equipo Soxhlet, como se muestra en la **Fig.3**, se compone de una (a) camisa de calefacción, (b) un matraz de bola que contiene un volumen de disolventes, (c) la cámara de extracción donde se colocan las muestras, (d) un sifón para permitir el derrame cíclico de los disolventes a la zona de calentamiento y (e) un condensador por donde agua fría condensa los vapores de solvente.



Figura 3 Sistema de destilación cíclica de disolventes para extracción de fluidos

Los disolventes que se evaporan remueven los restos de componentes hidrocarburos, sales y minerales residuales. Finalmente al llegar al nivel del sifón los disolventes regresan al matraz para ser recirculados.

Este proceso aumenta su efectividad al utilizar disolventes que no alteren la mojabilidad del núcleo y que logren lavar la mayor cantidad de residuos en la muestra. En ocasiones se requiere utilizar diferentes mezclas de disolventes para extraer ciertos tipos de aceite. Como disolventes principales en el LINNF se utilizan metanol (extracción de agua y sales) y tolueno (extracción de aceite).

Después del lavado la muestra se coloca en un horno a 100°C de temperatura por al menos 6 días y finalmente se coloca en un desecador para adsorber la humedad que pueda quedar restante en el núcleo.

La muestra limpia y seca debe ser tratada para una restitución de mojabilidad. Andersen (1986) propone una secuencia bien definida para la restitución; a una muestra limpia y seca deben de

circularen fluidos del yacimiento, comenzando por una salmuera y posteriormente aceite muerto. El paso final consiste en el envejecimiento a temperatura del yacimiento hasta que se alcance un punto de equilibrio en la adsorción. Este paso puede tomar un máximo de 1000 horas, pero se han reportado casos de tan solo 6 días (Mungan), 3 días (Schmid) y menos de un día (Cuiec). El tiempo de envejecimiento dependerá de la mojabilidad natural de la muestra ya que una mojabilidad neutra puede tardar el tiempo máximo mientras que una mojabilidad bien definida puede ser restituida aceptablemente en pocos días.

1.3 Propiedades petrofísicas básicas

1.3.1 Porosidad.

La porosidad es el volumen disponible para almacenar fluidos dentro de un volumen de roca definido. Se expresa de forma porcentual en la Ec. 1.1:

$$\Phi = \frac{V_p}{V_r} * 100 \dots\dots\dots (1.1)$$

Φ : Porosidad

V_p : Volumen de poros

V_r : Volumen de roca

De forma esencial la porosidad consiste en el volumen libre total dentro del volumen de roca, pero se ha subdividido esta propiedad en función de diferentes características.

- Porosidad absoluta: El volumen total del espacio existente dentro de la roca.
- Porosidad efectiva: Es el volumen de poros interconectados, vóculos, fracturas y canales de disolución dentro de la roca.

La porosidad de un yacimiento naturalmente fracturado está compuesta por dos clasificaciones más, la porosidad de matriz y la porosidad de fracturas (**Fig. 4**). En la primera (porosidad primaria) se toma el volumen formado por el proceso de litificación es decir el espacio intergranular, mientras que la porosidad de fractura (porosidad secundaria) se compone del espacio producido por la ruptura de la estructura original de la roca o de la formación de vóculos o cavernas por disolución de la matriz (Herrera, 2001).

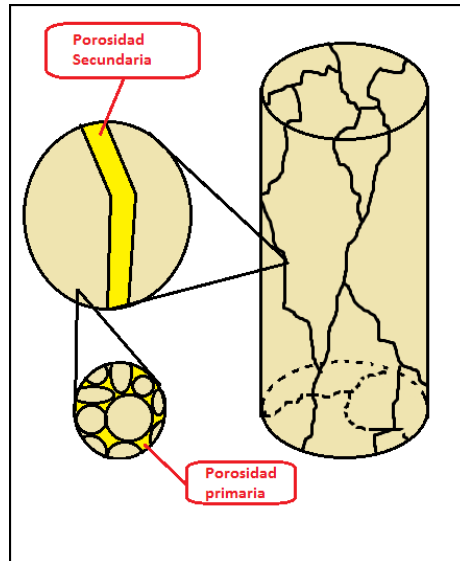


Figura 4 Esquema de tipos de porosidad en una roca naturalmente fracturada

1.3.2 Permeabilidad

La permeabilidad es una propiedad del medio poroso y es una medida de la capacidad de un medio para permitir el paso de fluidos. Al igual que la porosidad los yacimientos presentan una permeabilidad primaria debido a la configuración geométrica de la matriz y una permeabilidad secundaria consecuencia del fracturamiento, vórgulos o canales de disolución.

La existencia de redes de fracturas puede afectar positivamente la permeabilidad de la roca, dado que si la orientación de estas se encuentra en la dirección deseada de flujo se podrá observar un incremento en la capacidad de flujo. Si las fracturas fueran perpendiculares a la dirección de flujo, la permeabilidad de las fracturas sería aproximadamente la misma que la de la matriz.

La ecuación básica para la medición de permeabilidad tiene su origen en los estudios de Darcy para la medición de la capacidad de flujo de agua en arenas saturadas a 100%.

$$v = \frac{q}{A} = - \frac{k}{\mu} \frac{dP}{dL} \dots\dots\dots (1.2)$$

- v: velocidad del fluido, cm/seg
- q: gasto de fluido, cm³/seg
- A: área transversal de la muestra, cm²
- k: permeabilidad, Darcys
- μ: viscosidad del fluido, Cp
- $\frac{dP}{dL}$: gradiente de presión, atm/cm

Para la medición de la permeabilidad absoluta al aceite en el laboratorio se considera que el medio poroso está saturado al 100%, que el aceite es incompresible y que el gasto, la viscosidad y las dimensiones del núcleo son constantes (Herrera, 2001).

La permeabilidad se clasifica en:

- Permeabilidad absoluta: Ocurre cuando un fluido fluye a través de un medio poroso saturado al 100%, esta propiedad es independiente del fluido que se utilice, su medición es sencilla tratándose de un medio homogéneo e isotrópico.
- Permeabilidad efectiva: Esta propiedad ocurre cuando en el volumen poroso se encuentran al menos 2 tipos de fases. En este escenario la movilidad puede ser de uno o de los dos fluidos presentes. Dado que un yacimiento presenta saturaciones de agua e hidrocarburos (aceite o gas) la permeabilidad efectiva se encuentra siempre presente. (K_w, K_o, K_g). En laboratorio la permeabilidad efectiva al aceite se mide cuando la saturación de agua es crítica o irreductible.
- Permeabilidad relativa: Representa la relación entre la movilidad efectiva de un fluido a una saturación dada respecto a la movilidad que este tendría si el medio estuviera saturado del fluido al 100%. Es decir, K_a/K_e .

$$\text{Al agua: } k_{rw} = \frac{k_w}{k_a} \dots\dots\dots (1.3)$$

$$\text{Al aceite: } k_{ro} = \frac{k_o}{k_a} \dots\dots\dots (1.4)$$

$$\text{Al gas: } k_{rg} = \frac{k_g}{k_a} \dots\dots\dots (1.5)$$

1.3.3 Compresibilidad de la roca

La compresibilidad de la roca representa el cambio del volumen de un cuerpo en función del cambio de presión. En un yacimiento naturalmente fracturado existen variaciones de volumen de poros debido a la aportación del volumen proveniente de la matriz y al proveniente de las fracturas.

$$c = - \frac{1}{v} \frac{dv}{dp} \dots\dots\dots (1.6)$$

El cambio de volumen será resultado de un cambio de la presión de sobrecarga, de un cambio en la presión de poro o de ambos.

Se discutirá más adelante la relación directa que existe entre la compresibilidad y el cambio de porosidad y permeabilidad en un medio poroso.

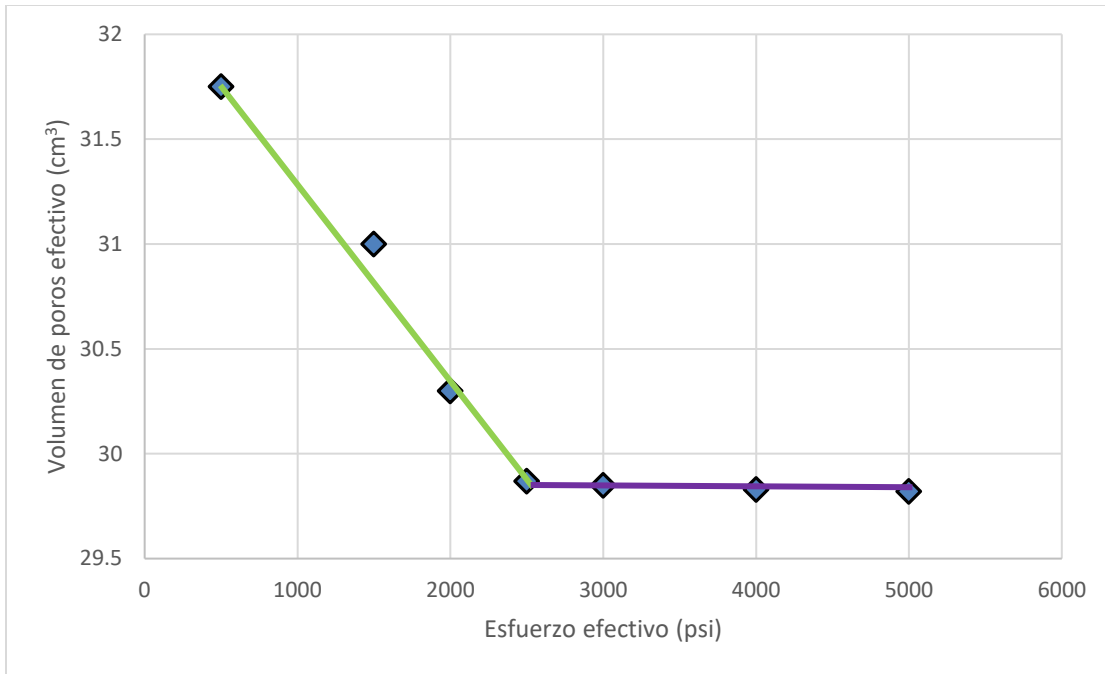


Figura 5 Comportamiento del volumen de poros en función del esfuerzo efectivo de confinamiento

En la **Fig. 5** se observa como el incremento de la presión de confinamiento produce un gran cambio en el volumen de poros correspondiente a la compresibilidad del sistema de fracturas, al cerrarse las fracturas normalmente se observará un comportamiento semi-asintótico en el volumen de poros asociado a la compresibilidad de la matriz.

1.4 Propiedades de los fluidos

1.4.1 Densidad

Es una propiedad característica de cada sustancia que representa la masa contenida en un volumen definido. La densidad resulta de dividir una masa conocida de una sustancia entre el volumen que ocupa.

$$\rho = \frac{m}{v} \dots\dots\dots (1.7)$$

- ρ: densidad
- m: masa
- v: volumen

1.4.2 Viscosidad

Representa la resistencia que tiene un fluido a deformarse o moverse al aplicarse un esfuerzo tangencial, por lo tanto la viscosidad solo es apreciable de forma dinámica. La viscosidad se presenta en fluidos, ya sean líquidos o gases. Un fluido que presenta viscosidad 0 se denomina fluido ideal pero en la realidad todos los fluidos presentan un valor distinto de 0.

La viscosidad es un parámetro importante en los estudios de laboratorio, es muy sensible a los cambios de temperatura, por lo que debe de identificarse su valor a diferentes temperaturas con el fin de predecir su comportamiento en experimentos que requieran el flujo de fluidos.

1.4.3 Tensión interfacial

Existe un desbalance de fuerzas moleculares en la interface entre dos líquidos no miscibles. Esto es causado por la atracción física entre moléculas. Este desbalance de fuerzas es conocido como tensión interfacial (McCain, 1993).

La tensión interfacial puede ser pensada como la fuerza requerida para prevenir la destrucción de la superficie de la fase. Las unidades están en función de la fuerza que mantiene la superficie junta en dynas actuando a lo largo de un centímetro de longitud (σ , [dynas/cm]).

1.5 Propiedades roca-fluidos

El aceite, gas, agua y la roca interactúan de forma integral en un yacimiento, la composición de cada uno de estos y las propiedades termodinámicas poseen propiedades únicas que deben de ser evaluadas para la caracterización de un yacimiento.

1.5.1 Saturación

La saturación es la fracción del volumen poroso que está siendo ocupada por un fluido. Puede ser representada en porcentaje de igual forma.

$$S = \frac{\text{volumen de fluido}}{\text{volumen de poros}} \dots\dots\dots(1.8)$$

En un sistema multifásico la fase mojante presenta movilidad en un rango limitado, debido a un cambio de presión. Esta característica dependerá de las propiedades en conjunto del sistema roca-fluido.

Al incrementarse la saturación de la fase mojante, las trayectorias de movilidad de la fase no mojante son reducidas hasta el momento de una saturación residual inmóvil.

La saturación es clasificada en función de la movilidad de las fases:

- Saturación de agua irreductible: Se da cuando el volumen de agua en el medio poroso ya no puede ser reducido por desplazamiento de aceite.
- Saturación crítica: Es el valor de mínimo de saturación de un fluido que debe contener el medio para que fluido pueda moverse.
- Saturación remanente: Es la saturación dada en cualquier momento de la vida productiva de una formación. No tiene como tal relevancia petrofísica pero es un indicador del volumen restante en el volumen poroso que puede ser producido por alguna técnica.
- Saturación residual: Es el valor definitivo de saturación al finalizar un proceso de desplazamiento. Es el parámetro utilizado para estimar la recuperación total del volumen original.

1.5.2 Presión Capilar

La presión capilar se define como la diferencia de presiones que existe a través de la frontera de dos o más fluidos no miscibles y que forman una interface curva, debido a tensión existente entre los fluidos en un espacio poroso o sistema de capilares.

En los medios porosos se define como la diferencia de presión que existe entre la interface que separa a dos fluidos inmiscibles (agua-aceite), de los cuales uno moja preferentemente la superficie de la roca.

Las principales aplicaciones de la medición de la presión capilar son:

- Estimación de la distribución vertical de los fluidos en el yacimiento
- Determinación de la profundidad del contacto agua/aceite
- Estimar las saturaciones irreductibles de la fase mojante
- Estimar presiones de desplazamiento
- Obtener la variedad de tamaño de granos y de gargantas de poros en una muestra de roca
- Estimación de permeabilidad relativa

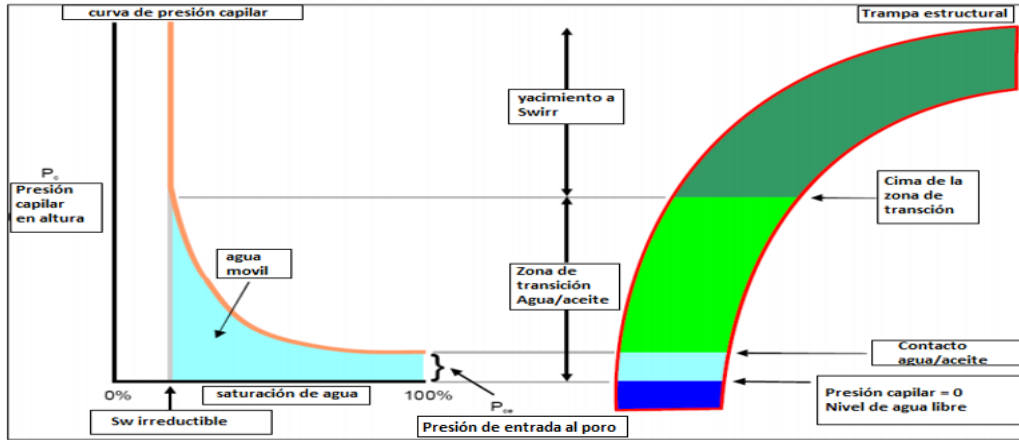


Figura 6 Definición de contactos en una trampa estructural utilizando curvas de presión capilar

1.5.3 Mojabilidad

La mojabilidad se define como la tendencia de un fluido a propagarse o adherirse a una superficie sólida en la presencia de otros fluidos no miscibles (Andersen, 1986). Para un sistema roca/aceite/agua es una medida de la preferencia que tiene la roca ya sea al agua o al aceite. Cuando la roca es mojada por agua, existe una tendencia del agua de ocupar los poros más pequeños y de tener contacto con la mayor cantidad de superficie de roca posible, de forma contraria, en un sistema mojado por aceite la roca prefiere el contacto con el aceite.

Debe tomarse en cuenta que el término mojabilidad se refiere a la preferencia de la roca de ser mojada por un fluido, mas no necesariamente al fluido que esté en contacto con la roca en un momento dado. Existe un caso más en el que la roca puede tener una mojabilidad fraccional, donde diferentes mojabilidades se presentan en una misma roca.

La preferencia de una superficie a ser mojada por un fluido puede identificarse mediante el ángulo de contacto que se forma entre una gota de un fluido inmerso en otro no miscible y una superficie sólida. En la **Fig. 7** se muestra un sistema donde las energías en la superficie se relacionan a la ecuación de Young,

$$\sigma_{ow} \cos\theta = \sigma_{os} - \sigma_{ws} \dots\dots\dots (1.9)$$

σ_{ow} : tensión interfacial entre el aceite y el agua $\left[\frac{\text{dina}}{\text{cm}} \right]$

σ_{os} : tensión interfacial entre el aceite y la superficie $\left[\frac{\text{dina}}{\text{cm}} \right]$

σ_{ws} : tensión interfacial entre el agua y la superficie $\left[\frac{\text{dina}}{\text{cm}} \right]$

θ : ángulo de contacto

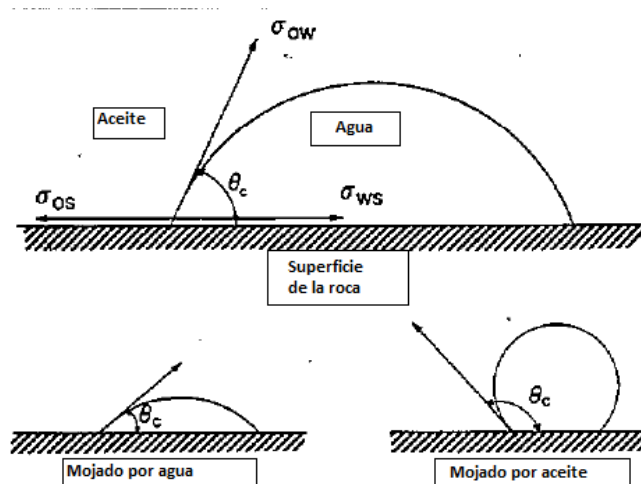


Figura 7 Mojabilidad definida por el ángulo de contacto, Andersen 1986

La mojabilidad de un sistema puede variar de fuertemente mojado por agua a fuertemente mojado por aceite y cuando no hay una preferencia marcada existe el caso de mojabilidad neutra o intermedia. Por lo tanto en un sistema roca/fluido es posible identificar los siguientes casos:

- Fuertemente mojado por aceite: El aceite ocupa los poros más pequeños y moja la mayor superficie de los poros grandes, el agua satura el centro de los poros grandes.
- Fuertemente mojado por agua: El agua ocupa los poros más pequeños y moja la mayor superficie de los poros grandes, el aceite satura el centro de los poros grandes.
- Mojabilidad neutra o intermedia: La roca no muestra una preferencia a ser mojada por agua o por aceite.
- Mojabilidad fraccional: Ocurren los tres casos anteriores en una muestra de roca. Medio heterogéneo.
- Mojabilidad mixta: Los poros pequeños son mojados por agua y las superficies mojadas por aceite forman canales en los poros grandes (Salathiel 1973).

En la **tabla 1** se muestra el resultado de un análisis de 55 campos en la zona de Texas por Salathiel y colaboradores, donde identificaron la mojabilidad aproximada para 55 yacimientos diferentes, de este trabajo se observa que las arenas pueden tener una tendencia a mojar tanto agua como aceite, pero en el caso de los carbonatos en su gran mayoría mojarán al aceite. El estudio no es representativo de todos los yacimientos en el mundo, las muestras fueron tomadas de campos en Texas, sin embargo es un primer acercamiento general.

Tabla 1 Distribución de mojabilidades

Distribución de mojabilidades en diferentes yacimientos en función de la medición del Ángulo de contacto (Treber y col., 1972)				
	Ángulo de contacto (grados)	Yacimientos de silicatos (arenas)	Yacimientos de carbonatos	Total
Mojado por agua	0 a 75	13	2	15
Mojabilidad intermedia	75 a 105	2	1	3
Mojado por aceite	105 a 180	15	22	37
Total		30	25	55

La mojabilidad es un factor importante para la localización, flujo y distribución de los fluidos en un yacimiento.

Cambio de mojabilidad

Debido a que los yacimientos son formados por rocas sedimentarias y están asociados a ambientes acuosos, la mayoría de los yacimientos presentan de forma natural una fuerte mojabilidad al agua, pero los minerales que componen la roca pueden sufrir una alteración a su mojabilidad original por la adsorción de componentes polares (generalmente óxidos, nitratos, sulfuros, sulfatos, fosfatos, silicatos) y/o depósito de materia orgánica que estaba originalmente en el crudo.

Además de la composición del aceite, la mojabilidad es alterada por surfactantes (naturales), por la presión, temperatura, superficie mineral y la composición de la salmuera, incluyendo composición iónica y pH.

1.6 Recuperación secundaria y mejorada

Para mejorar la eficiencia económica del desarrollo de la vida productiva de un yacimiento se han desarrollado varios métodos aplicables a lo largo del ciclo de vida del campo. Estos métodos se encuentran en tres principales etapas:

- **Recuperación primaria:** Es la primera etapa de extracción que emplea, siempre que sea posible, la energía natural del yacimiento (energía elástica, expansión del gas disuelto en el aceite, empuje por acuífero asociado, empuje del casquete de gas y segregación gravitacional). Esta etapa aporta del 5 al 10 % del aceite original.

- Recuperación secundaria: La segunda etapa envuelve técnicas para mantener la presión del yacimiento, mediante inyección de agua. Se pueden lograr recuperaciones del 20 hasta un 60 % de aceite.
- Recuperación mejorada: Cuando en el campo se presentan altos cortes de agua en la producción o la caída de presión es muy alta, se entra en la tercera etapa, deben aplicarse a partir de este punto métodos de recuperación mejorada. Esta etapa incrementa el potencial de recuperación de un campo de un 35 hasta un 75 %.

En la recuperación mejorada se aplica más tecnología y los costos son elevados, incluye una gran variedad de métodos que se ajustan a las diferentes condiciones de cada yacimiento. En cualquier caso lo que se busca es mejorar la producción e incrementar el factor de recuperación. Puede incluir también, por ejemplo, perforación de pozos de relleno, fracturamiento hidráulico y perforación de pozos horizontales y multilaterales.

En 1991 Marle clasificó los procesos de recuperación mejorada en tres categorías principales, químicos, miscibles y térmicos. Cada método es propuesto ya sea con el fin de incrementar la eficiencia volumétrica de barrido o de actuar a escala de poro para incrementar la eficiencia microscópica de desplazamiento (**Fig. 8**).

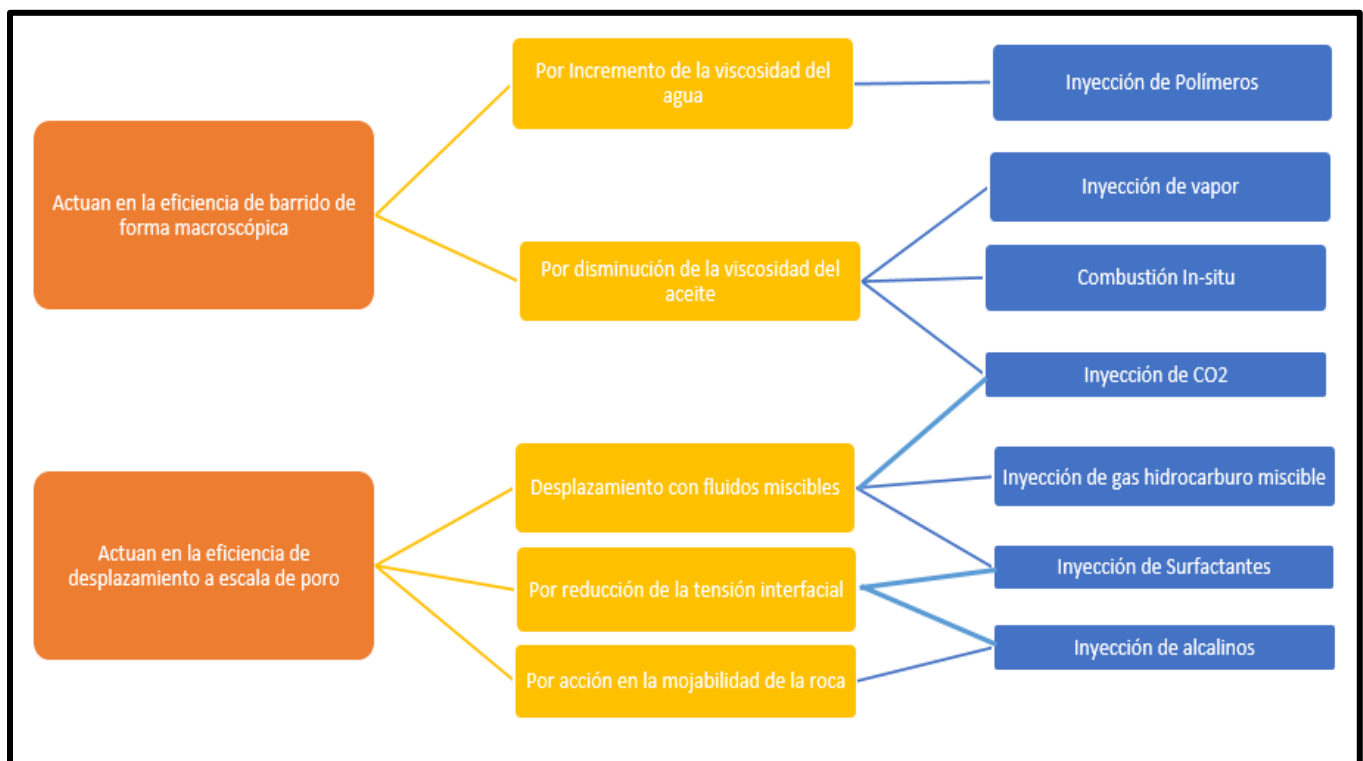


Figura 8 Principal clasificación de métodos de recuperación mejorada en función del incremento de la eficiencia de barrido macro y microscópico. Reconstrucción de la tabla presentada por Marle en 1991.

Esta clasificación presentada en 1991 no incluye los métodos más novedosos en la industria, este trabajo aborda los efectos que producen la inyección de enzimas, estudiando sus efectos en la mojabilidad y la tensión interfacial.

1.6.1 Mecanismos para la recuperación mejorada

1.6.1.1 Eficiencia de desplazamiento

Considerando cualquier proceso de recuperación de aceite, la eficiencia total de desplazamiento puede ser dividida en dos grupos, desplazamiento volumétrico macroscópico y microscópico.

El desplazamiento total está definido por:

$$E = E_D \times E_v \dots\dots\dots (1.10)$$

$$E_D = \frac{\text{volumen de aceite desplazado}}{(\text{volumen de aceite en contacto con agua o gas})} \dots\dots\dots (1.11)$$

Para una inyección de agua, de forma general la eficiencia de desplazamiento o la recuperación promedio de aceite en un yacimiento es del orden de un tercio del volumen original (Green y Willhite, 1998). Esta suposición no es aplicable para todos los yacimientos, ya que la eficiencia de este proceso depende las propiedades de los fluidos y del yacimiento, algunos casos tendrán una menor eficiencia y otros tendrán un mejor aprovechamiento. De cualquier forma el aceite remanente es el material de trabajo para la recuperación mejorada.

1.6.1.2 Eficiencia volumétrica de desplazamiento y movilidad

Es una medida de la efectividad que tiene el fluido desplazante para barrer y desplazar en el yacimiento de forma areal y vertical desde el punto de inyección hacia la dirección de los pozos productores.

La eficiencia macroscópica se ve principalmente afectada por la estabilidad del frente de barrido, la cual resulta de la movilidad de los fluidos.

La movilidad de un fluido está definida por la relación de la permeabilidad del medio poroso entre la viscosidad del fluido, y la relación de movilidad, M , está definida por la movilidad del fluido desplazante entre la movilidad del fluido desplazado.

$$M = \frac{\lambda_w}{\lambda_o} = \frac{\left[\frac{K_{rw}(S_w)}{\mu_w} \right]}{\left[\frac{K_{ro}(S_w)}{\mu_o} \right]} \dots\dots\dots (1.12)$$

De esta expresión se puede deducir que si el valor es 1 o mayor, la movilidad del agua prevalecerá y eso va a conducir a que el agua produzca digitaciones en el yacimiento. De forma adicional, las heterogeneidades del yacimiento contribuyen al comportamiento de la movilidad. Algunos químicos como los polímeros modifican la viscosidad del agua lo que permite disminuir la relación de movilidad e incrementar la eficiencia de barrido.

1.6.1.3 Desplazamiento microscópico

Se refiere al desplazamiento o movilización del aceite a escala de poro. El aceite atrapado es resultado de las complejas interacciones entre las fuerzas viscosas, capilares y gravitacionales. La recuperación mejorada generalmente involucra la modificación de fuerzas capilares y viscosas.

Las fuerzas capilares son las responsables de ayudar o impedir el desplazamiento de un fluido por otro en un medio poroso. En el medio poroso las fuerzas capilares son el resultado del efecto de las tensiones interfaciales entre la roca y los fluidos, la geometría y tamaño de poro y las características de mojabilidad del sistema. Por convención la presión capilar se expresa como la diferencia de presiones entre la fase no mojante y la fase mojante (Anderson, 1987). En un sistema donde el agua es la fase mojante y el aceite la fase no mojante, la presión capilar se expresa:

$$P_c(S_w) = P_o(S_w) - P_w(S_w) \dots\dots\dots (1.13)$$

- P_c: presión capilar
- P_o: presión del aceite
- P_w: Presión del agua

En un capilar cuando la interface agua/aceite es una curva, la presión se incrementa abruptamente a través de la interface para balancear las fuerzas de tensión interfacial. Este cambio en la presión (que es la presión capilar) se explica en la ecuación de Laplace:

$$P_c = P_o - P_w = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \dots\dots\dots (1.14)$$

- σ: Tensión interfacial agua/aceite
- r₁ y r₂: radio de curvatura en la interfase, medido perpendicularmente uno del otro

El radio de curvatura y por consiguiente la presión capilar están determinados por la geometría del poro, la mojabilidad y la saturación.

1.6.2 Número capilar

El número capilar (N_c), es un parámetro adimensional definido como la relación de las fuerzas capilares respecto a las fuerzas viscosas. El número capilar depende de la velocidad (v), la viscosidad (μ) y la tensión interfacial (σ) del fluido mojante y es comúnmente definido como:

$$N_c = \frac{\mu v}{\sigma} \dots\dots\dots (1.15)$$

Se ha observado que a medida que aumenta el número capilar, disminuye la saturación de aceite residual, esto se logra disminuyendo la viscosidad del aceite o aumentando el gradiente de presión, y mas aún, disminuyendo la tensión interfacial (Lake, 1984).

La mayoría de los procesos de desplazamiento son diseñados para incrementar las fuerzas viscosas y reducir las fuerzas capilares con el objeto de reducir la saturación de aceite residual. Para este propósito se necesita emplear materiales extras en el agua de inyección que alteren de forma favorable la mojabilidad y disminuyan la tensión interfacial.

1.6.3 Número de Bond

El número de Bond, N_{Bo} , es un número o grupo adimensional definido por la razón entre fuerzas gravitacionales y capilares.

$$N_{Bo} = \frac{\Delta p_g}{\Delta p_c} = \frac{\Delta \rho g L}{\frac{2\gamma \cos\theta}{r_p}} \dots\dots\dots (1.16)$$

Se puede inferir de la ecuación que (Barrios Rojas, 2011):

- $Bo > 1$ Las fuerzas gravitacionales son superiores y ocurre flujo de fluido de la matriz hacia la fractura, ocurre drene gravitacional.
- $Bo = 1$ Hay equilibrio de fuerzas en el medio poroso, no ocurren flujos asociados a drene en la matriz
- $Bo < 1$ Las fuerzas capilares son superiores, por lo que no ocurre flujo de la matriz a la fractura, por el contrario, la matriz imbebe el fluido en las fracturas.

1.7 Enzimas

Las enzimas son un grupo específico de proteínas que son sintetizadas para ser utilizadas como catalizadores para miles de reacciones bioquímicas. Las enzimas trabajan como catalizadores muy específicos, convierten uno o más compuestos (sustratos) hacia uno o más compuestos diferentes (productos). Aumentan los índices de la reacción no catalizada correspondiente por factores de al menos 10^6 y al igual que todos los catalizadores, las enzimas no se consumen ni se alteran de manera permanente como consecuencia de su participación en una reacción.

Además de ser muy eficientes, las enzimas también son catalizadores en extremo selectivos. Al contrario de casi todos los catalizadores usados en química sintética, las enzimas son específicas tanto para el tipo de reacción catalizada como para un sustrato único o un pequeño conjunto de sustratos estrechamente relacionados.

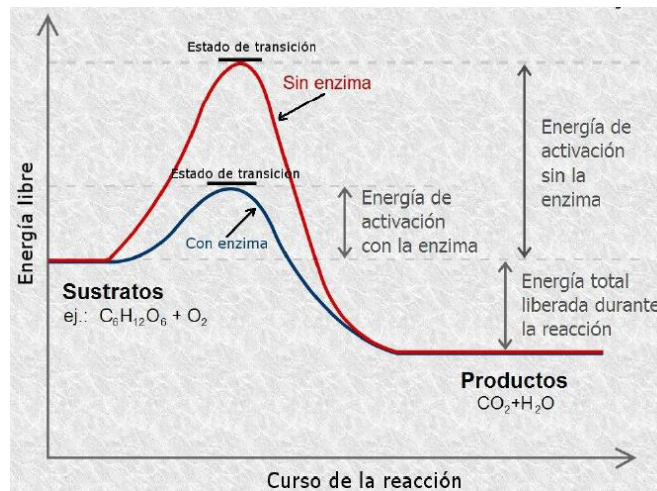


Figura 9 Efecto de catálisis de reacción con y sin participación de enzimas

1.7.1 Estructura y función

Fischer razonó que la especificidad en extremo alta con la cual las enzimas reconocen sus sustratos cuando forman un complejo –ES- era análoga a la manera en la cual una cerradura mecánica distingue la llave apropiada. Esta “cerradura” enzimática recibe el nombre de sitio activo. En casi todas las enzimas dicho sitio adopta la forma de una hendidura o bolsa sobre la superficie de la enzima.

Como su nombre lo indica, el sitio activo es mucho más que un sitio de reconocimiento para sustratos que se unen, proporciona un ambiente tridimensional que protege a los sustratos contra disolvente y facilita la catálisis. También se une a cualesquiera cofactores y grupos prostéticos que la catálisis pudiera requerir. Dentro del sitio activo, las moléculas de sustrato están alineadas en estrecha proximidad y en orientación óptima a los grupos funcionales de

residuos peptídico aminoácido, cofactores y grupos prostéticos que se encargan de catalizar su transformación química hacia productos.



Figura 10 Sistema Enzima-Sustrato

1.7.2 Mecanismos de acción

Las enzimas actúan de acuerdo con los mismos principios generales que los demás catalizadores: aumentan la velocidad de las reacciones químicas combinándose transitoriamente con los reactivos de manera que estos alcanzan un estado de transición con una energía de activación menor que el de la reacción no catalizada. Hay que destacar que las enzimas son mucho más eficaces que cualquier catalizador artificial conocido.

La cinética de las reacciones catalizadas por enzimas muestra un rasgo característico que no se observa en las reacciones no enzimáticas: la saturación de la enzima por el sustrato. Cuando se mide la velocidad inicial de una reacción catalizada enzimáticamente se observa de forma general que para concentraciones de sustrato bajas la velocidad de reacción es proporcional a dicha concentración, como ocurre con carácter general para las reacciones no enzimáticas. A medida que la concentración de sustrato aumenta la velocidad de reacción deja de ser proporcional a ésta. Con un aumento posterior la velocidad de reacción llega a ser totalmente independiente de la concentración del sustrato y se aproxima asintóticamente a un valor máximo que es característico de cada enzima y que se conoce como velocidad máxima. Se dice entonces que la enzima se halla saturada por el sustrato. La enzima, una vez liberada, puede combinarse con una nueva molécula de sustrato para formar un nuevo complejo enzima-sustrato cerrándose así el ciclo catalítico del enzima. De este modo, una sola molécula de enzima puede transformar en producto, en sucesivos ciclos catalíticos, a un elevado número de moléculas de sustrato, lo que contribuiría a explicar la gran eficacia catalítica que exhiben estas biomoléculas (Harper, 2009).

Existen dos principales teorías que describen la unión entre enzimas y sustratos, la primera es la de la llave y cerradura y la segunda es la del encaje inducido, que es una modificación de la primera.

- a) Teoría de la llave y cerradura: La acción específica de una enzima con un sustrato particular se explica con la analogía de la llave y cerradura propuesta en 1894 por Emil Fischer. En esta analogía la llave es la enzima y la cerradura el sustrato, solo la llave correcta abrirá la cerradura. Solo la llave correcta podrá activar el mecanismo de cierre y ocurre lo mismo con enzimas y sustratos.



Figura 11 Analogía de la teoría de la llave y cerradura

- b) Teoría del encaje inducido: Ya que no toda la evidencia experimental ha podido ser explicada con la teoría de la llave y cerradura, por este motivo Koshland (1958) propuso una modificación llamada la teoría del encaje inducido. En esta teoría se asume que el sustrato juega un papel importante en la forma final de la enzima y que la enzima es parcialmente flexible. El sustrato al unirse a la enzima induce un cambio en la geometría de la enzima lo cual causa que los dos encajen y que el sitio activo se forme adecuadamente.

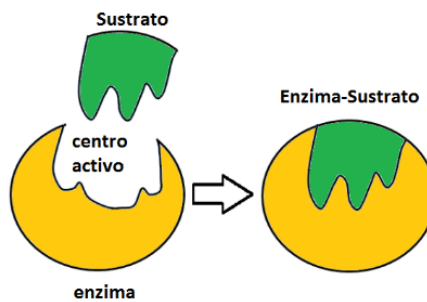


Figura 12 Esquema de teoría del encaje inducido

1.7.3 Aplicación de enzimas en producción de gas y aceite

El uso de enzimas en procesos de ingeniería de yacimientos es reciente. La biotecnología actual permite el diseño de enzimas con características únicas que pueden tolerar las condiciones de un yacimiento.

Algunas de las aplicaciones de las enzimas son:

- Pretratamiento de biopolímeros con enzimas para mejorar el manejo de las características del biopolímero (Mejora el proceso de inyección)
- En perforación con geles que pueden prevenir la formación de filtrado de lodo (Disminución de daño a la formación)
- Desulfuración de hidrocarburos
- Tratamiento de daño a la formación y acidificación de matriz de carbonato (Modificación de la permeabilidad)

Estas propuestas y otras más son discutidas por Harris y Mckay (1999).

Para los estudios de este trabajo se utilizó GreenZyme®, uno de los productos comerciales disponibles para procesos de recuperación mejorada. GreenZyme® es una enzima comercial, soluble en agua, elaborada con proteínas con ADN modificado.

GreenZyme® fue la primera enzima utilizada para procesos de recuperación mejorada desde la década de 1990.

Originalmente fue diseñada como auxiliar en la remediación de derrames de aceite costa afuera. Posteriormente se utilizó para procesos de limpieza de pozos taponados con aceites pesados y finalmente en inyecciones a al yacimiento. Las principales características que posee GreenZyme® para la recuperación mejorada son su capacidad de liberar partículas de aceite de la superficie de rocas con un cambio de mojabilidad y la reducción de la tensión interfacial agua/aceite.

Este trabajo presenta los efectos que se mencionaron anteriormente utilizando rocas carbonatadas y aceites de campos mexicanos.

1.7.4 Enzimas para recuperación mejorada

Se han realizado pruebas para comprobar el efecto de enzimas de diseño para incrementar el factor de recuperación (FR). Feng y colaboradores (2007) probaron la compatibilidad de las enzimas con diferentes parámetros como tipo de aceite, temperatura y salinidad, concluyeron que en condiciones ideales el incremento del factor de recuperación puede ser en promedio de 16.9%. Posteriormente Feng reportó la ejecución de pruebas piloto donde ocurrió una disminución del corte de agua y mayor producción de aceite, esto se puede corroborar en el apéndice 2 donde se han incluido casos de campo.

En 2008 Moon realizó pruebas de desplazamiento en núcleos de arena berea utilizando salmuera sintética y aceite muerto. Se llevaron a cabo pruebas de desplazamiento con salmuera y posteriormente una inyección de enzima en solución con concentraciones del 3% y 7%. 48

horas después se reanudó el desplazamiento y se cuantificó un incremento del 3% y del 13% para las concentraciones del 3% y 7% respectivamente.

Por otra parte en 2008 se realizaron pruebas en el campo Chaoyanggou, la formación era de baja permeabilidad (4.2 mD), Liu y colaboradores reportaron pruebas en núcleos y posteriormente pruebas de campo donde se produjeron disminución en la presión de inyección (54% en promedio), incrementos en la producción de aceite (16 bpd en promedio para 3 pozos), reducción del corte de agua (18% en promedio para 3 pozos) y se evaluó la concentración óptima para la reducción de la tensión interfacial de 0.2-0.5 para núcleos. En este estudio se evaluó si ocurría corrosión para acero N80, resultando nula al estar en contacto con la enzima en solución.

En el presente trabajo se realizaron pruebas para evaluar los efectos de la interacción de enzimas en solución con rocas carbonatadas. Se evaluó el cambio en la tensión interfacial, el cambio de mojabilidad cualitativamente y el factor de recuperación en una prueba de desplazamiento.

Capítulo 2 Determinaciones petrofísicas en laboratorio

Con la finalidad de estudiar el efecto de la inyección de enzimas a una muestra de yacimiento se seleccionó un núcleo y se evaluaron sus propiedades petrofísicas para realizar el diseño de un experimento de desplazamiento. En esta sección únicamente se describen los resultados experimentales, para mayor información de la metodología experimental consultar el apéndice 1.

2.1 Selección de la muestra y acondicionamiento

Se seleccionó un fragmento núcleo de diámetro completo perteneciente al pozo Pakal-1 con las siguientes características:

Pozo Pakal-1, núcleo 2, fragmento 6.

Pakal-1 N2 F6

Ubicación:

Planicie costera del Golfo de México, dentro de las denominadas cuencas del Sureste Terrestre.

Características generales del yacimiento:

El yacimiento al cual pertenece el núcleo posee reservas de aceite ligero y súper ligero en rocas del mesozoico y del terciario.

Tabla 2 Dimensiones físicas del núcleo

Peso [gr]	2807.37
D [in]	4
h [cm]	13.6

El tipo de roca de la muestra es caliza. Presenta porosidad secundaria debido al fracturamiento (**Fig 13**). La muestra se encontraba sucia por lo que fue sometida a un proceso de lavado con mezclas de alcohol y tolueno. Se tomaron medidas de peso antes y después del proceso de lavado y secado de muestra.



Figura 13 Núcleo de diámetro completo del pozo Pakal-1

El proceso de lavado de la muestra fue de 3 semanas, cada semana se utilizaron las siguientes mezclas.

Semana 1: Metanol 80% Tolueno 20%

Semana 2: Metanol 50% Tolueno 50%

Semana 3: Metanol 20 % Tolueno 80%

Al final del proceso se consideró que las sales restantes y los residuos hidrocarburos habían sido removidos. El peso de la muestra seca y limpia fue de 2803.5 g. Se estima que alrededor de 4 g de residuos fueron lavados de la roca.

2.2 Porosidad total

En la **tabla 3** se muestran los resultados de la prueba para la determinación de la porosidad total de la muestra, donde el gas Helio terminó de invadir el núcleo después de 10 minutos.

Tabla 3 Mediciones en porosímetro de Helio

P1 [psi]	P2 [psi]	Tiempo
90	62.9	10 seg
	62.8	10 min

El volumen de poros resulta muy elevado debido a que el helio entra fácilmente a las fracturas y a que el núcleo carece de un pedazo en uno de sus extremos el valor de porosidad total y volumen de poros se presenta en la **tabla 4**.

Tabla 4 Porosidad total medida a condiciones de laboratorio

Porosidad total	16.32%
Volumen de poros [cm ³]	179.9

2.3 Porosidad efectiva y compresibilidad

Las mediciones de porosidad efectiva a condiciones de presión y temperatura demuestran el valor verdadero de la porosidad de la roca en el yacimiento, el cual varía muy poco a pesar del cambio en la presión de confinamiento.

Tabla 5 Resultados del cambio de volumen de poros en función del esfuerzo efectivo de confinamiento

Pc [psi]	Vp [cm ³]	Porosidad
500	31.79	2.88%
1000	31.34	2.84%
1500	30.54	2.77%
2000	29.97	2.72%
2500	29.97	2.72%
3000	29.86	2.71%
4000	29.85	2.71%
5000	29.75	2.70%

En la **Fig. 14** se observan 2 pendientes, la primera corresponde a la compresibilidad de la fractura, por lo que se concluye que la muestra se “cierra” a partir de 2000 psi de presión de confinamiento, de los 2000 hasta 5000 se observa la compresibilidad de la matriz.

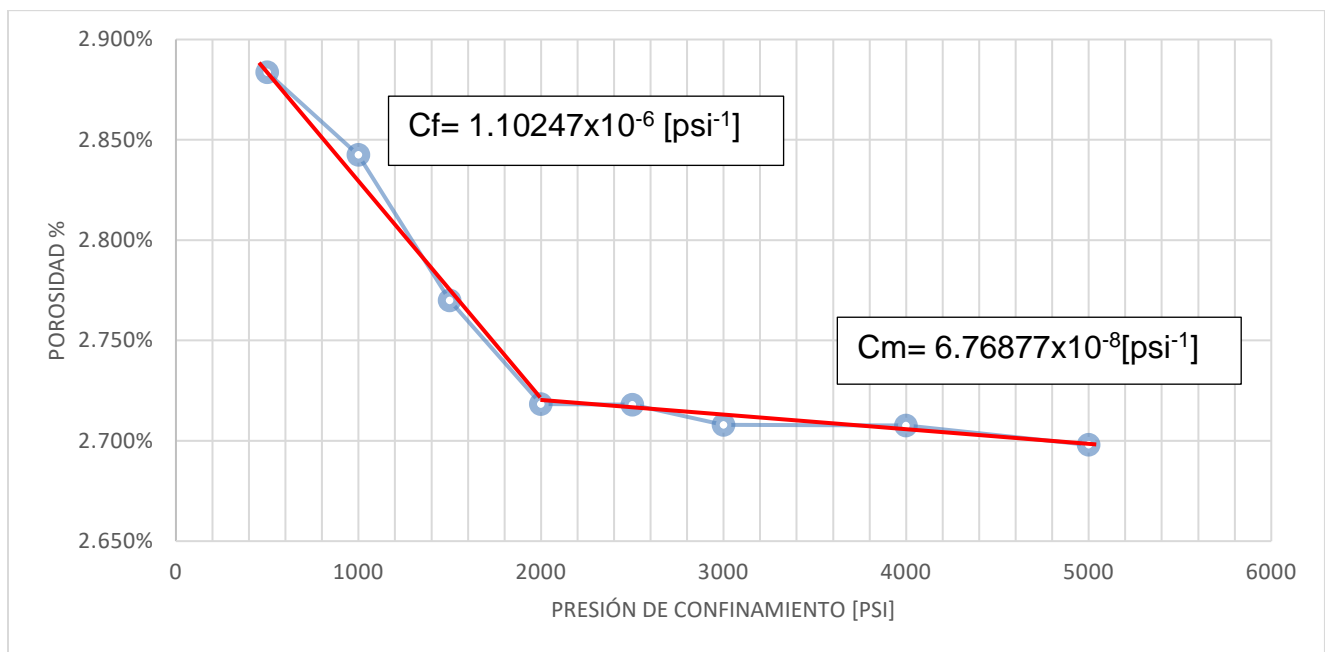


Figura 14 Porosidad efectiva vs Presión de confinamiento. Núcleo Pakal1

2.4 Permeabilidad al gas

Esta prueba se realizó a diferentes presiones de confinamiento a una temperatura similar a la del yacimiento. Las mediciones de permeabilidad al gas se realizaron utilizando N₂ y posteriormente se corrigió el efecto Klinkenberg para determinar la permeabilidad al líquido.

Tabla 6 Valores de permeabilidad al N₂

Presión de Confinamiento [psi]	P. Entrada [psi]	P. Salida [psi]	q _g fluómetro	q _g Cartas [cm ³ /seg]	# fluometro	Kg [mD]	Pm	1/Pm
500	50	1	10	110	5	49.14	1.7347	0.5765
	100	6	18	220	5	24.65	3.6054	0.2774
	150	9	21	270	5	13.45	5.4082	0.1849
	200	16	25	330	5	9.27	7.3469	0.1361
	250	28	30	400	5	7.236	9.4558	0.1058
1000	100	5.5	15	180	5	20.16	3.5884	0.2787
	150	8.5	20	250	5	12.45	5.3912	0.1855
	200	14	24	310	5	8.695	7.2789	0.1374
	250	21.5	28	370	5	6.659	9.2347	0.1083
1500	100	3	12	140	5	15.64	3.5034	0.2854
	150	7	18	220	5	10.94	5.3401	0.1873
	200	12	23	300	5	8.404	7.2109	0.1387
	250	18	27	350	5	6.285	9.1156	0.1097
2000	100	2.5	10	110	5	12.29	3.4864	0.2868
	150	4.5	15	180	5	8.94	5.2551	0.1903
	200	8.5	20	250	5	6.991	7.0918	0.141
	250	14	24	310	5	5.555	8.9796	0.1114
3000	100	1.5	9	90	5	10.05	3.4524	0.2897
	150	3.5	13	150	5	7.447	5.2211	0.1915
	200	6	17	210	5	5.867	7.0068	0.1427
	250	10	20	250	5	4.473	8.8435	0.1131
4000	100	0.5	7	70	5	7.815	3.4184	0.2925
	150	3	11	120	5	5.957	5.2041	0.1922
	200	4.5	15	180	5	5.027	6.9558	0.1438
	250	6.5	16	200	5	3.575	8.7245	0.1146
5000	100	0.2	4	40	5	4.466	3.4082	0.2934
	150	1.5	8	80	5	3.97	5.1531	0.1941
	200	3	11	120	5	3.35	6.9048	0.1448
	250	5	15	180	5	3.217	8.6735	0.1153

En la **Fig. 15** se observan 5 líneas de permeabilidad obtenidas a diferentes valores de esfuerzo de confinamiento.

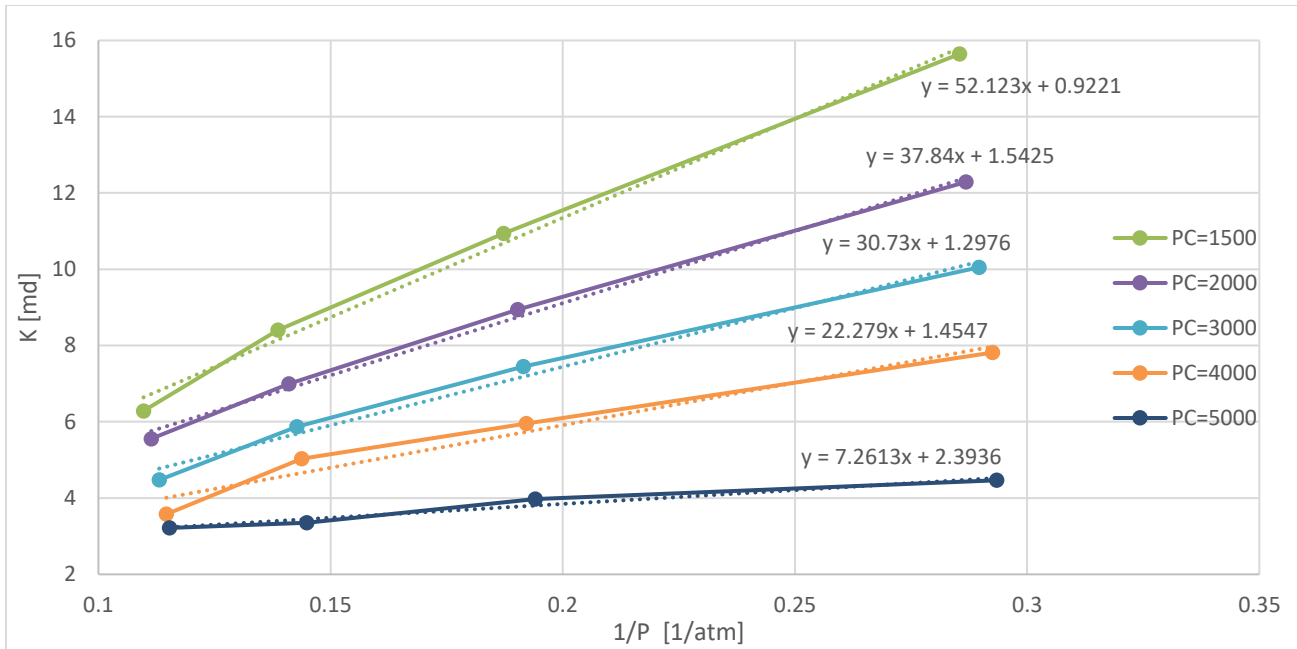


Figura 15 Permeabilidades corregidas por efecto de Klinkenberg

Con estos resultados se determinó la opción de trabajar los desplazamientos a una presión de 500 psi de confinamiento y 100° C de temperatura con la finalidad de tener el mayor volumen de poros y no reducir demasiado la permeabilidad del medio.

2.5 Envejecimiento

La roca fue sometida a un proceso de envejecimiento y de saturación de salmuera. La salmuera es sintética con 50,000 ppm de NaCl. Durante el mes que duró esta etapa se le aplica vacío a la roca para favorecer la absorción de agua..

Para estimar el volumen de agua absorbido se toma el peso antes y después del proceso, la muestra absorbió un volumen aproximado de 62 mL de agua.

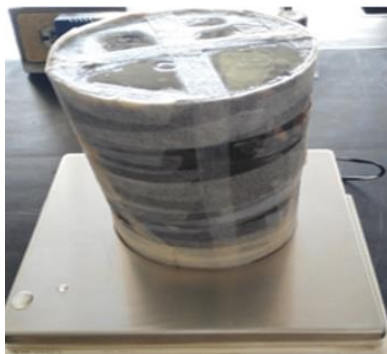


Figura 16 Muestra con relleno antes y después de saturación de salmuera

De esta etapa se obtuvo una saturación de agua cercana al 100% en el sistema de porosidad secundaria.

2.6 Mojabilidad y tensión interfacial

Utilizando dos placas cortadas del núcleo (**Fig. 17**) y con el método de la placa dinámica de Wilhelmy se medirán las propiedades de mojabilidad y tensión interfacial.

El proceso de medición y el equipo necesario son descritos en el apéndice 1.

Datos

Núcleo de origen: PAKAL-1 N-2 F-6

Número de muestras: 2 [M1 y M2]

Tabla 7 Dimensiones físicas de las placas para pruebas de mojabilidad

	M1	M2
W[g]	11.31	9.77
Alto [cm]	4.5	5.5
Ancho [cm]	2.3	2.3

Tabla 8 Información de los fluidos para la prueba

Fluido	Características
Salmuera	50,000 ppm de NaCl
Aceite	Jujo, tipo ligero 35°API
Agua con enzima	Concentración de enzima del 4%

Tiempo de envejecimiento: 20 días

Peso con alambre [g]	
M1	M2
12.31	10.57

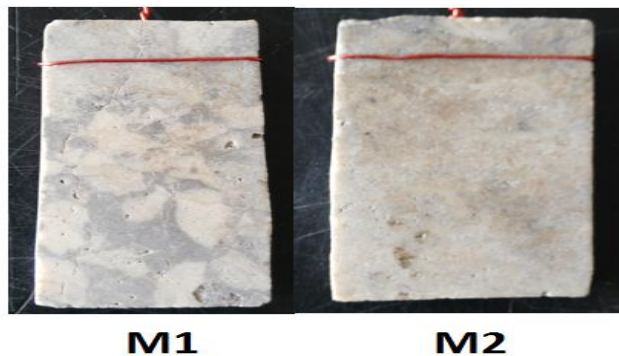


Figura 17 Placas de roca secas y limpias

Se sometieron a vacío para ayudar al proceso de saturación y envejecimiento.

Previo a la prueba dinámica se utilizó un recorte perteneciente a la muestra original, limpio y seco para que se pudiera observar el comportamiento de mojabilidad con gotas de agua y aceite en su superficie. Las gotas de agua mojan la menor superficie posible a diferencia del aceite que abarca una mayor área de contacto (**Fig. 18**).


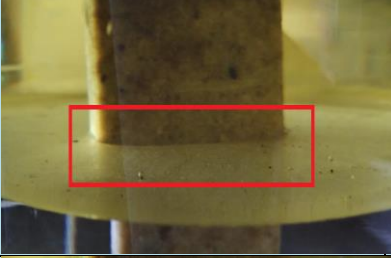

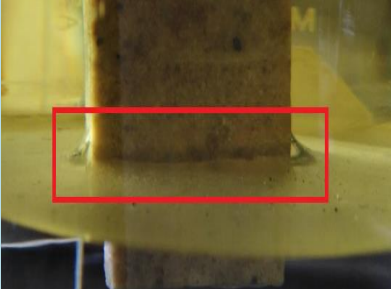
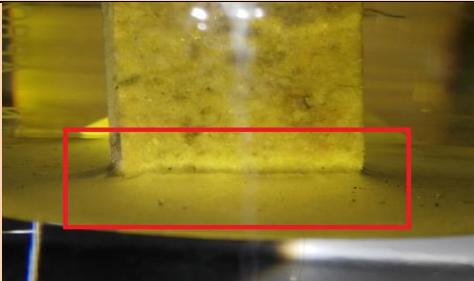

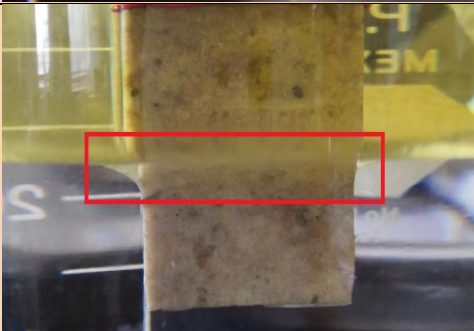



Figura 18 Recorte de roca con gotas de agua y aceite

En las **tablas 9 y 10** se muestran los instantes más relevantes del ciclo de mojabilidad con los cuales se puede apreciar el comportamiento del menisco en las fases aire/aceite, aceite/agua.




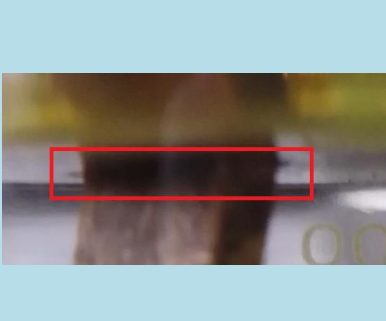


Se presentan los casos de las placas adaptadas al agua y al aceite, posteriormente en el capítulo 4 se discutirá el contraste de estos casos bajo el efecto de enzimas con el fin de analizar el cambio en la tensión interfacial para las dos muestras.

Tabla 9 Ciclo de mojabilidad [placa envejecida con salmuera 50000 ppm]

Placa envejecida en salmuera [M1]					
Entrada de la placa			Salida de la placa		
	Imagen	Nota			Nota
1		El aceite moja a la placa anticipando el contacto con el aceite.	5		El movimiento ascendente neutraliza en ese instante el menisco
2		El aceite trata de mojar la mayor superficie posible de la roca, lo que forma un menisco hacia arriba.	6		Conforme avanza la placa, se forma un menisco hacia arriba, el agua sigue tratando de mojar la placa
3		En la interface el agua se anticipa a mojar a la lámina antes del contacto normal.	7		Por arriba de la interface, el agua sigue mojando a la placa.
4		Con la placa entre las dos fases, se forma un menisco hacia abajo, por lo que el aceite sigue mojando la mayor superficie posible	8		El menisco de aceite sigue a la placa en la superficie aceite/aire

Conclusión: Mojabilidad intermedia de forma cualitativa, debido a que no se aprecia una preferencia de la roca de ser mayormente mojada por agua o aceite.

Tabla 10 Ciclo de mojabilidad [placa envejecida con aceite]

Placa envejecida en aceite [M2]					
Entrada de la placa			Salida de la placa		
	Imagen	Nota			Nota
1		El aceite forma un menisco para mojar la mayor superficie posible	5		Aún con el movimiento ascendente el menisco se mantiene mojando a la placa por aceite
2		En la interface la placa sigue teniendo preferencia a ser mojada por aceite	6		El menisco se anula en la interface por el movimiento ascendente
3		Se forma un menisco dentro del agua formado por el aceite	7		Al salir la placa sigue siendo mojada por el aceite.

Conclusión: Mojado por aceite cualitativamente, en la interface se aprecia la preferencia de la roca a seguir en contacto con la fase aceite.

Capítulo 3 Experimentación con enzimas

3.1 Experimento 1: Imbibición espontánea

Imbibición es el flujo que resulta en el incremento de la saturación de la fase mojante (Andersen 1987). La imbibición es importante en un yacimiento que produce por mecanismos de empuje de agua porque puede favorecer u obstruir el movimiento del agua, afectando el barrido areal. La imbibición espontánea se refiere al proceso de absorción sin existencia de presión que haga penetrar la fase en la roca por empuje. La mojabilidad de la roca es determinada por la fase que más absorbe.

Como primer acercamiento al efecto que producen las enzimas en solución a un sistema roca/agua/aceite se propuso un experimento en el cual a 3 núcleos de arena berea saturados con aceite fueron sumergidos en una solución de agua con enzima GreenZyme®.

Se evaluaron tres muestras semejantes interactuando con 2 tipos de aceite y diferentes concentraciones de enzima y se dio seguimiento a cada caso para observar los cambios, en la **Fig. 19** se muestra el esquema general del desarrollo de las pruebas.

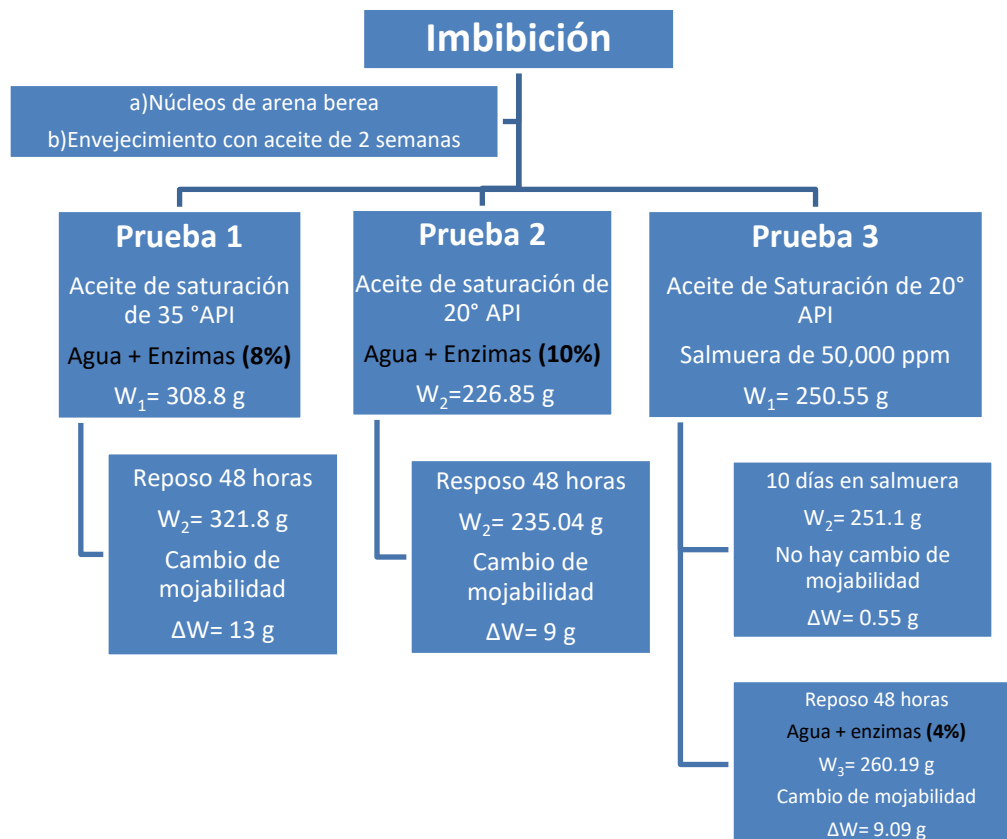


Figura 19 Esquema de pruebas de imbibición

3.2 Viscosidad de los aceites para las pruebas

Los aceites utilizados son de 35° API y de 19° API.

En laboratorio se obtuvieron datos de viscosidad con un viscosímetro Saybolt y de densidad con un picnómetro y una balanza de precisión con lo que fue posible evaluar la gravedad API de cada aceite. Los resultados experimentales se presentan en las **tablas 11 y 12**, la Ec. 2.1 es utilizada para convertir Segundos Saybolt Universal (SSU) a Cp (Giles, 1994).

$$\mu \text{ (cp)} = (0.00226t - 1.95t^{-1}) \times (\text{densidad relativa}) \times 100 \dots\dots\dots (2.1)$$

Adicionalmente se realizaron gráficos de viscosidad contra temperatura para apreciar el cambio del comportamiento de esta propiedad en condiciones de temperatura ambiente y en condiciones de yacimiento.

Tabla 11 Datos de viscosidad del aceite ligero en función de la temperatura (P=cte)

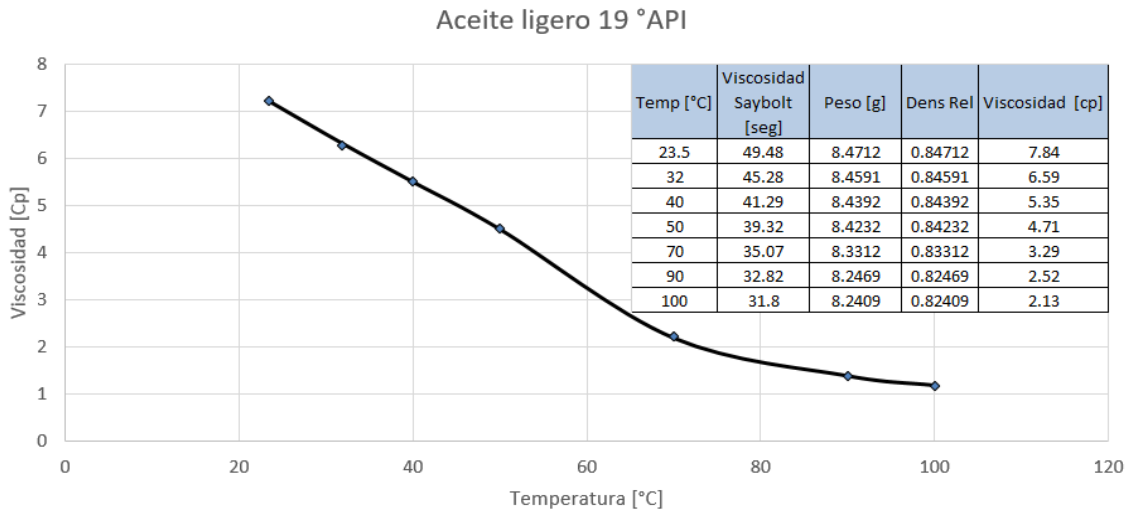
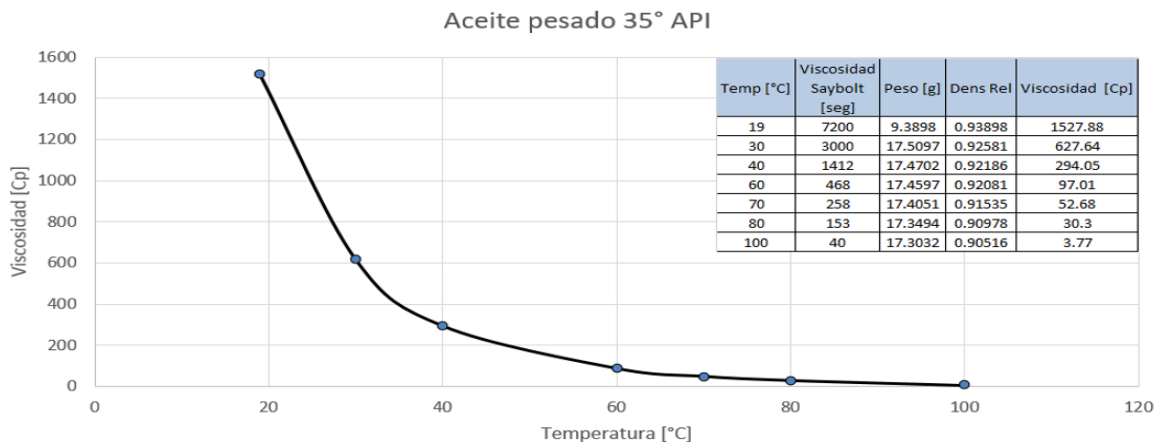


Tabla 12 Datos de viscosidad del aceite pesado en función de la temperatura (P=cte)



3.1.2 Prueba 1

Se preparó una solución de 500 mL de agua con una concentración de Greenzyme al 8%.

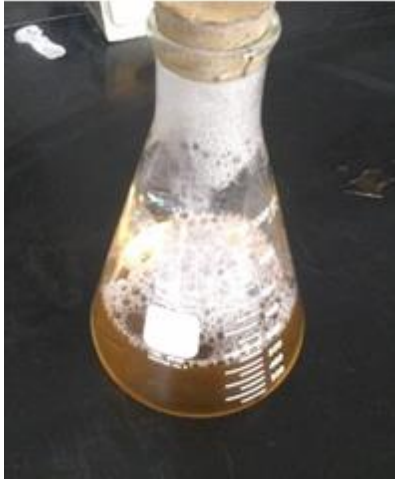


Figura 20 Solución de agua y enzima

Densidad final de la solución de 0.954 g/cc

Se utilizó un núcleo de arena berea con las siguientes características físicas.

Tabla 13 Dimensiones de la muestra 1

Muestra 1
W=302.81 [g]
D= 2.1 [in]
h= 6.2 [cm]



Figura 21 Muestra seca

La muestra 1 fue sometida a un proceso de saturación y envejecimiento de aceite de 35°API por 2 semanas.

La muestra saturada en aceite pesó 308.7 g antes de ser sumergida en agua con enzima (8%), al cabo de 48 horas ya se observaba el efecto de cambio de mojabilidad de forma cualitativa. En la **Fig. 22** se puede apreciar la acumulación de gotas de aceite en la superficie de la roca.



Figura 22 Muestra en solución de agua y enzima después de 3 días

En la **Fig. 23** se muestra el efecto en el sistema con enzima después de 30 días, se observa que el aceite se ha acumulado en gotas en la superficie del núcleo y en una capa en la parte superior de los líquidos debido a la segregación gravitacional.

El peso final de la muestra fue de 321.8 g, lo que implica que la muestra se saturó de agua e incrementó su peso original desplazando el aceite que tenía en su interior.

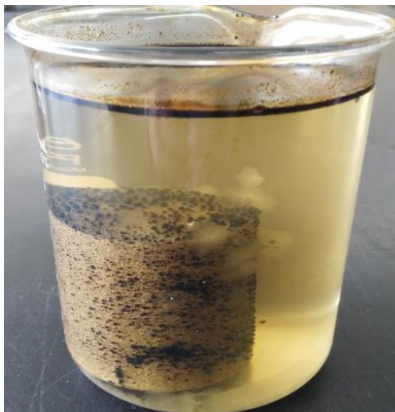


Figura 23 Proceso de imbibición, 30 días

Las gotas en la superficie de esta muestra se desprenden con alteraciones mínimas de movimiento. Se puede observar la formación de “bacterias” en el agua, por lo que se recomienda utilizar agua destilada para prevenir tal efecto.

3.2.3 Prueba 2

Una de las características de estas enzimas es la reducción de parafinas, principalmente formadas por cadenas largas de alcanos, se ha reportado la degradación de cadenas que van del C10 al C40 (SPE 154690, 2012) por lo que las enzimas pueden favorecer a operaciones de control y reducción de parafinas, con este criterio se utilizó un aceite de 35° API para observar el efecto.

Se preparó una solución de 500 mL de agua destilada con Greenzyme al 10%

Se utilizó una muestra de roca homogénea con las siguientes características.

Tabla 14 Dimensiones de la muestra 2

Muestra 2
W=222.07 [g]
D= 2.1 [in]
h= 4.5 [cm]

La muestra 2 fue saturada con aceite pesado de 20° API (**Fig. 24**) con un peso de 226.85 g.

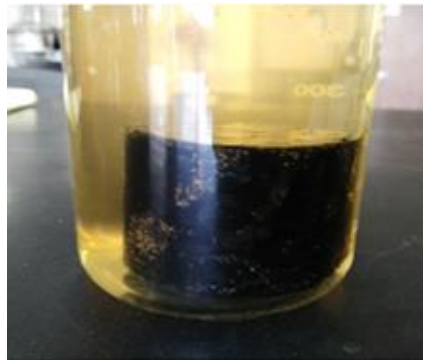


Figura 24 Muestra al inicio del proceso

En este caso se puede observar el proceso de imbibición, acumulación de gotas en la superficie del núcleo y segregación gravitacional agua/ aceite (**Fig. 25**).

El peso de la muestra después de 7 días fue de 235.04 g, nuevamente el agua saturó la roca y se incrementó su peso.



Figura 25 Efecto de la enzima después de 7 días

3.1.3 Prueba 3

En esta prueba se observó el efecto de colocar una muestra saturada con aceite de 20°API en salmuera sintética de 50,000 ppm durante 10 días, previo al tratamiento con enzimas.

Tabla 15 Dimensiones de la muestra 3

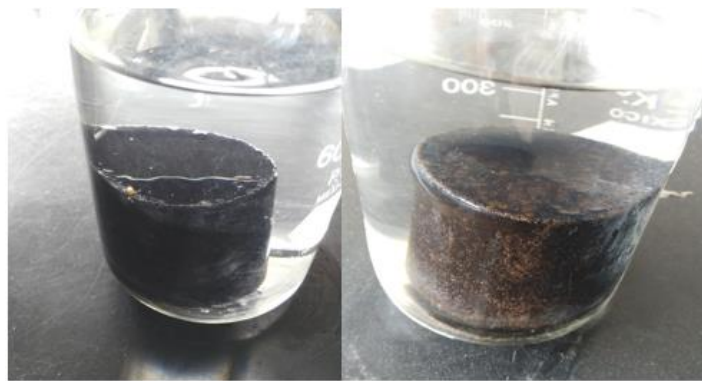
Muestra 3
W=245.63 [g]
D= 2.1 [in]
h= 5.2 [cm]

La muestra saturada tuvo un peso de 250.55 g



Figura 26 Muestra saturada con aceite

La muestra en salmuera durante 10 días no se presentó cambios significativos en la superficie de la roca ni desprendimiento de aceite (**Fig. 27**).



Inicio → 10 días

Figura 27 Muestra saturada en aceite sumergida en salmuera

Para verificar el contraste, el núcleo fue sumergido en agua con enzima.

Se preparó una solución de 250 mL de salmuera sintética de 50,000 ppm con Greenzyme al 4%.

En esta prueba las gotas en la superficie tuvieron una menor tendencia a desprenderse del núcleo (**Fig. 28**).

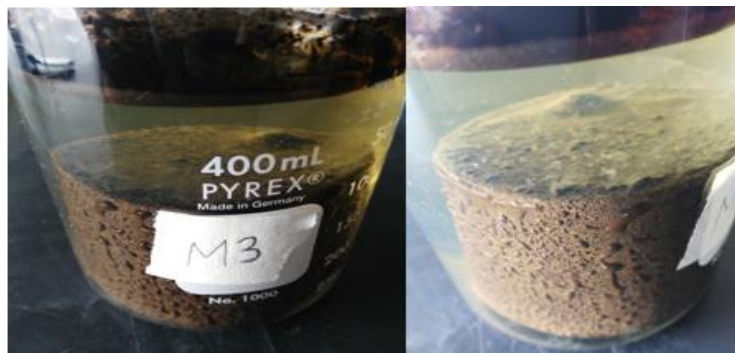


Figura 28 Muestra después de interactuar con enzima

La muestra tuvo un peso final de 250.19 g.

3.1.4 Conclusiones del experimento

- Se comprobó que en un sistema roca/agua/aceite ocurre un efecto de aumento del ángulo de contacto roca/aceite al presentarse la enzima en solución. Estas manifestaciones se observan en gotas que se acumulan en la superficie de la roca, esto puede deberse a la disminución de la tensión interfacial agua/aceite.
- Se observó que con el aceite ligero la enzima desprendió casi el 100% del aceite adherido a la superficie exterior del núcleo, en los núcleos mojados con aceite pesado

se observó menor desprendimiento y más pobre en el caso de baja concentración de enzima.

- Los tres núcleos presentaron imbibición de agua después de estar en contacto con las enzimas, esto quedó representado por el aumento de peso por la masa de agua absorbida.

3.2 Experimento 2: Cambio de mojabilidad y reducción de la tensión interfacial

Una vez realizadas las mediciones de tensión interfacial en placas que fueron adaptadas al agua y al aceite, estas fueron sumergidas en solución de agua con enzima (4%). Las placas presentan un cambio visual a los 2 días.

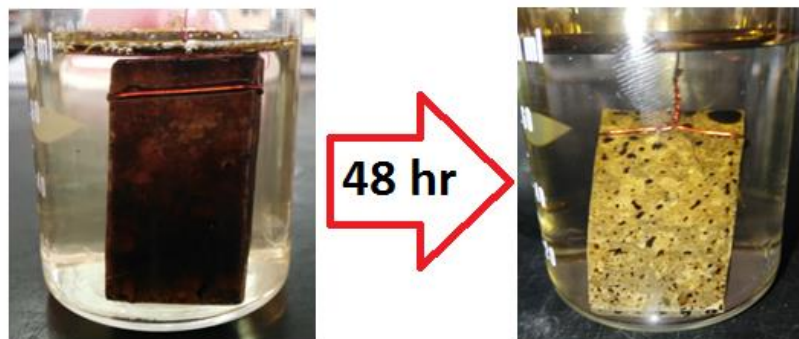



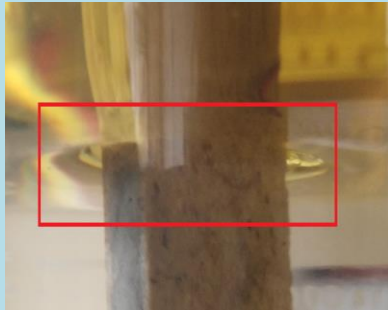
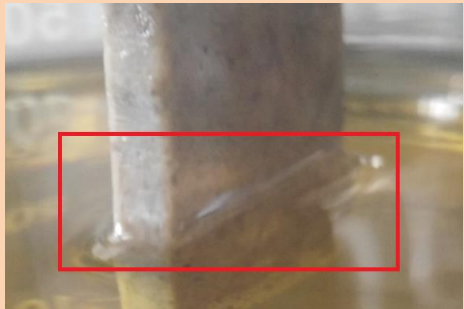


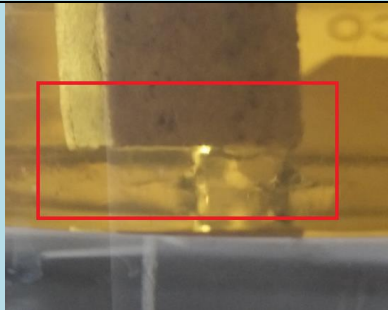
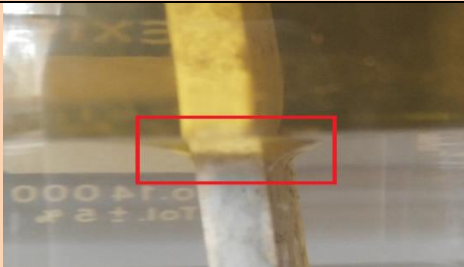
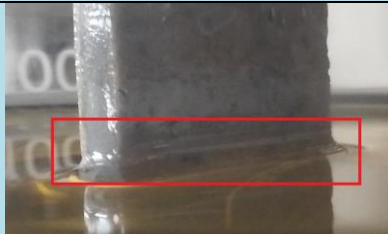
Figura 29 Resultado visual del efecto de la enzima en el sistema roca-aceite después de 48 horas

Como se mencionó en la sección 2.6 las placas analizadas formaban parte de una roca carbonatada que era preferentemente mojada por aceite. Se estudiaron dos muestras que fueron adaptadas a salmuera sintética de 50,000 ppm de NaCl y a aceite de 35°API respectivamente. Al realizarse los ciclos de mojabilidad se determinó que la roca era mojada por aceite.

Las mediciones en esta etapa se realizaron para comparar los cambios en la tensión interfacial medida en la prueba en condiciones normales.

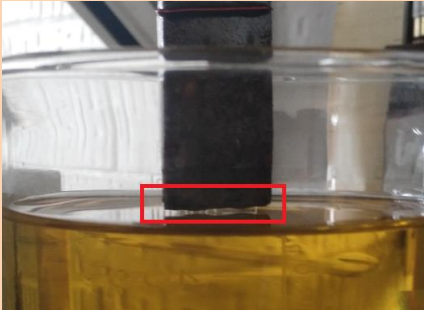







Si ocurre un cambio físico-químico en la superficie de la roca, la placa producirá una atracción o una repulsión mayor a los experimentos análogos previos.

Tabla 16 Ciclo de mojabilidad [placa envejecida con salmuera 50,000 ppm + enzima]

Placa envejecida en salmuera remojada en enzima (4%) [M1]					
Entrada de la placa		Salida de la placa			
	Imagen	Nota		Nota	
1		El aceite moja a la placa sin anticipar el contacto	5		El movimiento ascendente produce un menisco hacia la dirección de la placa, el agua trata de seguir mojando la placa
2		El menisco del aceite es tenue por lo que el aceite ya no trata de mojar la mayor superficie posible	6		En la interface el agua sigue mojando la placa por arriba del nivel del agua
3		En la interface el agua moja preferentemente la base de la placa	7		El agua moja la placa aun cuando ha abandonado la fase agua
4		Entre las dos fases se forma un menisco hacia abajo más tenue que el menisco en el sistema sin enzima	8		El menisco de aceite sigue a la placa en la superficie aceite/aire

Conclusión: Cambio de mojabilidad de intermedia a mojado por agua cualitativamente.

Tabla 17 Ciclo de mojabilidad [placa envejecida con aceite + salmuera 50,000 ppm]

Placa envejecida en aceite remojada en enzima (4%) [M2]					
Entrada de la placa			Salida de la placa		
	Imagen	Nota		Nota	
1		El aceite no moja anticipadamente la muestra	5		El movimiento ascendente no produce menisco entre las fases agua y aceite
2		El menisco del aceite es tenue por lo que el aceite ya no trata de mojar la mayor superficie posible	6		En la interfase el agua no se presenta una preferencia de alguno de los fluidos a mojar la placa
3		Se forma un menisco en la interface con el aceite mojando a la placa dentro de la fase agua	7		El agua moja la placa aun cuando ha abandonado la fase agua
4		Al finalizar la etapa de entrada la placa tiene un ligero menisco en favor del aceite	8		El menisco de aceite sigue a la placa en la superficie aceite/aire de forma tenue

Conclusión: Para una muestra que fue envejecida para ser mojada por aceite y que posteriormente fue remojada en enzima, se observa el cambio de una mojabilidad al aceite a una mojabilidad intermedia de cualitativa.

3.2.1 Interpretación de resultados, pruebas de mojabilidad con el método de la placa dinámica

En cada una de las pruebas se formaron curvas de tensión interfacial contra la distancia del recorrido de la prueba, en las **figuras 30 y 31** se presentan los comportamientos de cada una de las pruebas.

En la **Fig. 30** se muestra el comportamiento de dos ciclos de mojabilidad, uno corresponde a la placa mojada con salmuera y la segunda a esa misma placa mojada con enzima (4%). Se puede observar un ligero decremento de los valores de tensión para el caso del ciclo de la muestra mojada con enzima por lo que se puede inferir una reducción en la tensión en el sistema mojado por agua al agregar enzima en solución.

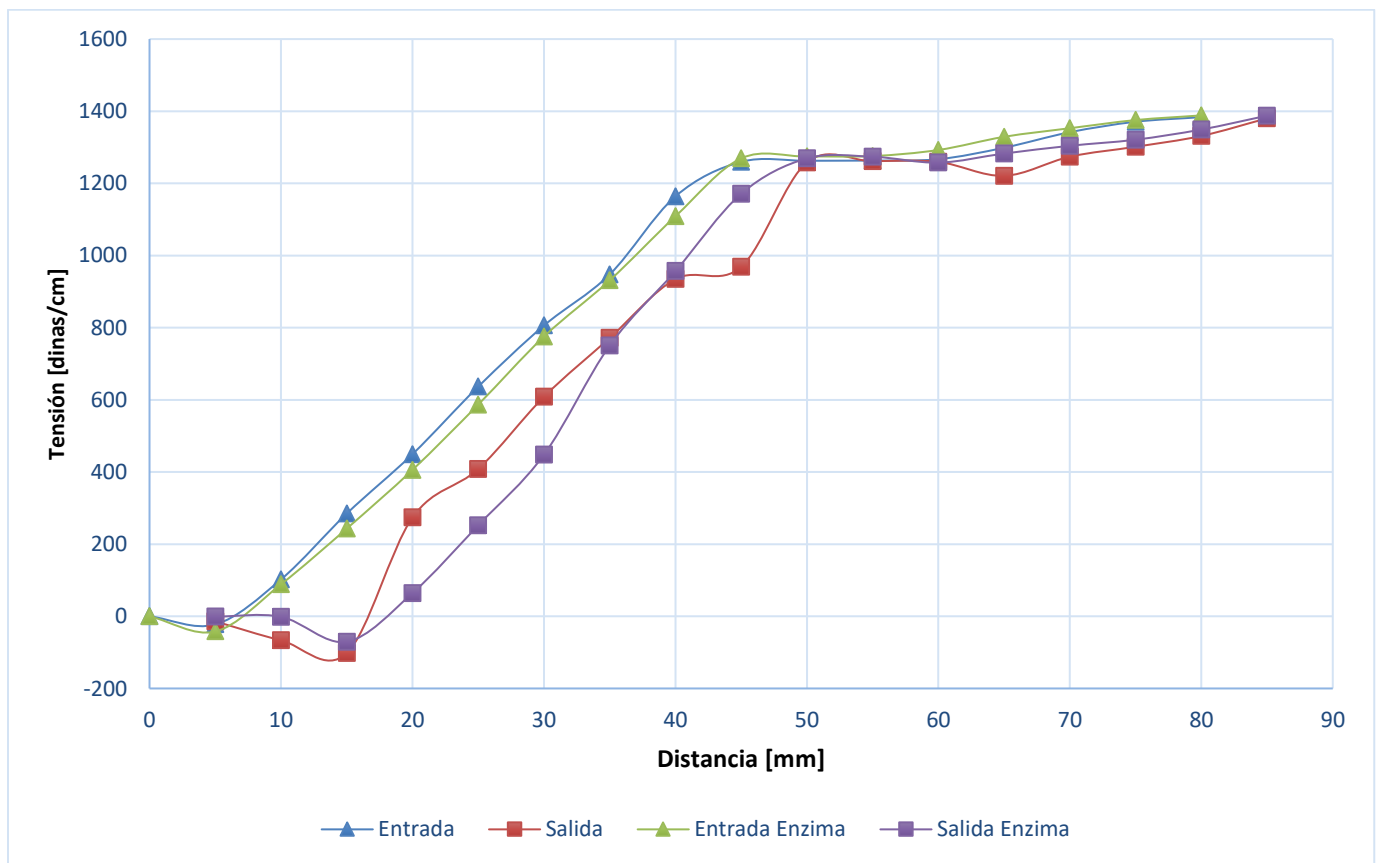


Figura 30 Ciclos de mojabilidad en placa mojada con salmuera

En la **Fig. 31** la disminución de la tensión también es evidente respecto al ciclo de mojabilidad sin enzima. La roca atrae al aceite mientras que con el agua se muestra mayor repulsión.

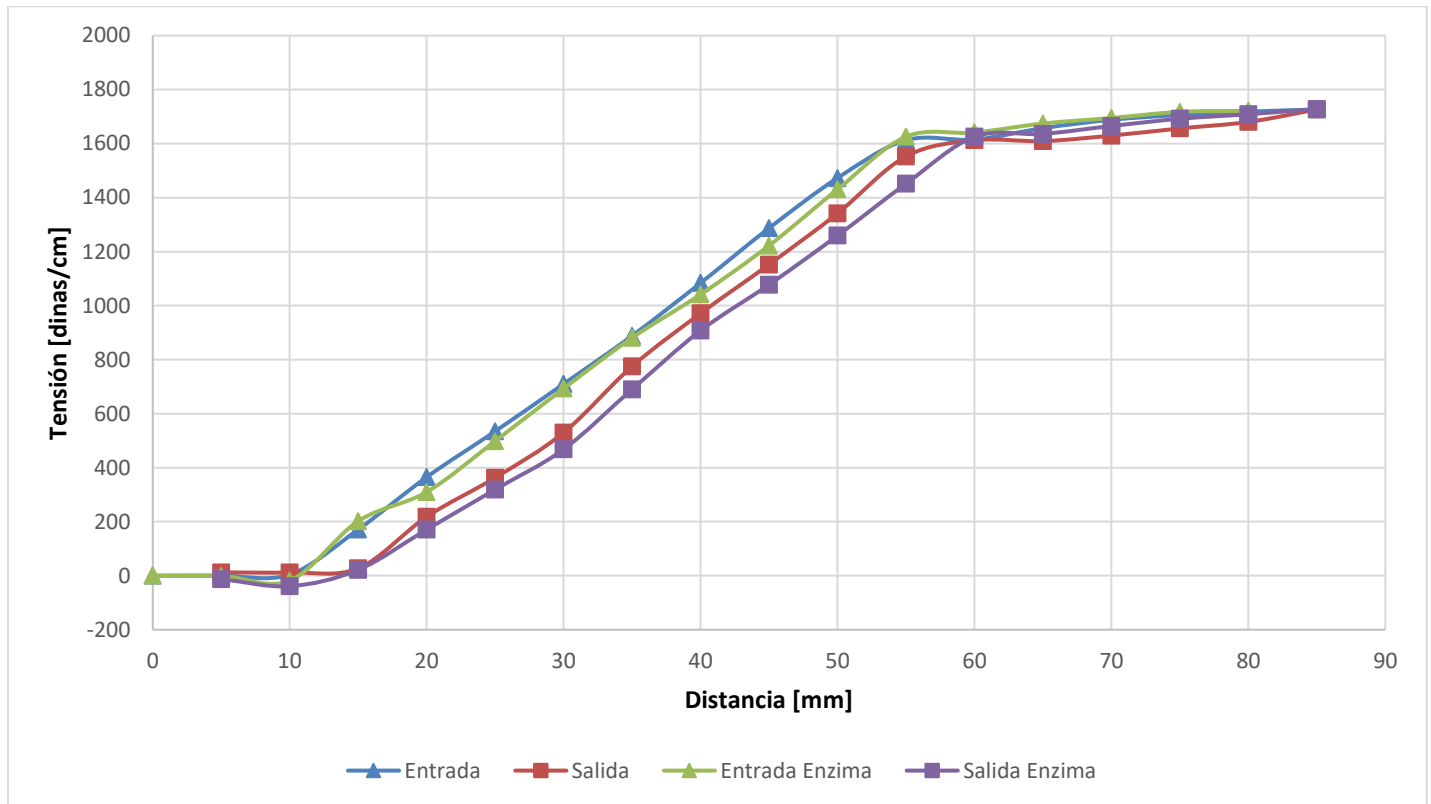


Figura 31 Ciclos de mojabilidad en placa mojada con aceite

Recordando el concepto del número de Bond y del número Capilar:

$$N_c = \frac{v\mu}{\sigma} \dots\dots\dots (1.15)$$

$$N_{Bo} = \frac{\Delta\rho g \left(\frac{k}{\theta}\right)}{\sigma} \dots\dots\dots (1.16)$$

Donde σ representa la tensión interfacial, se observa que al reducir la magnitud de esta variable el valor de los números adimensionales incrementa, esto resulta en una mayor influencia de las fuerzas gravitacionales y de las fuerzas viscosas en el sistema respectivamente.

La reducción de las fuerzas capilares es un resultado directo del empleo de enzimas, se sugiere que esto llevó a una mayor eficiencia de desplazamiento.

3.2.2 Conclusiones del experimento

- Se logró identificar la mojabilidad de la muestra de estudio, la cual es mojada por aceite a condiciones de laboratorio.
- La muestra envejecida con salmuera resultó en una mojabilidad intermedia.
- El efecto de la enzima en las muestras demostró una reducción en la tensión interfacial, esto se refleja en el cambio de mojabilidad del sistema. Las láminas remojadas por 72 horas en enzima cambiaron a ser más mojadas por agua.
- La aplicación de enzimas en solución con una concentración del 4% es efectiva para realizar el cambio de mojabilidad en la muestra de estudio.

Capítulo 4 Desarrollo del desplazamiento

Una vez comprobados los efectos de la enzima en solución en el sistema roca/agua/aceite se llevó a cabo un experimento de desplazamiento para establecer un núcleo a sus condiciones de saturación iniciales y se recuperó el aceite por medio de desplazamiento con agua y posteriormente con inyección de enzimas, emulando un proceso de recuperación mejorada. La descripción de la metodología puede consultarse en el apéndice 1.

Cabe señalar que para un carbonato el almacenamiento de los fluidos ocurre principalmente en el sistema de porosidad secundaria, es decir, vórgulos y fracturas; la matriz como tal no aporta una cantidad significativa de aceite debido a su baja porosidad y casi nula permeabilidad (Herrera, 2000).

4.1 Envejecimiento y adaptación al agua

El núcleo PAKAL-1 N-2 F-6 fue sometido a un proceso de envejecimiento y de saturación de salmuera. La salmuera es sintética de 50,000 ppm de NaCl. Esta etapa duró un mes y se le aplicó vacío al sistema para favorecer la saturación.

Para estimar el volumen de agua absorbido se tomó el peso antes y después del proceso.



Figura 32 Muestra de diámetro completo con relleno.

De esta etapa se obtuvo una saturación de agua del 100% en el sistema de porosidad secundaria.

4.2 Saturación con agua a condiciones de yacimiento

La muestra fue preparada para la celda de confinamiento. Al ser introducida se estableció una presión de confinamiento de 500 psi.

Para completar el proceso de adaptación al agua de la roca fueron inyectados 240 mL de agua (7.5 volúmenes de poro). Aprovechando esta etapa se midió la permeabilidad líquida, resultando en 0.9 mD.

Tabla 18 Resultados de la primera etapa del desplazamiento. Saturación de agua.

Saturación de agua inicial		
1	Presión de confinamiento [psi]	500
	Temperatura [°C]	100
	Volumen de poros [V_p , cm^3]	31.79
	Volumen de agua [V_w , cm^3]	31.79
	S_w (1)	100%

4.3 Saturación de aceite

En esta etapa el objetivo es saturar el núcleo con 2 fluidos, la salmuera inyectada previamente y una saturación máxima de aceite para alcanzar la saturación de agua congénita. Se inyectaron 200 mL de aceite tipo ligero de 35°API (6 volúmenes de poro). La selección del aceite se debe a que la investigación previa sobre el campo Pakal (Dictamen Técnico del Proyecto de Exploración Pakal, CNH, 2013) sugiere que el aceite que almacena originalmente es de tipo ligero.

Se realizó el balance de materia respecto a los volúmenes recuperados a la salida y el volumen dentro del sistema. De esta forma se obtuvo la saturación inicial de aceite en el núcleo.

Tabla 19 Resultados de la segunda etapa del desplazamiento. Saturación de aceite

Saturación de aceite		Probeta	V_o [cm^3]	V_w [cm^3]
2	Vol de aceite en bomba [V_o , cm^3]		200	
	V_o recuperado a la salida		172.8	
	V_o en núcleo		27.2	
	V_w (2) en núcleo		4.59	
	S_w (2)		14%	
	S_o (1)		86%	
		1	12.5	11
		2	47	3
		3	16.3	2.7
		4	47	3
		Bomba	50	0
		Total	172.8	19.7

En la **Fig. 33** se muestra el aceite empleado y los volúmenes acumulados a la salida con la numeración de las probetas en relación a la tabla.

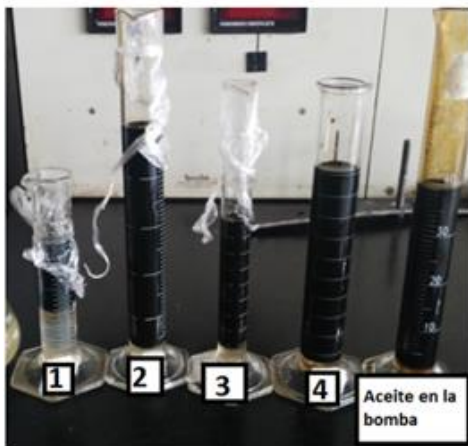


Figura 33 Volúmenes recuperados a la salida en el proceso de saturación de aceite.

4.4 Desplazamiento con agua

Se inyectó salmuera a la muestra para simular en el experimento un proceso de recuperación secundaria por inyección de agua. Se utilizaron 300 mL de agua en la bomba y se desplazó el máximo volumen posible de aceite. La inyección se detuvo hasta que el corte de agua fue mayor al 99% (**Fig. 34**).

Con el fin de mitigar las posibilidades de que ocurriera digitación en el núcleo se implementó la inyección con un gasto muy bajo que fue incrementándose de forma lenta y lineal hasta alcanzar un gasto máximo (Dias y Carvalho, 2012). Se estima que la zona estable de barrido en la interface se mantuvo constante debido a este proceso.

Tabla 20 Gastos de inyección de agua

q_w [cm ³ /hr]	Tiempo [hr]
10	0
20	1
30	2
40	3
50	4
60	5
60	6
60	7
60	8

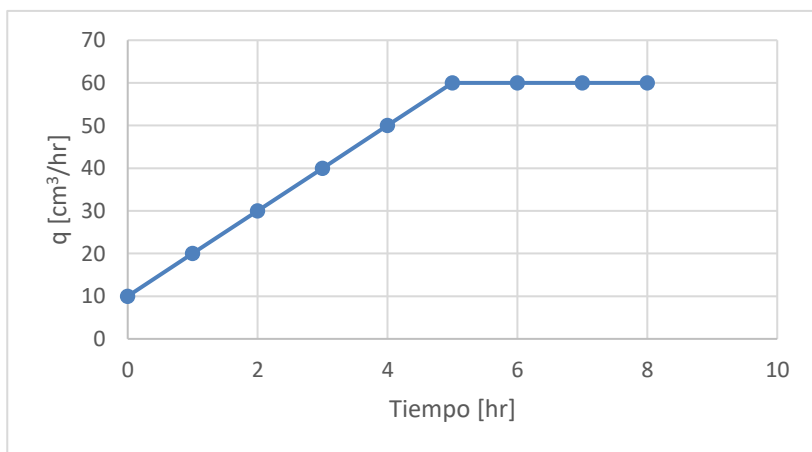


Figura 34 Cambio del gasto de inyección de agua

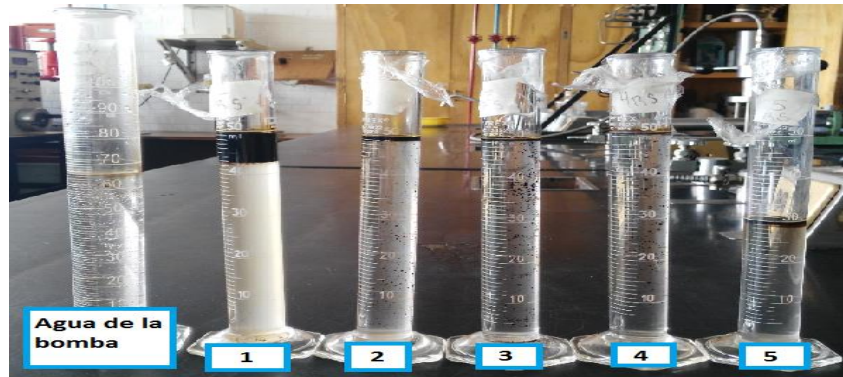


Figura 35 Fluidos recuperados por inyección de agua

Como primer aproximación al objetivo del experimento se presenta el primer factor de recuperación, $Fr(1)=36.21\%$.

En este punto se tendría una saturación de aceite residual del 55% por desplazamiento con agua, con la siguiente etapa de inyección de enzimas se buscará reducir tal valor. Por lo que se considera que la saturación del 55% es de aceite remanente.

Tabla 21 Resultados de la tercera etapa del desplazamiento. Recuperación secundaria

Recuperación Secundaria, inyección de agua	
V_w en bomba [V_w , cm^3]	300
V_w recuperado a la salida	285.25
V_o recuperado a la salida	9.85
Factor de recuperación (1)	36.21%
V_o en núcleo	17.35
V_w en núcleo	14.44
$S_w(3)$	45%
$S_o(2)$	55%

Probeta	V_o [cm^3]	V_w [cm^3]
1	7	43
2	2	48
3	0.5	49.5
4	0.25	49.75
5	0.1	45
	9.85	285.25

4.5 Inyección de enzima en solución

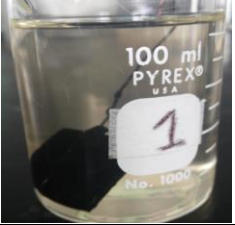

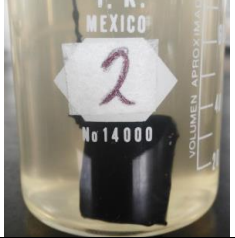
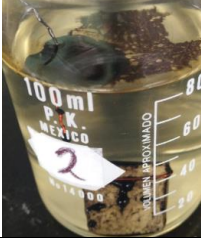




4.5.1 Determinación de concentración de enzima

La determinación de la concentración es un parámetro importante. En el aspecto económico representa la cantidad de volumen que se tendrá que financiar para una operación de campo. De forma técnica, una concentración menor a la necesaria no producirá los efectos deseados y un exceso representará un desperdicio del recurso.

La concentración se estimó mediante la observación del desempeño de 4 láminas de roca mojadas con aceite bajo el efecto de 4 valores diferentes de concentración de enzima. De forma

adicional se midió el pH de cada una de las soluciones con ayuda de papel indicador. En la **tabla 22** se presentan los resultados.

Tabla 22 Análisis para selección de concentración de enzima

Muestra	Concentración % / ppm	pH	Antes	Después	Observaciones
1	4 % 40,000	5			Se aprecia cambio de mojabilidad en la placa, parte del aceite se separa de la roca
2	6 % 60,000	4			Se aprecia cambio de mojabilidad en la placa, parte del aceite se separa de la roca
3	8 % 80,000	4			Se aprecia cambio de mojabilidad en la placa, parte del aceite se separa de la roca
4	10 % 100,000	4			No se observan cambios en la muestra, el aceite no se separó de la roca dentro de las primeras 72 horas.

Se observó que la concentración óptima para las placas es del rango del 4% al 8%, la muestra con 10% no presenta efecto alguno. Se seleccionó el valor del 4% debido a que tiene el valor de pH más cercano al valor neutro.

Se preparó un volumen de 300 mL de salmuera con enzima al 4% (pH=5) con el fin de inyectar un volumen de poros.

Al terminar la inyección de 32 mL de enzima el sistema fue cerrado en la entrada y en la salida. Para permitir que la enzima realizara el cambio de mojabilidad del núcleo, se mantuvo cerrado durante 72 horas.

El pH de las diferentes muestras se estabilizó en 7 después de un mes.

4.6 Recuperación Mejorada con enzima, inyección de agua

Se abrió nuevamente el sistema y se inyectó salmuera para desplazar los fluidos después del reposo del sistema roca-enzima. En esta etapa se determinó un ligero incremento en el Fr debido al aceite desprendido del espacio poroso de la muestra. La saturación de aceite residual disminuyó a 51%.

Tabla 23 Resultados de la cuarta etapa del desplazamiento. Recuperación mejorada con enzima

Recuperación mejorada con enzima [EMPUJE CON SALMUERA]	
V _o recuperado a la salida	1
V _w recuperado a la salida	47
Factor de recuperación (2)	39.89%
INCREMENTO DE FR	3.68%
S _w (4)	49%
S _o (3)	51%

Probeta	V _o [cm ³]	V _w [cm ³]
1	0.5	24.5
2	0.5	22.5
	1	47

Como resultado de la inyección continua de salmuera a gasto constante se logró un incremento del Fr del 3.68%.

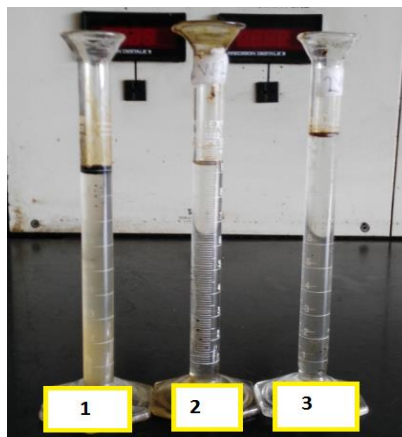


Figura 36 Volúmenes recuperados debido a la inyección de salmuera después del reposo con enzima

Ya que la Saturación de aceite residual se estimó en 51% se empleó un doble desplazamiento utilizando N₂ con el fin de desplazar el aceite dejado atrás por la posible canalización del agua.

4.7 Doble desplazamiento con N₂

Como fluido desplazante se utilizó N₂ para simular un ciclo de IWAG (Inmiscible Water Alternating Gas). En este proceso se logró recuperar de forma adicional y definitiva para el experimento un volumen incremental de 1.8 mL de aceite, equivalente al 5.66 % del volumen de poros.

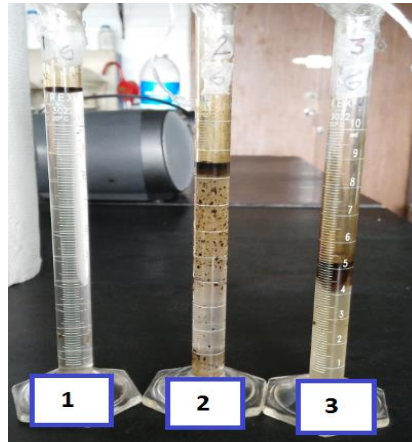


Figura 37 Volúmenes recuperados con proceso IWAG

Tabla 24 Resultados de doble desplazamiento con N₂

Recuperación mejorada con enzima [EMPUJE CON N ₂]	
V _o recuperado a la salida	1.8
V _w recuperado a la salida	21.6
Factor de recuperación (3)	46.51%
INCREMENTO FR	10.29%
S _w (5)	54%
S _o (6)	46%

Probeta	V _o [cm ³]	V _w [cm ³]
1	0.1	11
2	0.6	6.4
3	1.1	4.2
	1.8	21.6

Con este último proceso queda finalizado el experimento.

La saturación de aceite residual finalmente fue del 46 %.

El incremento total del Fr debido a la recuperación mejorada con enzimas fue de aproximadamente 10.29%.

Conclusiones y recomendaciones

Conclusiones

Se realizaron 3 experimentos principales en esta tesis con el fin de evaluar el efecto de enzimas en solución en diversos escenarios, se concluye lo siguiente

- 1) Se comprobó cualitativa y cuantitativamente el efecto de cambio de mojabilidad en un sistema roca/agua/aceite, se evaluó el comportamiento con dos clases de aceite, un mismo tipo de roca y diferentes concentraciones. De los resultados se concluye que la tensión interfacial disminuye más para aceites ligeros que para pesados y en el caso de la concentración, esta tiene un valor óptimo que puede ser evaluado experimentalmente. En este trabajo se determinó una concentración óptima del 4%.
- 2) Mediante la medición de tensiones con el experimento de la placa dinámica de Whilhelmy se comprobó una disminución de la tensión interfacial aplicando enzimas en solución. Al emplear la enzima en un sistema adaptado al aceite se pudo cambiar de un sistema con mojabilidad al aceite a un sistema de mojabilidad intermedia. Con esto se concluye que las enzimas pueden realizar un cambio de un sistema mojado por aceite a ser más mojado por agua en rocas carbonatadas.
- 3) El experimento donde se utilizó una muestra de diámetro completo para estudiar un proceso de recuperación secundaria y mejorada mostró resultados favorables para un incremento del factor de recuperación. Se comprobó que para un proceso experimental, a condiciones de alta presión y temperatura, donde se ha llegado a un valor de corte de agua mayor al 99% se puede lograr una recuperación adicional inyectando un bache de enzimas en solución al sistema disminuyendo la producción de agua. Para la recuperación adicional fue necesario utilizar inyección de salmuera y de N₂ como mecanismos de empuje.

Recomendaciones

Se recomienda evaluar la interacción de la enzima con otros agentes microbianos que puedan ocurrir en el yacimiento o en el agua de mezclado que puedan consumir a la enzima formando residuos “bacteriales” como los observados en el experimento 1, cabe señalar que utilizando agua destilada se omite tal efecto, pero es necesario averiguar las condiciones que propician la formación de estas “bacterias”.

Se recomienda realizar experimentos con concentraciones de enzima menores al 4% con la finalidad de evaluar el desempeño del producto en concentraciones mínimas para formaciones

de carbonatos, se han reportado casos favorables en campo con valores del 0.2-0.5% para arenas y estudios de laboratorio que observaron el desprendimiento de aceite en arenas con valores de 750 ppm.

Se recomienda evaluar el comportamiento de dispersión y difusión hidrodinámica de la enzima en otros experimentos. El alcance de la dispersión hidrodinámica no fue estudiado en este trabajo, pero puede ser un factor importante para la aplicación de enzima en campos maduros que puedan ser cerrados el tiempo suficiente como para permitir la difusión y dispersión mecánica de la concentración de la enzima.

Cabe señalar que para formaciones con alta conductividad hidráulica la implementación de enzimas en solución podría apoyar aún más la recuperación de zonas que han sido invadidas por agua.

También podría ser de mucha importancia la difusión molecular para zonas de baja conductividad hidráulica, donde la aplicación de cierta concentración de enzimas en solución puede mejorar el desprendimiento de aceite en zonas invadidas por agua. Estos fenómenos no han sido estudiados con anterioridad por lo que se recomienda diseñar experimentos con el fin de evaluar la segunda ley de Fick para sistemas roca/agua/aceite de doble porosidad.

Apéndice 1 Fundamentos de la interpretación petrofísica

Con el fin de demostrar la propuesta del incremento del factor de recuperación de aceite en núcleos carbonatados naturalmente fracturados se desarrolló el siguiente proceso experimental en el cual se deberán de tomar en cuenta las siguientes consideraciones:

- La muestra de roca: Se trata de un núcleo carbonatado naturalmente fracturado al cuál se le han tomado medidas de porosidad y permeabilidad a condiciones de presión y temperatura similares a las de yacimiento.
- Los fluidos: Se utiliza salmuera sintética de 50,000 ppm de NaCl para saturar la muestra y para los desplazamientos, también se utiliza aceite muerto de 35° API para saturar la muestra de roca.
- Condiciones de presión y temperatura: La muestra está sometida a un esfuerzo efectivo de confinamiento de 500 psi y a una temperatura de 100° C.

A continuación se describe el proceso experimental para emular la recuperación secundaria con agua y mejorada con enzimas aplicada al núcleo.

Tabla 25 Procedimiento experimental

Etapa	Información	Descripción	Tiempo de ejecución
1	Peso de la roca [W] Densidad de la roca [pr]	Se selecciona una muestra de diámetro completo, naturalmente fracturada y carbonatada. La muestra será lavada y secada	4 semanas
2	Volumen de roca [Vr] Volumen de Poros [Vp] Permeabilidad absoluta [ka] Compresibilidad de la roca [Cr]	Se realizarán las mediciones de petrofísica básica en el núcleo	2 semanas
3	Saturación de agua [Swc]	La muestra es saturada con salmuera por un proceso de imbibición	1 mes
4	Saturación de agua al 100% [Sw100]	Desplazamiento de 10 Vp de salmuera para alcanzar la máxima saturación de agua	3 días

	Permeabilidad efectiva al agua [Kw]		
5	Saturación de agua irreductible [Swi] Saturación de aceite crítica [Soc] Permeabilidad relativa [Kr]	Desplazamiento de 10 Vp de aceite para conseguir una saturación de aceite en la roca	3 días
6	Saturación de agua [sw] Saturación de aceite remanente [So] Factor de recuperación [Fr]	Desplazamiento con agua hasta conseguir la saturación de aceite residual	3 días
7	Envejecimiento con enzima	Inyectar un Vp con solución de enzima y dejar reposar	4 días
8	Saturación de agua [Sw] Saturación de aceite remanente 2 [So2] Incremento del factor de recuperación [Fr2]	Desplazamiento con agua para recolectar el aceite desprendido en la roca debido a la enzima	2-3 días
9	Saturación de agua [Sw] Saturación de aceite residual [So _{res}] Incremento del factor de recuperación [Fr3]	Inyección de N ₂ para recolectar aceite adicional al proceso de inyección de agua	1 día

Descripción del proceso experimental

Etapas 1

Para comenzar el proceso se selecciona una muestra de diámetro completo que contenga doble porosidad (fracturas y matriz). Una vez seleccionado se miden las dimensiones del núcleo, diámetro, altura y peso.



Figura 38 Núcleo carbonatado naturalmente fracturado de diámetro completo

La muestra es lavada mediante un proceso de destilación cíclica de mezclas de metanol y tolueno en un equipo Soxhlet (**Fig 39**). La circulación cíclica del metanol remueve las sales restantes en el núcleo y el tolueno remueve los compuestos hidrocarburos. Este proceso puede ser ayudado utilizando diferentes concentraciones de disolventes en la mezcla. El periodo de lavado debe de ser de al menos 4 semanas.



Figura 39 Sistema de lavado por destilación cíclica de disolventes

Terminado el proceso de lavado, la muestra es ventilada para que los disolventes sean evaporados. Posteriormente se introduce en un desecador con sílica gel para adsorber las moléculas de agua que restan en el núcleo y que pueden haber humectado la muestra por la humedad ambiental. Después la muestra es colocada en un horno a una temperatura de 90°C. Una vez seca y limpia la muestra es pesada para corroborar si ocurrió un cambio. Este proceso toma alrededor de 5 días.

Etapa 2

Con una muestra limpia y seca se evalúan las siguientes propiedades petrofísicas básicas.

- a) Porosidad total, volumen de roca y volumen de poros: Se utiliza un porosímetro (**Fig. 40**) y mediante un proceso de expansión de gas Helio se determina el volumen de roca y la porosidad total de la roca aplicando la ley de Boyle a condiciones de presión y temperatura del laboratorio.

El volumen de poros resultará de la diferencia entre el volumen de referencia V_1 y del volumen en la expansión V_2 . La porosidad total resulta del cociente del volumen total del núcleo entre el volumen de poros.

$$P_1(V_1 + V_{tubo}) = P_2V_2 \dots\dots\dots (3.1)$$

$$V_p = \left(\frac{P_1V_1}{P_2}\right) - V_1 - V_{tubo} \dots\dots\dots (3.2)$$

$$\Phi_t = \frac{V_r}{V_p} \dots\dots\dots (3.3)$$

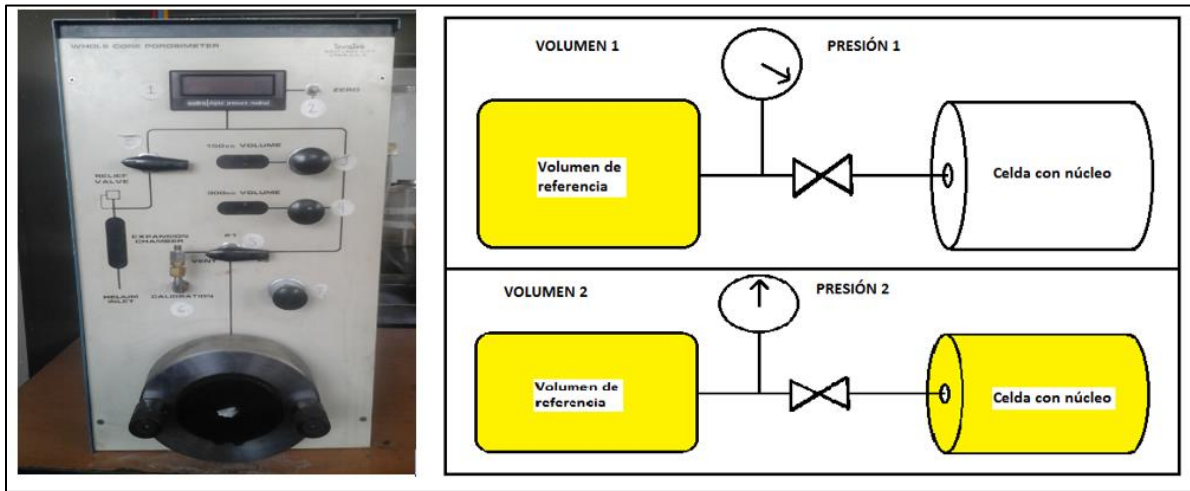


Figura 40 Porosímetro de Helio y diagrama de funcionamiento

Datos obtenidos: Volumen de roca (Vr), volumen de poros (Vp) y porosidad total (ϕt).

- b) Porosidad efectiva y compresibilidad de la roca: Se utiliza la celda de confinamiento, esta proporciona condiciones de presión y temperatura. La muestra, recubierta por una manga de neopreno por los lados y con dispersores de flujo en los extremos (**Fig. 41**), es introducida y sellada en la celda.



Figura 41 Núcleo en manga de neopreno conectada al tapón de la celda de confinamiento

Las pruebas se realizan a condiciones de yacimiento. Siguiendo el mismo principio de la ley de Boyle y utilizando la celda de confinamiento en conjunto con el porosímetro de helio (**Fig. 42**), se realizan mediciones de porosidad a diferentes presiones de confinamiento.

Como resultado de la compresión de la roca, el volumen de poros disminuye conforme incrementa la presión de confinamiento hasta un valor constante en el que se ha

alcanzado la presión de cierre de la muestra. Al graficar el volumen de poros contra la presión de confinamiento se pueden observar dos pendientes que representan la compresibilidad de las fracturas y la compresibilidad de la matriz.

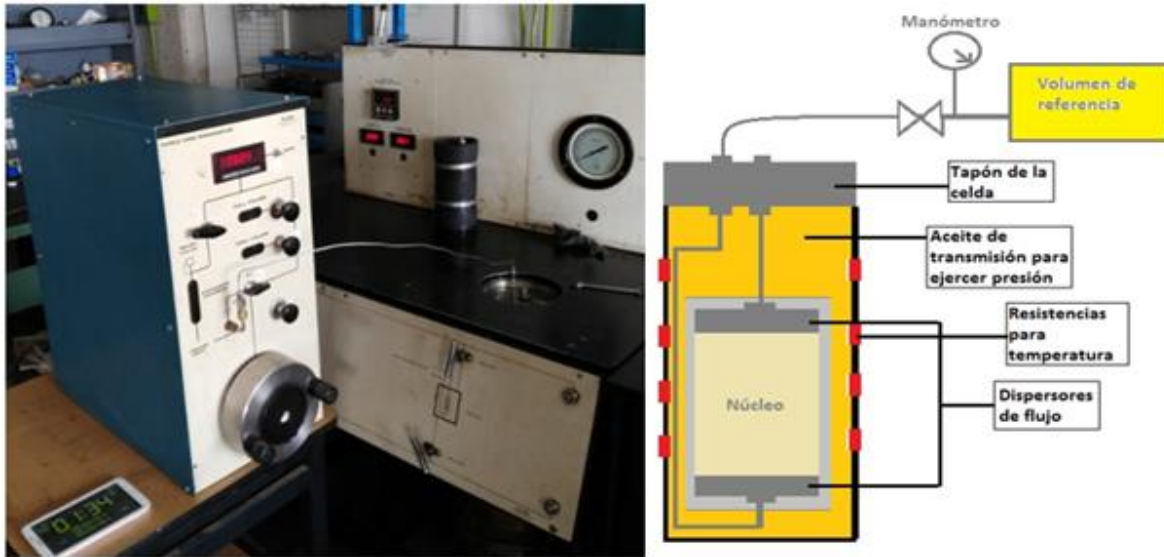


Figura 42 Sistema para medición de compresibilidad, diagrama de la celda

Datos obtenidos: Porosidad efectiva (ϕ_e), compresibilidad de fractura (C_f) y compresibilidad de matriz (C_m).

- c) Permeabilidad absoluta: la permeabilidad se mide fluyendo gas nitrógeno a través de la muestra dentro de la celda de confinamiento. Se utiliza la celda de forma isotérmica a temperatura del yacimiento y la presión de confinamiento se incrementa gradualmente para cada conjunto de lecturas. Adicionalmente se utilizan manómetros para medir la presión a la entrada, un módulo de contrapresión para medir la presión a la salida y fluómetros para cuantificar el gasto de gas que sale del núcleo (**Fig. 43**).

El proceso consiste en fluir N_2 a una presión de entrada, se lee la presión de salida y el gasto de salida. Posteriormente se incrementa la presión de entrada del gas y se leen nuevamente la presión de salida y el gasto en el fluómetro. Normalmente se corren 5 puntos de presión de entrada y al terminar estas lecturas se incrementa la presión de confinamiento y se repite el proceso hasta llegar a la presión de cierre de la muestra. Se deben de corregir los cálculos debido al efecto Klinkenberg.



Figura 43 Sistema para medición de permeabilidad absoluta

La permeabilidad al gas en laboratorio se determina en unidades Darcy con la siguiente ecuación:

$$K = \frac{2000(QL\mu P_b)}{A(P_1^2 - P_2^2)} \dots\dots\dots (3.4)$$

$$Q = \frac{P_1 + P_2}{2P_b} \dots\dots\dots (3.5)$$

- K [mD]
- Q [cm³/seg]
- L [cm]
- A [cm²]
- P [atm]
- μ [Cp]

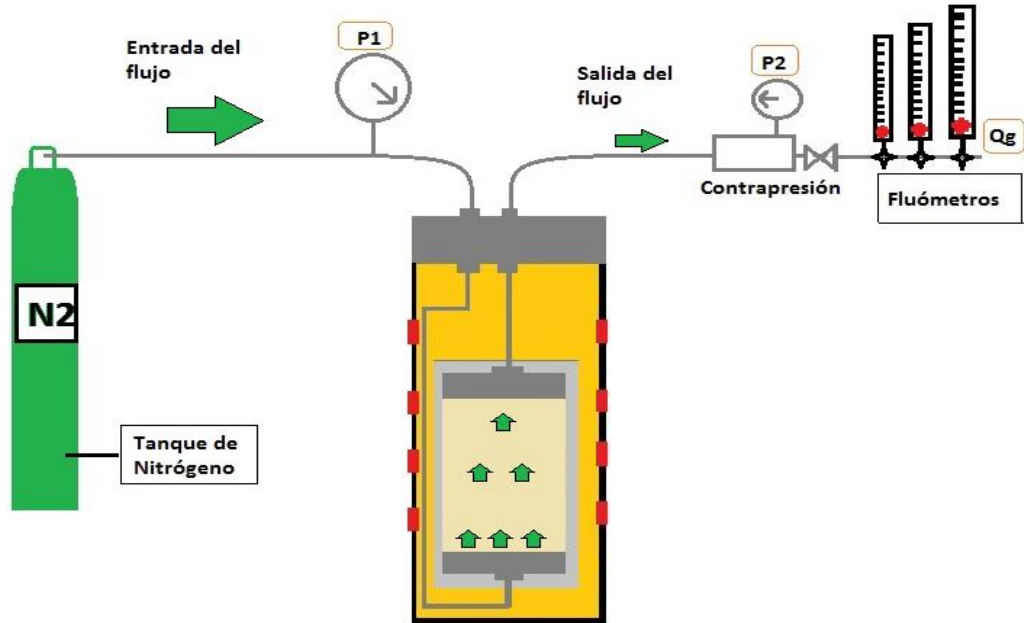


Figura 44 Diagrama del sistema de medición de permeabilidad absoluta medida con N2

Datos obtenidos: Permeabilidad absoluta (K_a) a diferentes presiones de confinamiento.

Etapa 3

La muestra de roca será sometida a un proceso de saturación y envejecimiento con salmuera. Para este efecto la muestra es colocada en un recipiente hermético, sumergida en salmuera y se ejerce vacío con una bomba (Fig. 45). Este proceso toma varios días y requiere un monitoreo del cambio del peso del núcleo con el fin de evaluar el incremento de la saturación de agua.



Figura 45 Sistema de cápsula hermética y bomba de vacío para saturación en un núcleo inmerso en salmuera

En esta etapa de envejecimiento se emula la situación natural de la roca antes de sufrir la migración del aceite a su volumen poroso, además, se pretende alcanzar una situación fisicoquímica favorable a la mojabilidad por agua.

Se aclara que el proceso de envejecimiento de la roca se limitó a un mes con el fin de no alargar demasiado el tiempo de pruebas. La muestra es sometida a vacío todos los días.

A partir de esta etapa la muestra está mojada por agua. En el siguiente diagrama se ejemplifica la extracción del aire dentro del volumen poroso debido a la expansión por el vacío y la invasión de fluido para saturar el espacio desocupado por el aire, forzando un proceso de imbibición.

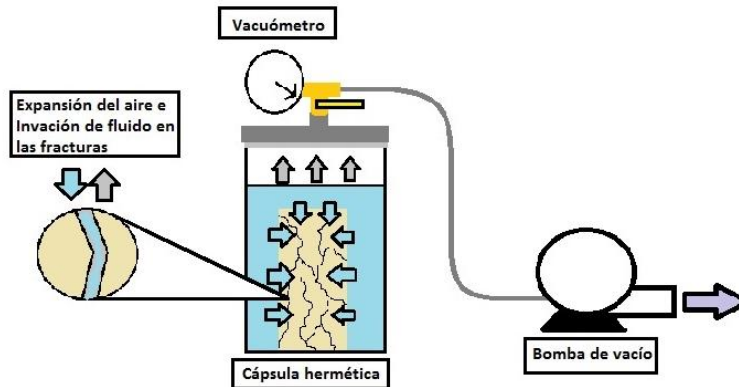


Figura 46 Diagrama del sistema de vacío para saturación por imbibición

El cambio del peso antes y después del proceso es debido a la invasión del agua, por lo que conociendo la densidad de la salmuera se obtiene fácilmente el volumen que ocupa el agua dentro de la muestra, esto se interpreta como un valor de saturación de agua en el sistema de porosidad secundaria.

Datos obtenidos: Saturación de agua (S_w).

Etapa 4

Ya que la muestra ha sido readaptada al agua, es sacada del recipiente hermético, se toma su peso y es introducida a la celda de confinamiento. La muestra se somete a 500 psi de presión y se eleva la temperatura semejante a la del yacimiento.

Para completar el proceso de saturación de agua, se desplaza un volumen de salmuera a través de la muestra equivalente a 10 Vp del núcleo. El fluido se recolecta a la salida del sistema y se calcula el volumen de agua que se tiene dentro de la muestra.

En esta etapa se puede suponer que se ha alcanzado una S_w del 100%.

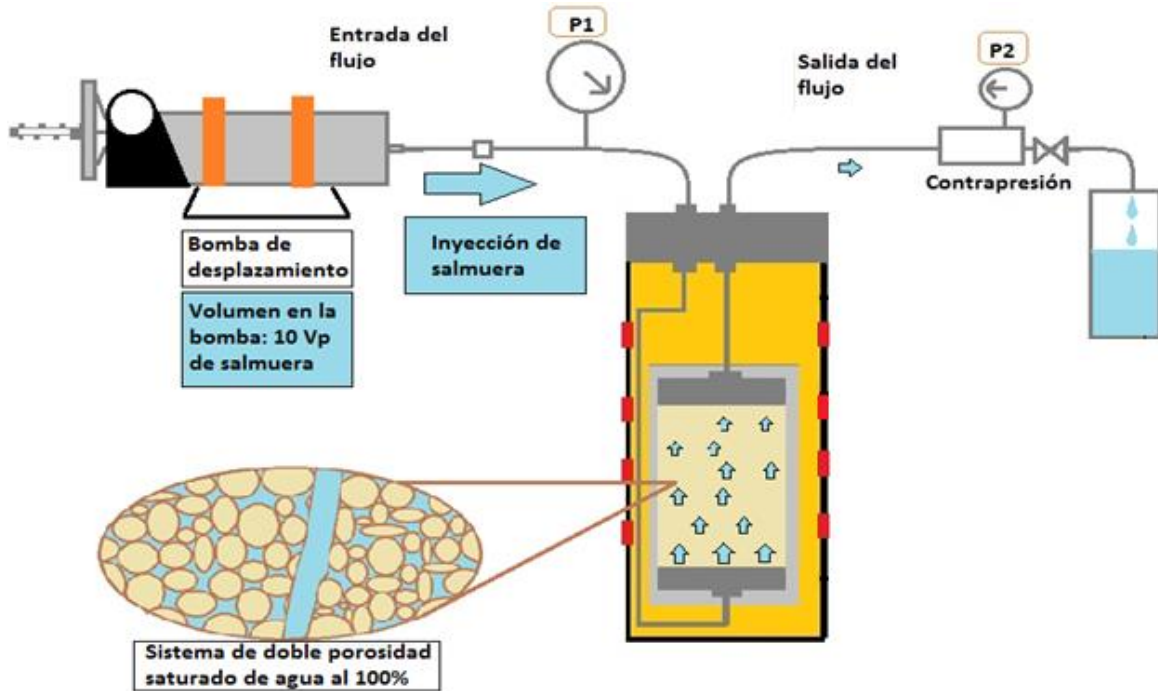


Figura 47 Diagrama del sistema de desplazamiento de salmuera para el proceso de saturación de agua

En el diagrama se puede observar la bomba que inyecta la salmuera, el esquema del núcleo dentro de la celda y el arreglo de recolección de fluidos. Se presenta un esquema general de la situación del medio poroso en esta etapa con una saturación de agua al 100%.

Datos obtenidos: Permeabilidad al agua K_w y S_w .

Etapa 5

Después de alcanzar la máxima saturación de agua en el núcleo es momento para iniciar la saturación de aceite, para este fin se inyectan y desplazan en la muestra, dentro de la celda a las condiciones de presión y temperatura de la etapa previa, un volumen de aceite equivalente a 10 Vp del núcleo. A la salida se recolectan los fluidos, estos son separados para cuantificar volumen de agua desplazado y estimar el volumen de aceite que satura al núcleo.

Es fundamental el monitoreo de los volúmenes que se inyectan y que se recuperan a la salida, para cuantificar correctamente las saturaciones en el núcleo.

Al finalizar esta etapa se logra un medio poroso con una saturación crítica de aceite y una saturación cuantificable de agua.

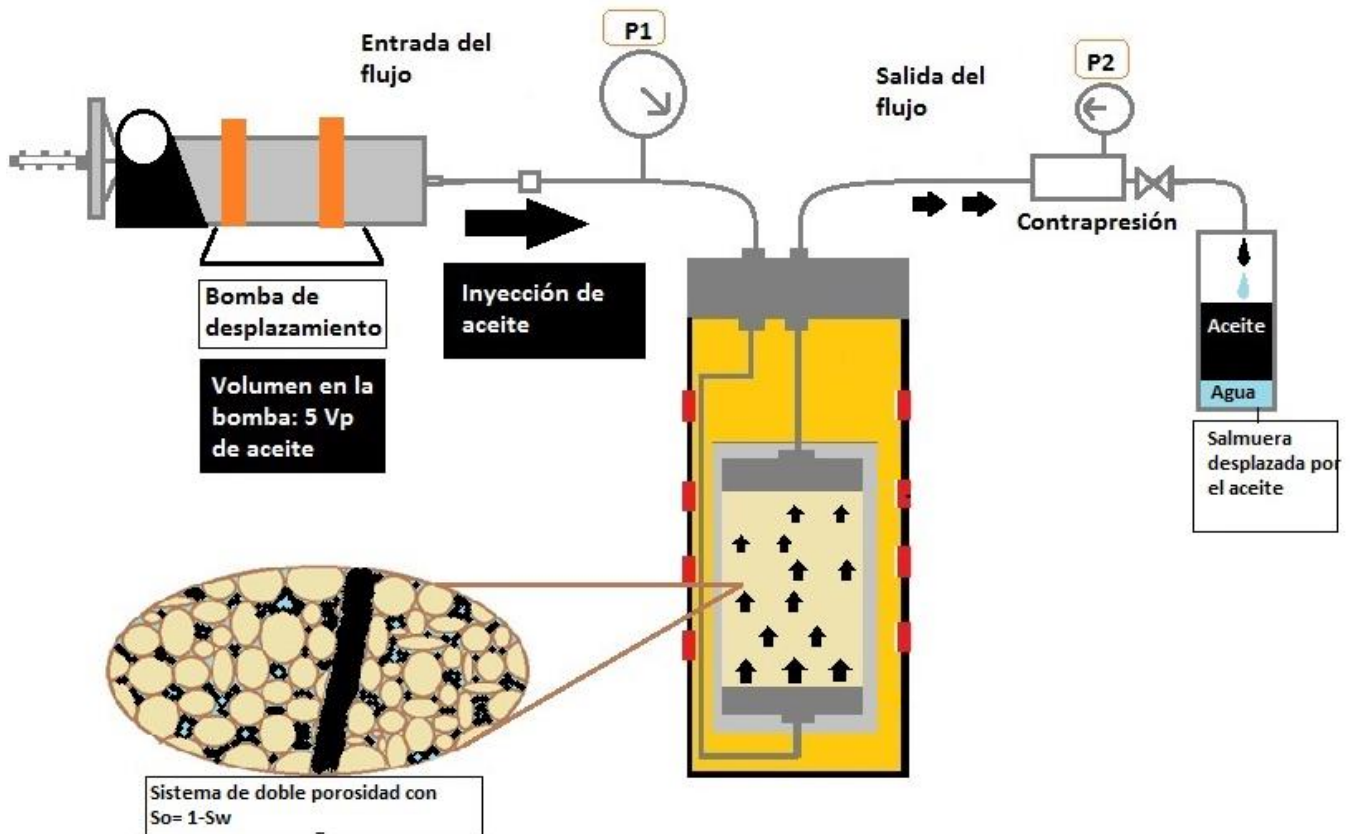


Figura 48 Diagrama del sistema de desplazamiento de aceite para el proceso de saturación

Datos obtenidos: Saturación de aceite crítica (S_{oc}), saturación de agua (S_w), permeabilidad relativa (K_r) y volumen de aceite en el núcleo.

Etapas 6

A partir de esta etapa se simula el proceso de recuperación secundaria. El núcleo se encuentra saturado con agua y con aceite y se evaluará el factor de recuperación debido a un proceso de inyección de agua.

Se inyectará a la celda un volumen indefinido de agua hasta que a la salida solo se recupere agua sin aceite. Al final de esta etapa se realizará una relación entre el volumen de aceite recuperado y el volumen de aceite antes de empezar a inyección lo que resulta en el factor de recuperación debido a la inyección de agua.

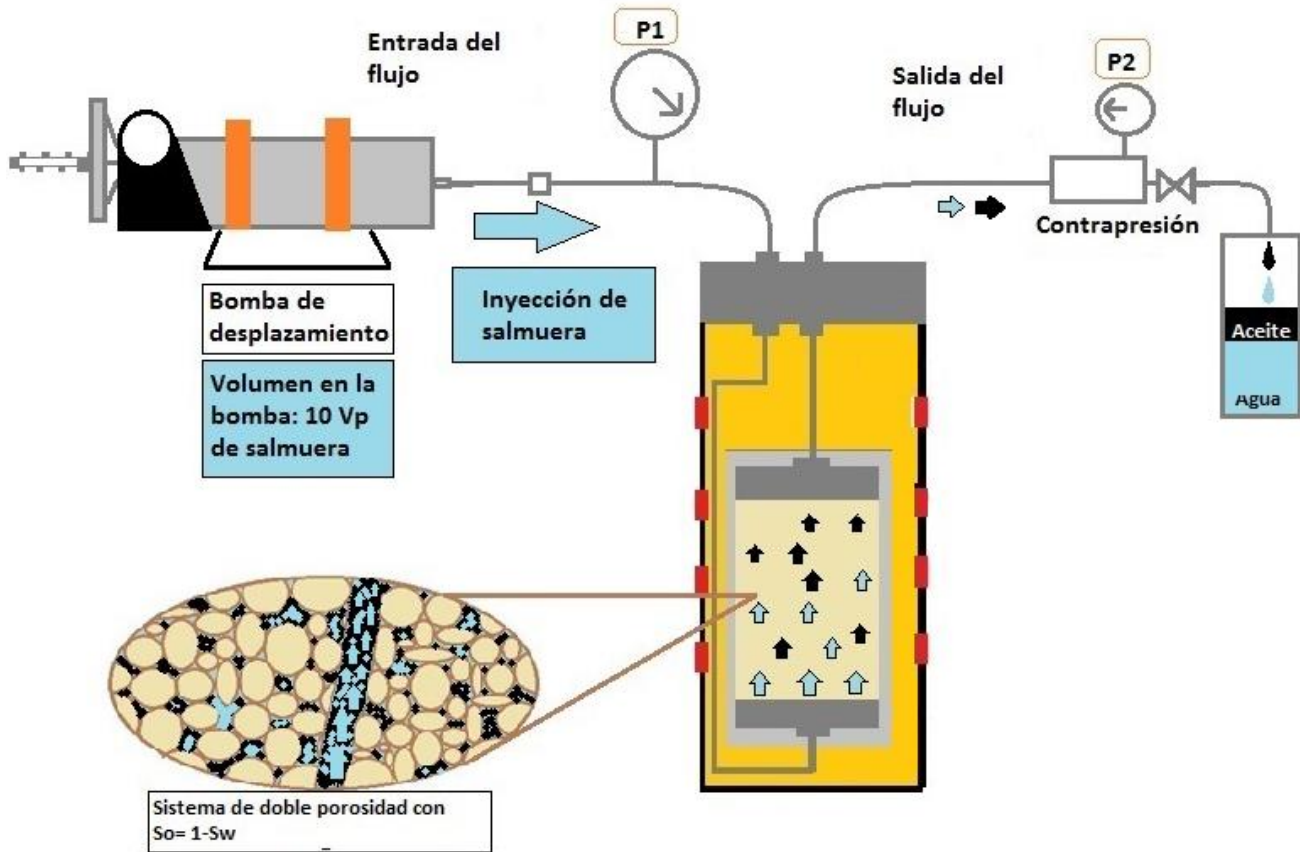


Figura 49 Sistema de recuperación secundaria con inyección de agua

Datos obtenidos: Saturación de aceite residual (S_{or}) y factor de recuperación (F_{r1}).

Etapas 7

Para el proceso de recuperación mejorada se inyecta un bache de agua con enzima disuelta a cierta concentración equivalente a 1 Vp. La enzima GreenZyme® cambia la mojabilidad de la roca y actúa como tensoactivo.

En pruebas a condiciones de laboratorio se comprobó que la roca aumentaba su mojabilidad al agua y acumulaba gotas de aceite en su superficie después de interactuar con la enzima. El mismo efecto ocurre en los poros más grandes de la roca y en los planos de las fracturas, es decir, se busca atacar el sistema de porosidad secundaria. Para que ocurra este efecto la muestra debe de remojar por al menos 48 horas de acuerdo a estudios previos (China-CNPC, 2002, Brasil-PTS, 2005).

Como efecto adicional, debido a las propiedades de dispersión, la concentración de enzima inyectada se moverá a los puntos de menor concentración viajando a través del medio poroso saturado con salmuera. Con esta teoría se supone que el efecto de cambio de mojabilidad

podría seguir actuando de forma indefinida hasta que la concentración de enzima sea insuficiente para realizar la catálisis en el sistema.

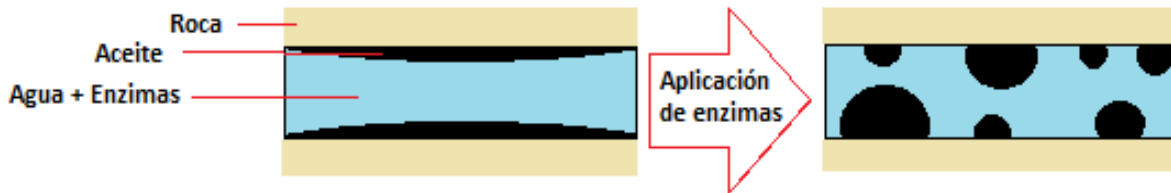


Figura 50 Cambio en la mojabilidad y reducción de la tensión interfacial, aplicación de enzimas

Etapa 8

En esta etapa se realiza nuevamente inyección de salmuera para recuperar el aceite adicional que resulta de la interacción del sistema roca-fluido con la enzima.

Al disminuir la tensión interfacial aceite-agua y con el cambio de mojabilidad en la roca, se han producido gotas fácilmente desprendibles de la superficie sólida.

A la entrada del sistema se inyecta un gasto de agua y a la salida se recolecta la mezcla de agua y aceite producto del nuevo barrido.

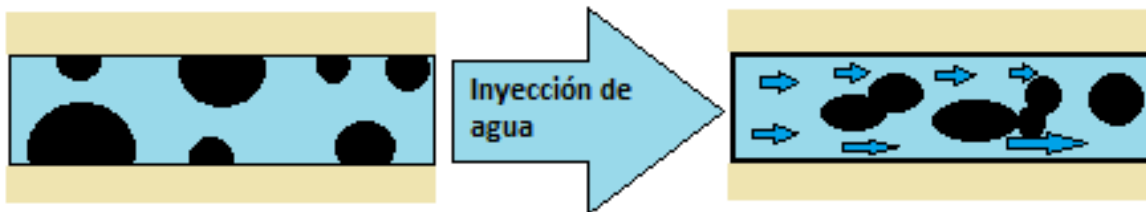


Figura 51 Desplazamiento de gotas de aceite por empuje de agua

Datos obtenidos: Saturación de agua, saturación de aceite e incremento del factor de recuperación.

Etapa 8

Para finalizar el proceso de recuperación secundaria y mejorada, con el fin experimental de obtener la máxima recuperación de aceite se inyecta nitrógeno (N_2).

El gas empujará en baches el aceite que no haya sido barrido por el agua debido a ligeras turbulencias dentro del medio poroso.

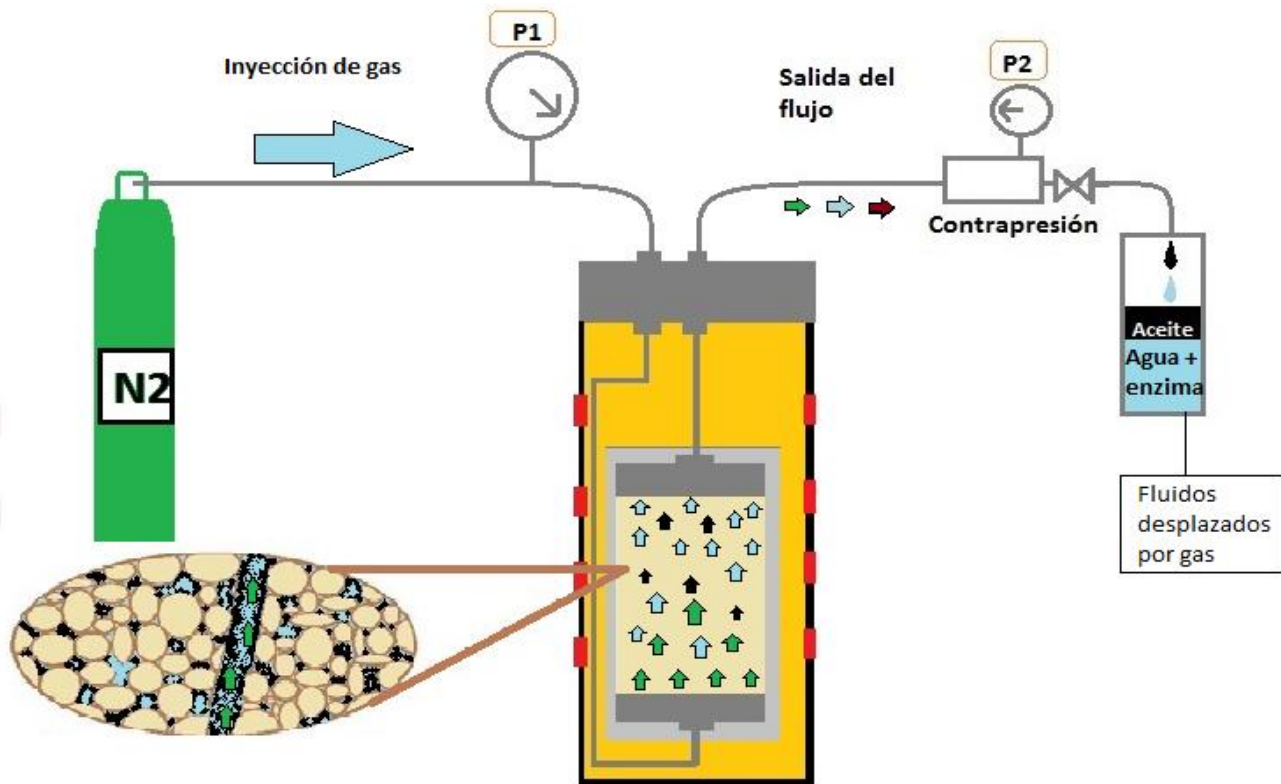


Figura 52 Sistema de recuperación mejorada, inyección de N₂

Datos obtenidos: Factor de recuperación final

Medición de mojabilidad por el método de la placa dinámica de Wilhelmy

Se sabe que la tensión es una fuerza por unidad de longitud en línea de contacto.

La **Fig. 53** muestra la forma en que está dispuesto el equipo neumático, la celda de medición descansa sobre una plataforma conectada a la cámara de expansión amortiguador. El equipo funciona neumáticamente y es independiente del funcionamiento de la balanza. Para realizar las mediciones, esta plataforma asciende y desciende a una velocidad de 0.127 mm/s, lo cual permite medir la mojabilidad de las muestras en condiciones de equilibrio.

Al ascender la plataforma, se provoca que la placa se introduzca en el recipiente que contiene los fluidos analizados. La placa, por su parte, pende de la balanza. Una vez que la placa se ha introducido en la fase líquida, se está en condiciones de observar el menisco y deducir, en primera instancia, la mojabilidad de la roca en forma cualitativa, comparando los meniscos obtenidos con los meniscos reportados en el método de Andersen.

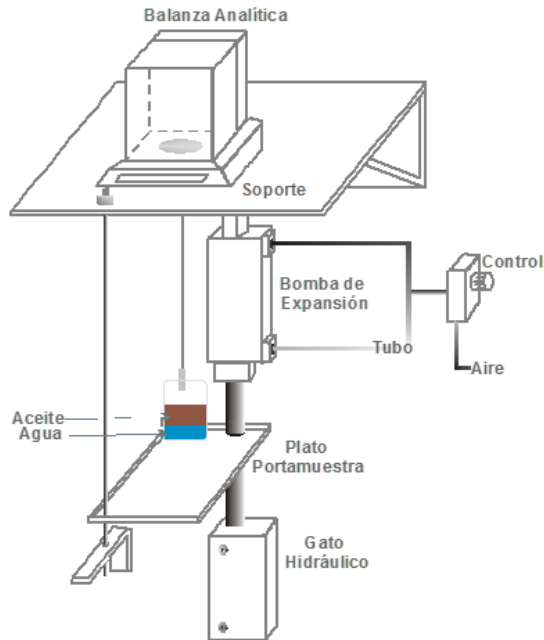


Figura 52 Sistema neumático para medición de mojabilidad dinámica de placa

Se puede calcular el equilibrio de fuerzas entre las fuerzas de tensión que se aplican entre una parte y otra de la placa y la fuerza de levantamiento F (Fig. 54).

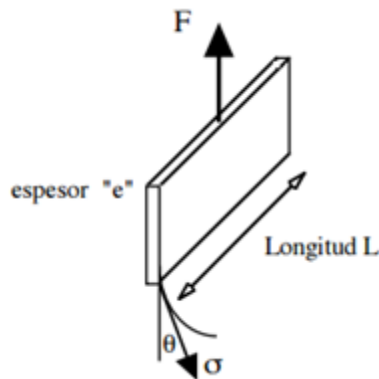


Figura 54 Balance de fuerzas en una placa en contacto con una fase

Balance de fuerzas:

$$F = 2(L + e) \sigma \cos\theta \dots\dots\dots (3.6)$$

Pero $e \ll L$ y $\theta=0$, por lo tanto:

$$\sigma = \frac{F}{2L} \dots\dots\dots (3.7)$$

Después de realizar algunos ciclos de mojabilidad - se le llama ciclo de mojabilidad al proceso de subir y bajar la placa dentro de las fases líquidas - se procede a analizarlos datos y construir las gráficas de tensión superficial en función de la altura del líquido sobre la placa.

Proceso experimental para medición de mojabilidad

1-Corte de láminas

Cortar láminas de forma rectangular y medir alto, ancho espesor y peso

2-Lavado de láminas y secado.

Lavar con destilación cíclica de metanol y tolueno las láminas, posteriormente secar a la atmósfera, colocar en horno a 100°C para evaporar los fluidos en los poros de las láminas y finalmente colocar en un desecador para adsorber con sílica gel el agua restante del ambiente.

3-Proceso de adaptación a la salmuera y al aceite.

Pesar nuevamente las láminas. Sumergir las muestras totalmente de forma separada en aceite y en salmuera. Este proceso se desarrolla durante 20 días de envejecimiento. Para apoyar el proceso las muestras se colocan en una campana de vacío.

4-Medición de la mojabilidad de forma dinámica al agua y al aceite.

Se realizan los ciclos de mojabilidad.

Toma de fotografías e interpretación del experimento.

Apéndice 2 Aplicación de enzimas, casos de campo.

La recuperación mejorada con enzimas es un proceso el cual se asemeja a los procesos microbianos de recuperación mejorada [microbial enhanced oil recovery, MEOR]. Existe un tipo de biosurfactantes los cuales realizan los siguientes propósitos:

- Reducir la tensión interfacial
- Producir emulsificación
- Mejoras a escala de poro

Los métodos microbianos de tal forma utilizan microorganismos para recuperar aceite adicional de los pozos en el yacimiento. En esta técnica los microorganismos son introducidos al pozo para impulsar al aceite fuera del pozo. Debido a que este proceso ayuda a movilizar el aceite y facilitar su flujo, el aceite recuperado incrementa sus cantidades.

Las enzimas son catalizadores biológicos hechos de proteínas especialmente diseñadas para realizar reacciones químicas entre un sustrato (aceite), el agua de formación y la roca. Las enzimas envueltas en este proceso se encuentran dentro de las clasificadas hidrolasas (solubles en agua). Las hidrolasas catalizan reacciones entre el sistema roca/agua/aceite. Las enzimas están diseñadas a partir de microbios afines al aceite pero donde la digestión del aceite ha sido neutralizada, es decir, las enzimas buscan y liberan el aceite pero no lo consumen.

A.2 Caso: Campo Mann, Myanmar

Mann es un campo localizado en la cuenca subsalina de Myanmar en el sudeste de Asia, el campo comenzó su producción en 1970 predominantemente de formaciones del Oligoceno que consiste de 26 arenas de interés apiladas. Ahí se han perforado y terminado 667 pozos y se han producido 118 MMBO. La porosidad promedio del yacimiento es del 18% y una permeabilidad de 10 a 250 mD. La densidad del aceite es de 36.5 °API.

Operación:

Un pozo fue tratado con 4 barriles de GreenZyme® pura diluida al 2% en 11,000 galones salmuera tratada de la formación. La producción pretratamiento era de 14 BOPD y 2 BWPD. La producción actual es de 18 BOPD, además 13 meses después del tratamiento con la enzima, 530 barriles incrementales fueron producidos.

En un segundo pozo la producción pretratamiento era de 10 BOPD y 109 BWPD, la producción incremental fue de 16 a 17 BOPD y aproximadamente 1636 barriles adicionales fueron producidos en los 9 meses siguientes al tratamiento.

Conclusiones del reporte:

- La aplicación de enzimas modificadas puede mejorar la producción de aceite como se comprobó en el campo Mann.
- La producción de otros pozos puede también ser mejorada por la efectiva modificación de la enzima en solución.
- Varias pruebas indican la posibilidad de utilizar la enzima en solución en pozos con altos cortes de agua.
- La degradación de cadenas largas de alcanos tiene potencial como tecnología para el control de ceras en crudos con alto contenido de parafinas y este problema puede ser resuelto con el uso de enzimas.

- La acción enzimática no solo ayuda a la reducción del punto de fluidez, también muestra un gran decremento en la viscosidad a baja temperatura.

A.2 Caso: Campo Shengli, China

En este caso se presenta un efecto de remediación del pozo, a continuación se describe el caso.

Razones por las cuales se aplicaron enzimas:

Después de colocar un gravel-pack para controlar arena en el pozo Yung-8-52, la producción continua de aceite duró solo 23 días, la producción tuvo un pico máximo de 17.6 m³/d con un corte de agua de 54.7 %, la producción cayó rápidamente y el pozo fue cerrado por flujo insuficiente.

Se evaluó que la principal razón de que este pozo no se desempeñara de forma normal fue debido a la alta viscosidad del aceite crudo, lo que implicaba una alta resistencia a la movilidad, esto tapó fácilmente los canales de flujo en la formación. Además, en este pozo se presentaba filtración de arenas finas, que mezcladas con el aceite viscoso se adhirieron a los disparos en la vecindad del pozo.

Aunque inicialmente el pozo había tenido una alta producción de fluidos, tan pronto como los disparos y la vecindad del pozo se atascaron la movilidad del aceite disminuyó, causando la caída de la producción.

Solución:

Como solución a este problema se aplicaron químicos para disminuir la viscosidad, pero el problema fundamental no había sido resuelto, el cual era la mezcla entre el aceite espeso con las arenas que taponeaban los disparos en la formación.

La inyección de enzimas tiene como principal característica y ventaja que puede liberar el aceite de las arenas sin consumirse en el proceso, en consecuencia disminuyendo la resistencia a la movilidad del aceite.

Tabla 26 Historia de producción pre y post enzima del campo Shengli

	Fecha	Tipo de bomba	Gasto total [t/d]	Gasto de aceite [m ³ /d]	Corte de agua %	Nivel dinámico [m]
Historia de producción	03/02/2001	D44*6*1.8	12.6	6.3	50	1288.5
	07/02/2001	D44*6*1.8	6	4.3	29.5	1204.6
	12/02/2001	D44*6*1.8	5.7	4	29	

PRE-enzima	24/04/2001	D44*6*1.8	6.2	4.7	25	1577.1
	18/05/2001	D44*6*1.8	9.3	5.8	38	1602
	06/06/2001	D44*6*1.8	5.3	4.5	16.1	1560
	13/06/2001	FLUJO INSUFICIENTE, SE DETUVO LA PROD			Nivel estático de 840 m	
	19/07/2001	APLICACIÓN DE ENZIMA				
Historia de producción POST-enzima	26/07/2001	D44*6*1.8	14.6	0	100	665
	27/07/2001	D44*6*1.8	6	3	50	
	28/07/2001	D44*6*2.2	8.4	6.7	10	412
	29/07/2001	D44*6*2.2	14	12.6	10	
	30/07/2001	D44*6*2.2	17.7	16.6	6	
	31/07/2001	D44*6*2.2	19	16.86	6	716
	01/08/2001	D44*6*2.2	19	16.86	6	716
	02/08/2001	D44*6*2.2	20	18.8	6	718
	03/08/2001	D44*6*2.2	22	20.68	6	716
	04/08/2001	D44*6*2.2	23	21.62	6	716
	05/08/2001	D44*6*2.2	25	23.5	6	716

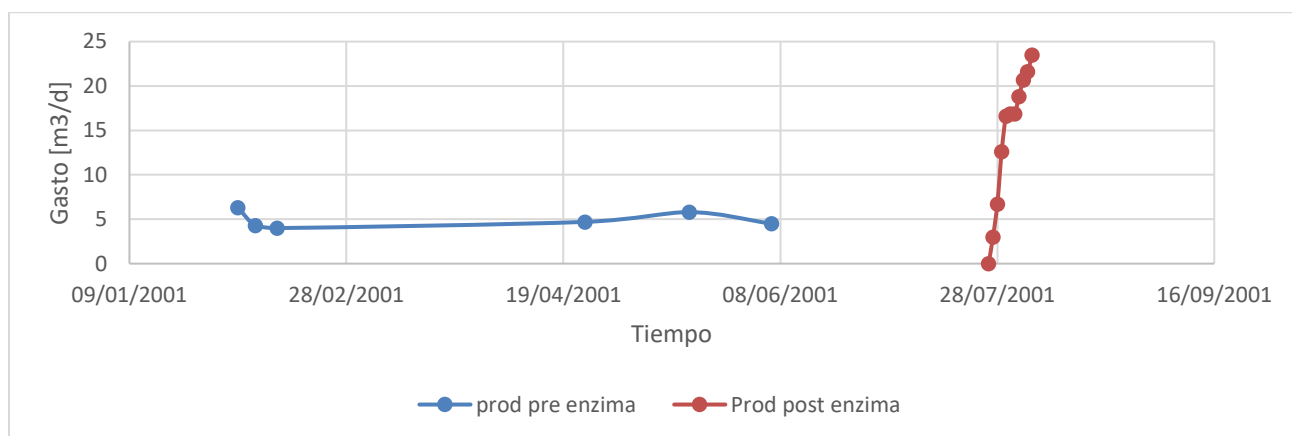


Figura 55 Historia de producción pre y post enzima

Conclusiones del reporte:

- Después de aplicar GreenZyme® a este pozo se pudo observar un incremento significativo en la producción diaria de aceite.
- El corte de agua en el aceite era del 15% aproximadamente antes de la inyección de enzimas, después de la aplicación de enzimas se estabilizó en 6%.
- Los procedimientos operativos de aplicación de enzimas para desatascar el aceite en el pozo son muy simples, no ocurrió ningún problema de contaminación al ambiente.

REFERENCIAS

Aguilera, R. 1995. *Naturally Fractured Reservoirs*, second edition. Tulsa, Oklahoma: PennWell Books.

Anderson, W. G. 1986a. Wettability Literature Survey –Part 1: Rock/Oil/Brine Interactions of Core Handling on Wettability. *J Pet Technol* **38** (10): 1125-1144. SPE-13932-PA.
<http://dx.doi.org/10.2118/13932-PA>.

- Anderson, W. G. 1986b. Wettability Literature Survey –Part 2: Wettability Measurement. *J Pet Technol* **38** (11): 1246-1262. SPE-13933-PA. <http://dx.doi.org/10.2118/13933-PA>.
- Anderson, W. G. 1987a. Wettability Literature Survey-Part 4: The Effects of Wettability on Capillary Pressure. *J Pet Technol* **39** (10): 1283-1300. SPE-15271-PA. <http://dx.doi.org/10.2118/15271-PA>.
- Anderson, W. G. 1987b. Wettability Literature Survey-Part 5: The Effects of Wettability on Relative Permeability. *J Pet Technol* **39** (11): 1453-1468. SPE-16323-PA. <http://dx.doi.org/10.2118/16323-PA>.
- API RP 40, *Recommended Practices for Core Analysis*, second edition. 1998. Washington, DC: API.
- Barrios Rojas, S. 2011. *Estudio del Número Adimensional de Bond Usado en Proceso de Recuperación de Hidrocarburos en Yacimientos Naturalmente Fracturados (YNF)*. Tesis de Licenciatura, UNAM, Facultad de Ingeniería, México, D.F. (junio 2011).
- Dias, E. O., Alvarez-Lacalle, E., Carvalho, M. S. et al. 2012. Minimization of Viscous Fluid Fingering: A Variational Scheme for Optimal Flow Rates. *Physical Review Letters* **109** (14): 1-5. 144502. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.109.144502>.
- Engler, T. W. 2010. *Fluid Flow in Porous Media*. New Mexico: New Mexico Tech.
- Harper, H. A. 2010. *Harper: Bioquímica Ilustrada*, vigésima octava edición, México, D.F.: McGraw-Hill Interamericana.
- Harrys, R. D. y McKay, I. D. 1998. New Applications for Enzymes in Oil and Gas Production. Artículo presentado en la European Petroleum Conference, La Haya, Holanda, octubre 20-22. SPE-50621-MS. <http://dx.doi.org/10.2118/50621-MS>.
- Herrera Gómez, R. 2000. *Estudio Petrofísico de Muestras de Núcleos de Diámetro Completo con Doble Porosidad*. Tesis Doctoral, UNAM, Facultad de Ingeniería, División de Estudios de Posgrado, México, D.F.
- Jain, T. y Sharma, A. 2012. New Frontiers in EOR Methodologies by Application of Enzymes. Artículo presentado en la SPE EOR Conference at Oil and Gas West Asia, Muscat, Oman, abril 16-18. SPE-154690-MS. <http://dx.doi.org/10.2118/154690-MS>.
- Landes, K. K. 1959. *Petroleum Geology*, second edition. New York: John Wiley and Sons Inc.

- Ledesma Peña, R. 1998. *Medición de la Mojabilidad de Medios Porosos con un Método Dinámico: Placa Dinámica de Wilhelmy*. Tesis de Licenciatura, UNAM, Facultad de Ingeniería, México, D.F.
- Liu, H. y Zhang, Z. 2011. Biology Enzyme EOR for Low Permeability Reservoirs. Artículo presentado en la SPE Enhanced Oil Recovery Conference, Kuala Lumpur, Malasia, julio 19-21. SPE-144281-MS. <http://dx.doi.org/10.2118/144281-MS>.
- Miranda Martínez, M. E., Oleschko, K., Parrot, J. F. et al. 2006. Porosidad de los Yacimientos Naturalmente Fracturados: Una Clasificación Fractal. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas* **23** (2): 199-214.
- Nasiri, H. 2011. *Enzymes for Enhanced Oil Recovery (EOR)*. PhD dissertation, University of Bergen, Bergen, Norway.
- Nelson, R. A. 1985. *Geologic Analysis of Naturally Fractured Reservoirs*. Houston, Texas: Gulf Publishing Company.
- Qing, W. 2001. Analysis Report of Crude Oil Recovery Enhancement Using Apollo Greenzyme®. Dongxing Technical Institute, China (August 2011).
- Rojas Suárez, C. A. 2011. *Modelamiento Geoestadístico de los Depósitos Fluviales de la Zona C-Formación Mugrosa en el Área La Cira-Este del Campo La Cira*. Tesis de Maestría, Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Ciencias, Bogotá. http://www.bdigital.unal.edu.co/cgi/search/archive/simple?screen=Search&dataset=archive&order=&q=Modelamiento+Geoestad%C3%ADstico+de+los+Dep%C3%B3sitos+Fluviales+de+la+Zona+C-Formaci%C3%B3n+Mugrosa+en+el+%C3%81rea+la+Cira-Este+del+Campo+La+Cira&action_search=Buscar (Acceso el 18 de octubre de 2016).
- Shafer, J. 2013. Recent Advances in Core Analysis. *Petrophysics* **54** (6): 554-579.