



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

**Selección de un sistema ácido para
incrementar la inyectividad en rocas
carbonatadas, como
acondicionamiento previo a la
implementación de procesos de EOR**

TESIS

Que para obtener el título de
Ingeniera Petrolera

P R E S E N T A

Tiffany Abril Ponce Cortés

DIRECTOR(A) DE TESIS

Dr. Simón López Ramírez



Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2019

Agradecimientos

A Dios, por darme la oportunidad de estudiar en la universidad que soñé. A mis padres Julio y Piedad, mi hermano Yuyo, mi abuelita Pitty y a mi tía Chivis, por todo su amor y gran esfuerzo para ayudarme a concluir mis estudios.

A la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Ingeniería, por brindarme la mejor educación que pude recibir a través de profesores excepcionales, que enseñaron a amar mi carrera y a esforzarme para ser una excelente ingeniera petrolera que trabaje con el corazón para mi país.

Al Dr. Simón, por inspirarme a realizar un trabajo de investigación durante el curso de Recuperación Mejorada de Hidrocarburos, y por su incondicional apoyo durante el desarrollo de este trabajo.

A todos mis buenos compañeros de la Unidad de Servicios para la Industria Petrolera, quienes siempre estuvieron dispuestos a apoyarme para realizar todos los experimentos incluidos en este trabajo.

Al proyecto SENER-CONACyT 185183 por brindarme la oportunidad de ser parte de un proyecto real para la industria petrolera y facilitarme los recursos necesarios para llevar a cabo este trabajo.

Resumen

En este trabajo se evalúa el efecto de dos ácidos en tapones de dolomita estándar; el Ácido Clorhídrico que se define como un ácido fuerte y el Ácido A que posee propiedades de un ácido débil, para seleccionar el que estimule la matriz de la roca de manera eficiente para una posterior implementación de procesos de EOR en los cuales se lleva a cabo la inyección de flujo de fluidos viscosos en la formación.

Se realizan tres experimentos principales; en el Experimento I se evalúa de manera cualitativa la velocidad de reacción de cada ácido a través del análisis de las curvas de pH que describen la interacción de cada ácido con una cantidad determinada de roca, mientras que en el Experimento II se lleva a cabo la estimulación de matriz de los tapones de dolomita estándar de acuerdo al procedimiento y condiciones experimentales establecidos por la Unidad de Servicios para la Industria Petrolera, finalmente en el Experimento III se valora el desempeño del ácido seleccionado en el Experimento II realizando una estimulación matricial en tapones con propiedades petrofísicas diferentes a las de los tapones utilizados anteriormente.

De acuerdo con los resultados obtenidos en el Experimento I se observa una mayor velocidad de reacción con las disoluciones de Ácido Clorhídrico que con las disoluciones de Ácido A. La literatura indica que una reacción más rápida evita que el ácido penetre a mayor profundidad en la roca, lo cual explica los resultados del Experimento II donde se muestra que la disolución de Ácido Clorhídrico disolvió la cara de manera puntual, observándose un daño provocado por el acarreo de finos debido a la fuerte disolución, mientras que la disolución de Ácido A estimula de manera efectiva el tapón de dolomita al disolver de manera uniforme la cara de la roca, mientras que,

Por lo anterior, el Ácido A determinado como un ácido débil en el Experimento I, es el ácido seleccionado para acondicionar la roca y permitir la implementación de procesos de EOR.

Índice

1. Introducción.....	12
2. Revisión de la literatura.....	14
2.1 Estimulación ácida como acondicionamiento para la implementación de procesos de EOR	14
2.2 Tratamientos ácidos y diseño.	17
2.2 Tipos de ácidos para la estimulación ácida de yacimientos.	21
2.3 Interacción ácido – roca carbonatada	28
2.3.1 Equilibrio químico en reacciones acido-roca carbonatada	28
2.3.2 Velocidad de reacción cualitativa a partir del registro de curvas de pH.....	31
3. Desarrollo experimental	47
3.1 Experimento I: Determinación cualitativa de la velocidad de reacción	48
3.1.1 Descripción del sistema experimental	49
3.1.2 Procedimiento	50
3.2 Experimento II: Estimulación ácida en tapones de dolomita.....	54
3.2.1 Descripción del sistema experimental	54
3.2.2 Procedimiento	56
3.3 Experimento III: Evaluación del ácido seleccionado para la estimulación eficiente de matriz	61
4. Resultados	63
4.1 Experimento I: Determinación cualitativa de la velocidad de reacción	63
4.2 Experimento II: Estimulación ácida en tapones de dolomita.....	70
4.2.1 Desplazamiento de disolución de Ácido A	71
4.2.2 Desplazamiento de disolución de HCl	76
4.3 Experimento III: Evaluación del ácido seleccionado para la estimulación eficiente de matriz	82
4.3.1 Estimulación matricial de tapón de dolomita de mayor permeabilidad.....	82
4.3.2 Estimulación matricial de tapón de formación KTI	85
5. Discusión de resultados	87
5.1 Experimento I: Velocidad de reacción	87
5.2 Experimento II: Estimulación ácida en tapones de dolomita.....	92
5.3 Experimento III: Evaluación del ácido seleccionado para realizar una estimulación de matriz óptima.	100
6. Conclusiones.....	104

7. Nomenclatura.....	106
Anexo A: Ficha técnica de Ácido A/Geo Flow®	108
Anexo B: Ficha técnica de Ácido Clorhídrico.....	109
Anexo C: Fluorescencia de rayos X de tapones.....	110
Anexo D: Análisis Stiff & Davis de Agua de mar (M174k)	111
Anexo E: Análisis Stiff & Davis de Agua de formación KTI (M768)	113
Referencias	115

Lista de Figuras

Figura 2.1 Acidificación de matriz (Davies & Kelkar, 2007)	18
Figura 2.2 Fracturamiento ácido (Davies & Kelkar, 2007).	20
Figura 2.3 Clasificación de sistemas ácidos comunes	22
Figura 2.4 Comportamiento de la curva de pH de un ácido fuerte con una base fuerte a partir del registro de pH de la sustancia básica (Clark, 2013)	34
Figura 2.5 Comportamiento de la curva de pH de un ácido fuerte con una base fuerte a partir del registro de pH de la sustancia ácida (Clark, 2013)	34
Figura 2.6 Comportamiento de la curva de pH de un ácido fuerte con una base débil a partir del registro de la sustancia básica (Clark, 2013)	36
Figura 2.7 Comportamiento de la curva de pH de un ácido fuerte con base débil a partir del registro de pH de la sustancia ácida (Clark, 2013)	36
Figura 2.8 Comportamiento de la curva de pH de un ácido débil con una base débil a partir del registro de la sustancia básica (Clark, 2013).	37
Figura 2.9 Titulación de 25 ml de ácido fosfórico con una disolución 0.1 M de hidróxido de potasio	38
Figura 2.10 Diagrama de distribución para el ácido fosfórico	39
Figura 2.11 Efecto de la presión sobre la tasa de reacción (Mumallah, 1991).	42
Figura 2.12 Efecto de la concentración de HCl y velocidades de reacción (Economides, Hill, Ehlig-Economides, & Zhu, 2013).	43
Figura 2.13 Tasa de reacción respecto a la concentración de ácido (Mumallah, 1991).	44
Figura 2.14 Patrones de disolución típicos a diferentes gastos de inyección Hendrickson et al. 1992	45
Figura 3.1 Arreglo experimental utilizado para el Experimento I	50
Figura 3.2 Tapones utilizados en el Experimento II	55
Figura 3.3 Diagrama de flujo del permeámetro.	56
Figura 3.4 Tapones utilizados para el Experimento III	62
Figura 4.1 Comportamiento de las curvas de pH en función del tiempo de cada una de las reacciones evaluadas en el Experimento I	66
Figura 4.2 Comportamiento de la curva de pH definido por la reacción de 10g de Dolomita con Ácido A al 1 %w en función del tiempo	67
Figura 4.3 Comportamiento de la curva de pH definido por la reacción de 20 g de Dolomita con Ácido A al 1 %w en función del tiempo	67
Figura 4.4 Comportamiento de curva de pH definido por la reacción de 10 g de Dolomita con HCl al 0.036 %w en función del tiempo	68
Figura 4.5 Comportamiento de curva de pH definido por la reacción de 20 g de Dolomita con HCl al 0.036 %w en función del tiempo	68
Figura 4.6 Registro de permeabilidad con desplazamiento de agua de mar respecto al tiempo ..	71
Figura 4.7 Registro de la evolución de la permeabilidad con desplazamiento de Ácido A respecto al tiempo	72
Figura 4.8 Estimulación con Ácido A en la cara de entrada	73

Figura 4.9 Estimulación con Ácido A en lado 1	73
Figura 4.10 Estimulación con Ácido A en lado 2	74
Figura 4.11 Estimulación con Ácido A en lado 3	74
Figura 4.12 Estimulación con Ácido A en lado 4	74
Figura 4.13 Estimulación con Ácido A en la cara de salida	75
Figura 4.14 Registro de permeabilidad con desplazamiento de agua de mar respecto al tiempo	77
Figura 4.15 Comportamiento del flujo volumétrico respecto al tiempo durante el desplazamiento de HCl.....	78
<i>Figura 4.16 Evolución de la permeabilidad respecto al tiempo durante el desplazamiento de HCl</i>	79
Figura 4.17 Estimulación con HCl en la cara de entrada	79
Figura 4.18 Estimulación con HCl en lado 1	80
Figura 4.19 Estimulación con HCl en lado 2	80
Figura 4.20 Estimulación con HCl en lado 3	80
Figura 4.21 Estimulación con HCl en lado 4	81
Figura 4.22 Evolución de la permeabilidad respecto al tiempo durante el desplazamiento de la disolución de Ácido A en el tapón de dolomita a 45°C y 10 ml/h.....	83
Figura 4.23 Estimulación de la cara de entrada del tapón con Ácido A al 1 %w, 45 °C y 10 ml/h	84
Figura 4.24 Evolución de la permeabilidad respecto al tiempo durante el desplazamiento de la disolución de Ácido A en el tapón de formación KTI a 45°C y 10 ml/h.....	86
Figura 4.25 Estimulación de la cara de entrada del tapón de formación KTI con Ácido A al 1 %w, 45 °C y 10 ml/h.....	87
Figura 5.1 Comportamiento de las curvas de pH.....	89
Figura 5.2 Comparación de curvas de pH ubicando sus respectivos puntos de equivalencia	90
Figura 5.3 Tiempo final determinado para cada una de las reacciones llevadas a cabo en el Experimento I.....	91
Figura 5.4 Evolución de la permeabilidad con desplazamiento de Ácido A al 1 %w respecto al volumen acumulado a 45 °C y 10 ml/h.	92
Figura 5.5 Estimulación con Ácido A en la cara de entrada del tapón de dolomita a 45 °C y 10 ml/h	93
Figura 5.6 Registro de la permeabilidad con desplazamiento de agua de mar respecto al volumen acumulado	94
Figura 5.7 Comportamiento del flujo volumétrico respecto al tiempo al desplazar la disolución de HCl al 0.036 %w a 45 °C.....	95
Figura 5.8 Evolución de la permeabilidad respecto al volumen acumulado durante desplazamiento de HCl.....	96
Figura 5.9 Dispensor y cara de entrada después de desplazamiento de HCl.....	97
Figura 5.10 Comparación de estimulación de matriz entre disolución de Ácido A (superior) y disolución de HCl (inferior) en la cara de entrada del tapón.....	99
Figura 5.11 Evolución de la permeabilidad al desplazar una disolución de Ácido A al 1 %w, 45 °C y 10 ml/h.....	100
Figura 5.12 Estimulación con Ácido A al 1 %w en la cara de entrada del tapón de dolomita del Experimento II a 45 °C y 10 ml/h	101

Figura 5.13 Evolución de la permeabilidad al desplazar una disolución de Ácido A al 1 %w, 45 °C y 10 ml/h.....	103
Figura 5.14 Estimulación en la cara de entrada del tapón de la formación KTI con Ácido A al 1 %w a 45 °C y 10 ml/h.....	104
Figura A.0.1 Ficha técnica del Ácido A/Geo Flow	¡Error! Marcador no definido.

Lista de Tablas

Tabla 2.1 Resumen de criterios de selección para procesos de EOR modificado de Taber et al (1997)	15
Tabla 2.2 Comparación de tasa de reacción de ácidos modificado de Hendrickson et al. 1992 ..	40
Tabla 3.1 Lista de muestras.....	47
Tabla 3.2 Lista de productos químicos.....	47
Tabla 3.3 Lista de equipos	48
Tabla 3.4 Lista de metodologías y normas en que se basan	48
Tabla 3.5 Características de la roca para los Experimentos I.....	49
Tabla 3.6 Características de disoluciones ácidas y cantidad de roca a agregar para el Experimento I.....	49
Tabla 3.7 Condiciones experimentales del Experimento I.....	53
Tabla 3.8 Características de tapones de dolomita para el Experimento II.....	54
Tabla 3.9 Características de disoluciones ácidas para el Experimento II.....	55
Tabla 3.10 Condiciones experimentales para los Experimentos I.....	58
Tabla 3.11 Características de tapones utilizados en el Experimento III	61
Tabla 4.1 Datos para la preparación de disoluciones ácidas al 1 %w de ácido	63
Tabla 4.2 pH de disoluciones preparadas al 1 %w de ácido	63
Tabla 4.3 Características de la disolución de HCl con pH similar a la disolución de Ácido A al 1 %w	64
Tabla 4.4 Características de las disoluciones ácidas preparadas para el Experimento I.....	65
Tabla 4.5 Tiempos de reacción obtenidos de los Experimentos II.....	69
Tabla 4.6 Cantidad de ácido presente en 1 L de disolución ácida preparada al 1 %w	70
Tabla 4.7 Viscosidades de fluidos a desplazar.....	70
Tabla 4.8 Características del tapón de roca antes de la estimulación de matriz con Ácido A	71
Tabla 4.9 Características del tapón de roca después de la estimulación de matriz con Ácido A..	75
Tabla 4.10 Características del tapón de roca antes de la estimulación de matriz con Ácido A.....	76
Tabla 4.11 Características del tapón de roca después de la estimulación de matriz con HCl	81
Tabla 4.12 Características del tapón de dolomita antes de la estimulación de matriz con Ácido A	82
Tabla 4.13 Características del tapón de dolomita después de la estimulación de matriz con HCl	85
Tabla 4.14 Características del tapón de formación KTI antes de la estimulación de matriz con Ácido A	85
Tabla 4.15 Características del tapón de la formación KTI después de la estimulación de matriz con HCl.....	87
Tabla 5.1 Comparación de las características de disoluciones ácidas para el Experimento I	88
Tabla 5.2 Comparación de propiedades del tapón antes y después de la estimulación con Ácido A	93
Tabla 5.3 Comparación de propiedades del tapón antes y después de la estimulación con Ácido A	97
Tabla 5.4 Comparación de resultados obtenidos del Experimento I.....	98

Tabla A.0.1 Fluorescencia de rayos X de tapones M444, M445 y M450. ¡Error! Marcador no definido.

Objetivo General

Evaluar la efectividad de una estimulación matricial en tapones de dolomita estándar, utilizando un ácido fuerte y un ácido débil, a fin de seleccionar aquel cuyo poder de disolución permita incrementar la permeabilidad absoluta de la roca para implementar procesos de EOR que requieran la inyección de fluidos viscosos al yacimiento.

Objetivos Particulares

- Identificar la permeabilidad mínima que requieren los procesos de EOR para su implementación.
- Definir el comportamiento de ácidos débiles y fuertes en tratamientos de estimulación ácida de matriz sobre rocas carbonatadas.
- Desarrollar un sistema experimental que permita evaluar de manera cualitativa la velocidad de reacción de los ácidos con dolomita estándar pulverizada a partir del registro de curvas de pH.
- Evaluar experimentalmente el desempeño de un ácido débil y un ácido fuerte durante la estimulación matricial de tapones de dolomita estándar.

1. Introducción

Debido a la alta demanda de los hidrocarburos y el simultáneo decremento de la producción de este recurso, se han implementado procesos de recuperación mejorada en los cuales se alteran las propiedades del sistema roca-fluido con el propósito de aumentar el factor de recuperación de los hidrocarburos. Sin embargo, para algunos procesos de recuperación mejorada (EOR), la permeabilidad de la roca es un factor que limita su implementación.

La inyección de polímeros es uno de los procesos más utilizados en los yacimientos petroleros, ya que mejora la eficiencia de barrido de los hidrocarburos hacia los pozos productores. Este método consiste en agregar polímeros al agua de inyección para aumentar su viscosidad y disminuir su movilidad para proporcionar un barrido uniforme de los hidrocarburos. Sin embargo, la inyección de fluidos viscosos al yacimiento requiere que la roca sea suficientemente permeable para permitir su inyectividad sin alcanzar la presión de fractura de la roca.

Las estimulaciones ácidas consisten en la inyección de una disolución ácida en el yacimiento, la cual se utiliza para aumentar la permeabilidad de la roca aprovechando el poder de disolución que posee el ácido. Por lo tanto, la estimulación ácida se considera como una alternativa para incrementar la permeabilidad del yacimiento y posteriormente implementar procesos de EOR que requieran una permeabilidad suficiente para admitir la inyección de fluidos viscosos.

El trabajo desarrollado brinda la información teórica y experimental básica sobre la interacción roca-ácido para comprender a detalle cómo se lleva a cabo la estimulación ácida en yacimientos de rocas carbonatadas, el cual es un tema de estudio en el área de productividad de pozos petroleros. El ingeniero petrolero debe conocer a profundidad los fundamentos básicos que rigen la estimulación ácida para así seleccionar alternativas que permitan ejecutar dicho proceso de manera efectiva. Antes de llevar a cabo el proceso de estimulación ácida es necesario llevar a cabo una caracterización profunda del yacimiento para conocer el tipo de roca y fluidos involucrados, posteriormente se analiza a detalle la interacción ácido-roca, para finalmente seleccionar el tipo de ácido a inyectar, equipo, diseño de tratamiento ácido, gasto de inyección, etc.

México posee reservas importantes de hidrocarburos en yacimientos carbonatados, los cuales cuentan con un factor de recuperación promedio entre el 20% y 30%. Por lo cual el estudio e implementación de la estimulación ácida es considerado como una opción para aumentar la permeabilidad de las rocas carbonatadas y con ello incrementar el número de yacimientos candidatos para implementar procesos de EOR que permitan aumentar el factor de recuperación de los yacimientos petroleros. Además, a nivel

mundial los yacimientos carbonatados cuentan con más del 60% y 40% de las reservas totales de aceite y gas, respectivamente (Schlumberger, 2019), por lo tanto, la estimulación ácida tiene un amplio campo de investigación y aplicación en el futuro. Este trabajo es una aportación básica a la investigación de estimulaciones ácidas de yacimientos carbonatados nacionales.

2. Revisión de la literatura

2.1 Estimulación ácida como acondicionamiento para la implementación de procesos de EOR

Cuando los yacimientos petroleros alcanzan el pico de producción de los hidrocarburos a través de la propia energía del yacimiento (recuperación primaria), los ingenieros petroleros se enfrentan al inevitable decremento de la producción de estos recursos. Bajo estas condiciones es necesario implementar procesos de recuperación secundaria y mejorada para mantener una producción competente y así solventar la demanda de hidrocarburos que exige la sociedad. Por lo anterior, actualmente se busca incrementar la vida productiva de los yacimientos petroleros mientras su explotación resulte económicamente rentable.

Los procesos de recuperación mejorada (EOR) se llevan a cabo comúnmente en la última etapa de la vida productiva de los yacimientos petroleros, y permiten aumentar el factor de recuperación hasta un valor del 60%. Sin embargo, algunos procesos de EOR requieren de una permeabilidad suficiente en la roca para llevarlos a cabo. Los autores Taber, Martin y Seright muestran en la Tabla 2.1.1 una guía de selección útil como una primera aproximación del proceso de EOR a implementar de acuerdo a las características de los yacimientos y las propiedades de los fluidos contenidos. Debido a que este trabajo se enfoca en la problemática de la permeabilidad baja de la formación, no lleva a cabo el análisis de los fluidos presentes en la misma.

En la Tabla 2.1.1 se resaltan los métodos químicos, ya que en estos requieren de una permeabilidad mayor a 10 mD para permitir la inyección de fluidos viscosos al yacimiento sin alcanzar la presión de fractura de la roca. Los parámetros sugeridos son valores aproximados, por lo cual en la Tabla 2.1.1 no se utilizan notaciones como \geq (mayor o igual que). El sentido de las flechas indica que a valores mayores o menores del valor inmediato mencionado se obtendrán mejores resultados para los procesos de EOR correspondientes.

Tabla 2.1 Resumen de criterios de selección para procesos de EOR modificado de Taber et al (1997)

Método EOR	Propiedades del aceite				Características del yacimiento				
	Densidad (°API)	Viscosidad en yacimiento (cp)	Composición	Saturación de aceite inicial (%)	Tipo de formación	Espesor neto (m)	Permeabilidad promedio (md)	Profundidad (m)	Temperatura (°F)
Métodos Solventes									
Nitrógeno y gas combustible	>35	<0.40	Alto porcentaje de C1 - C7	>40	Arenisca o carbonato	Delgado a menos que esté inclinado	NC	>6,000	NC
Hidrocarburo	>23	<3	Alto porcentaje de C2 - C7	>30	Arenisca o carbonato	Delgado a menos que esté inclinado	NC	>4,000	NC
CO2	>22	<10	Alto porcentaje de C5 - C12	>20	Arenisca o carbonato	Rango amplio	NC	>2,500	NC
Gases inmiscibles	>12	<600	NC	>35	NC	NC si está inclinado/ o que tenga buena permeabilidad vertical	NC	>1,800	NC
Métodos Químicos									
Micelar/ Polímero, ASP, e inyección alcalina	>20	<35	Ligero, intermedio, algunos ácidos orgánicos para inyección alcalina	>35	Arenisca de preferencia	NC	>10	>9,000	>200
Inyección de polímero	>15	10-150	NC	>50	Arenisca de preferencia	NC	>10	<9,000	>200
Métodos térmicos									
Combustión in-situ	>10	<5,000	Algunos componentes asfálticos	>50	Arenisca de alta porosidad	>10	>50	<11,500	>100
Vapor	>8	<200,000	NC	>40	Arenisca de alta porosidad	>20	>200	<4500	NC

NC= No crítico.

La permeabilidad baja de un yacimiento puede ser una característica natural de la roca, o ser el resultado de la presencia de daño en la formación. El daño tiene lugar en la vecindad del pozo y se define como la alteración natural o inducida, de las propiedades petrofísicas de la roca de formación que caracterizan el flujo de fluidos a través de esta. El daño se origina naturalmente a medida que los fluidos producidos se mueven a través del yacimiento, lo cual provoca migración de partículas, hinchamiento de arcilla, formación de incrustaciones, etc. El daño inducido se origina durante las operaciones realizadas en un pozo; perforación, terminación, reparación, limpieza y toda operación inherente a su producción (Garaicochea, 1985), lo cual provoca taponamientos por

invasión de fluidos, formación de emulsiones, precipitados, etc. La limpieza de los pozos o los tratamientos de estimulación ácida son opciones para eliminar los daños naturales o inducidos; la selección de la operación apropiada depende de naturaleza del daño (Schlumberger, Oilfield Glossary, 2019). Muecke establece que las principales causas de una producción baja de los hidrocarburos son el daño a la formación y/o una baja permeabilidad natural de la roca (Muecke, 1982).

La estimulación ácida es el tratamiento de una formación potencial productiva que consiste en la inyección de un fluido ácido al yacimiento con el objetivo de reducir el daño a la formación o bien, aumentar la permeabilidad natural de la roca para mejorar la productividad o inyektividad de fluidos a través de la formación de fracturas y/o canales dilución, también llamados agujeros de gusano. Por lo tanto, la estimulación ácida se considera como una alternativa para acondicionar aquellos yacimientos que poseen una baja permeabilidad de la roca y de esta manera aumentar el número de yacimientos candidatos para implementar procesos de EOR.

La estimulación ácida es aplicable tanto en yacimientos de arena como yacimientos carbonatados; en areniscas el ácido reacciona solo con aquellos materiales de la matriz que son solubles, por otro lado, en las rocas carbonatadas el ácido es capaz de disolver la mayoría de los materiales de la matriz. Por lo anterior, y comparando un mismo tipo de tratamiento ácido, se obtienen resultados más significativos en los yacimientos carbonatados.

Los primeros tratamientos ácidos se llevaron a cabo en Estados Unidos por Herman Frasch quien fue jefe químico de Standard Oil Co.'s Solar Refinery en Lima, Ohio en 1895, y es a quien se le otorga el crédito por haber creado esta técnica. (Bert B. Williams, 1979).

Dependiendo del factor principal que provoca la baja permeabilidad de la formación; ya sea por daño a la formación o por una permeabilidad naturalmente baja, se selecciona y diseña el tratamiento ácido que permita estimular el yacimiento de una manera efectiva. Por lo anterior, es necesario conocer los diferentes tratamientos ácidos que existen para identificar el objetivo de la aplicación de cada uno de estos.

2.2 Tratamientos ácidos y diseño.

Los tratamientos ácidos se diferencian entre sí de acuerdo con la presión de inyección a la cual se introduce la disolución ácida principal al yacimiento; cuando la presión de inyección está por debajo de la presión de fractura se realiza una estimulación matricial, de manera contraria, cuando la presión de inyección se encuentra por arriba de la presión de fractura se lleva a cabo una fracturación ácida. A continuación, se describen estos tratamientos ácidos considerando su respectivo diseño básico para su implementación en los yacimientos petroleros.

Acidificación de matriz

1. Decapado

Se desplaza un ácido relativamente débil al pozo para retirar incrustaciones, óxido y depósitos similares de las superficies internas del equipo como líneas de tratamiento, equipo de bombeo o la sarta de tubería a través de las cuales se debe bombear el tratamiento ácido. La función del decapado es retirar los materiales que pueden reaccionar con el fluido de tratamiento principal y crear reacciones secundarias no deseables o precipitados perjudiciales en la vecindad del pozo (Schlumberger, Oilfield Glossary, 2019).

2. Prelavado.

Se bombea una mezcla de ácidos fluorhídrico y clorhídrico u orgánicos delante del fluido principal del tratamiento de estimulación matricial. La función del prelavado es desplazar o disolver las sustancias del yacimiento que puedan crear precipitados altamente insolubles al reaccionar con el ácido principal, como sucede con las salmueras y materiales calcáreos. Además, el prelavado también se utiliza para desplazar el aceite cerca de la vecindad del pozo para prevenir la formación de emulsiones espesas y viscosas que origina la mezcla de petróleo, agua, sedimentos y residuos que se forman al existir incompatibilidad entre el ácido y el aceite, a este tipo de emulsiones se le conocen como fango (Schlumberger, Oilfield Glossary, 2019).

3. Etapa de ácido

En esta etapa se lleva a cabo la acidificación de matriz, en donde el ácido principal se inyecta a presiones menores que la presión de fractura, el cual reacciona y disuelve parte de los materiales de la formación a través del espacio poroso de la roca (intergranular, vugular o fractura) a fin de restablecer la permeabilidad tanto en formaciones de arenas como de carbonatos o bien, aumentar la permeabilidad natural de yacimientos carbonatados en la vecindad del pozo (Boyun Guo, Lyons, & Ghalambor, 2007). En formaciones carbonatadas se logra estimular alrededor de 10-20 pies, mientras que en areniscas se estimula aproximadamente 1 pie de distancia desde el

pozo. En el caso particular de los yacimientos carbonatados, el ácido puede penetrar lo suficiente para estimular la matriz aun cuando el problema recae en una permeabilidad naturalmente baja de la roca (Economides, Hill, Ehlig-Economides, & Zhu, 2013).

Una acidificación de matriz exitosa depende principalmente de cuatro factores; primero, la correcta evaluación de los pozos candidatos utilizando historiales de producción y terminación, análisis nodales y análisis de la composición de la formación; segundo, diseño para una intervención efectiva a todas las perforaciones que provocan daño; tercero, selección de solventes y ácidos para prevenir o reducir incompatibilidades; por último, un efectivo acondicionamiento del pozo y supervisión de este. (McLeod., 1989)

La acidificación de matriz es efectiva cuando no es conveniente llevar a cabo el fracturamiento ácido debido a la presencia de barreras de flujo que minimizan o previenen la producción de agua o gas. Cuando se realiza una correcta acidificación de matriz, se logra incrementar la producción de aceite sin aumentar la producción de fluidos indeseados.

Los ácidos utilizados comúnmente para realizar la estimulación de matriz son el ácido clorhídrico para disolver minerales de carbonato, y el ácido fluorhídrico con ácido clorhídrico para atacar los minerales de silicato como arcillas y feldespatos.

Uno de los problemas en el tratamiento de acidificación de matriz es el desconocimiento de la presión de fractura, ya que ésta va cambiando conforme decrece la producción del yacimiento, por lo cual es necesario realizar pruebas de fracturamiento para determinar la presión de fractura de una zona o yacimiento específico (Garaicochea, 1985).

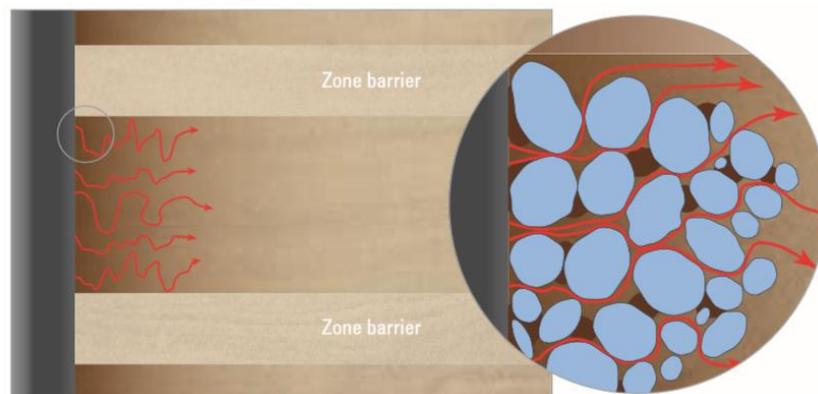


Figura 2.1 Acidificación de matriz (Davies & Kelkar, 2007)

4. Sobredesplazamiento

Se utiliza un fluido especialmente preparado para desplazar tratamientos ácidos matriciales fuera del pozo al concluir un tratamiento de estimulación. El fluido de desplazamiento se formula normalmente a partir de una solución de ácido débil o salmuera para mantener un ambiente con bajo pH en formación cercana al pozo, de esta manera se previene la precipitación de productos de reacción a medida que los fluidos de tratamiento circulan hacia el pozo (Schlumberger, Oilfield Glossary, 2019).

Fracturamiento ácido

1. Prelavado

Se inyecta normalmente agua ligeramente gelificada con el objetivo de iniciar una fractura y disminuir la temperatura alrededor de esta (Kalfayan, 2008).

2. Etapa del ácido

En esta etapa se lleva a cabo el fracturamiento ácido, en el cual se inyecta el ácido principal a la formación a una presión por arriba de la presión de fractura de la roca, con el objetivo de crear fracturas o abrir fracturas existentes en el yacimiento. La estimulación se alcanza cuando se crean canales de flujo altamente conductivos y permanecen abiertos después del tratamiento. Es decir, si las caras de la fractura creada no se cierran cuando la presión del yacimiento se restablece. Este tratamiento ácido es principalmente utilizado cuando la permeabilidad de la formación es naturalmente baja. La calidad de la fractura dependerá del tipo y concentración de ácido, composición mineralógica de la roca y temperatura del yacimiento.

El ácido utilizado está normalmente gelificado, emulsionado o como una combinación de estos (Kalfayan, 2008). El fluido fracturante no contiene apuntalante ya que al ir disolviendo la cara de las fracturas al mismo tiempo se transportan finos que en conjunto con el apuntalante taponan la formación. El fluido fracturante debe ser cuidadosamente seleccionado para mantener las fracturas conductivas a pesar de la ausencia del agente de sostén una vez que la presión del yacimiento se restablezca.

La formación de agujeros de gusano después del grabado de las fracturas es un problema, ya que es una desviación no deseada del ácido vivo del sistema de fractura hidráulica, lo cual provoca una reducción de la longitud de la fractura atacada por ácido. (Schlumberger, Oilfield Glossary, 2019)

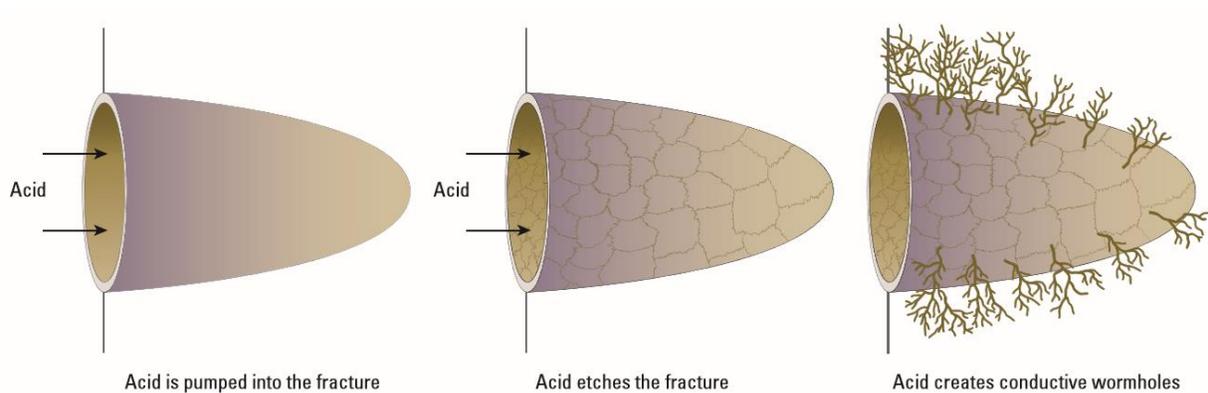


Figura 2.2 Fracturamiento ácido (Davies & Kelkar, 2007).

3. Sobredesplazamiento

El propósito es desplazar el volumen del ácido principal a la formación, logrando así un incremento de la distancia de penetración del ácido. Un buen sobredesplazamiento es capaz de aumentar la efectividad de la distancia de las fracturas inducidas cuando el ácido principal es de alta viscosidad.

Además de los tratamientos ácidos mencionados anteriormente, los autores Berth B. Williams y Economides et al. consideran el lavado ácido como un tratamiento ácido, sin embargo, esta no es una técnica para estimular las rocas, sino más bien un método para complementar la estimulación ácida. A continuación, se describe a detalle el lavado ácido:

Otras aplicaciones de ácidos

Además de los tratamientos ácidos descritos anteriormente, Bert. B. Williams menciona otros usos de los ácidos para tratamientos específicos a pozos:

- Para romper emulsiones dentro de la formación cuando la emulsión es sensible a reducciones de pH o está estabilizada por finas partículas que el ácido puede disolver.
- Para remover un gel viscoso sensible a ácido cuando este no se rompe después de un tratamiento de fracturamiento.
- Como un lavado antes de la inyección del bache de cemento.

Cada tratamiento ácido cumple funciones específicas, por lo cual es necesario llevar a cabo una caracterización profunda del yacimiento para identificar el origen de la baja permeabilidad en la formación y posteriormente seleccionar el tratamiento ácido adecuado para estimular de manera efectiva la roca. Los tratamientos ácidos utilizan diferentes tipos de ácidos en los fluidos de inyección para disolver los materiales solubles de la roca y aumentar de esta manera la conductividad hidráulica de la roca. Se recomienda utilizar cierto tipo de ácido dependiendo de las características de la roca, los fluidos contenidos en ella, así como el tratamiento ácido a llevar a cabo, por lo cual conocer las características de cada uno de ellos resulta importante para la selección del ácido apropiado.

2.2 Tipos de ácidos para la estimulación ácida de yacimientos.

La selección del ácido adecuado para estimular el yacimiento requiere llevar a cabo un análisis detallado de los minerales y fluidos contenidos en la formación a fin de determinar la compatibilidad de estos con el ácido a inyectar.

La corrosión es un factor importante que considerar al momento de seleccionar el ácido ya que puede llegar a costar miles de millones por año. Por lo anterior, es necesario agregar inhibidores a los ácidos, los cuales son sustancias químicas que se absorben a las tuberías formando una película que disminuye la reacción destructiva del ácido con los metales. Los inhibidores no detienen completamente la corrosión, pero son capaces de disminuir hasta el 99% de las pérdidas de metal. Algunos ejemplos de grupos de compuestos de inhibidores comunes son: alcoholes acetilénicos, alqueniifenonas, compuestos de nitrógeno orgánico como aminas, amidas o amonio cuaternario, entre otros. (Jayaraman & Saxena, 1996).

La descripción de los ácidos que se muestran en la Figura 2.3.1, muestran valores de concentración sugeridos de acuerdo al objetivo de la inyección de la solución ácida en determinados tipos de roca, sin embargo, realizar pruebas directas a tapones de roca del yacimiento de interés, proporcionará la información exacta para la selección del ácido y su conveniente concentración (McLeod., 1989).

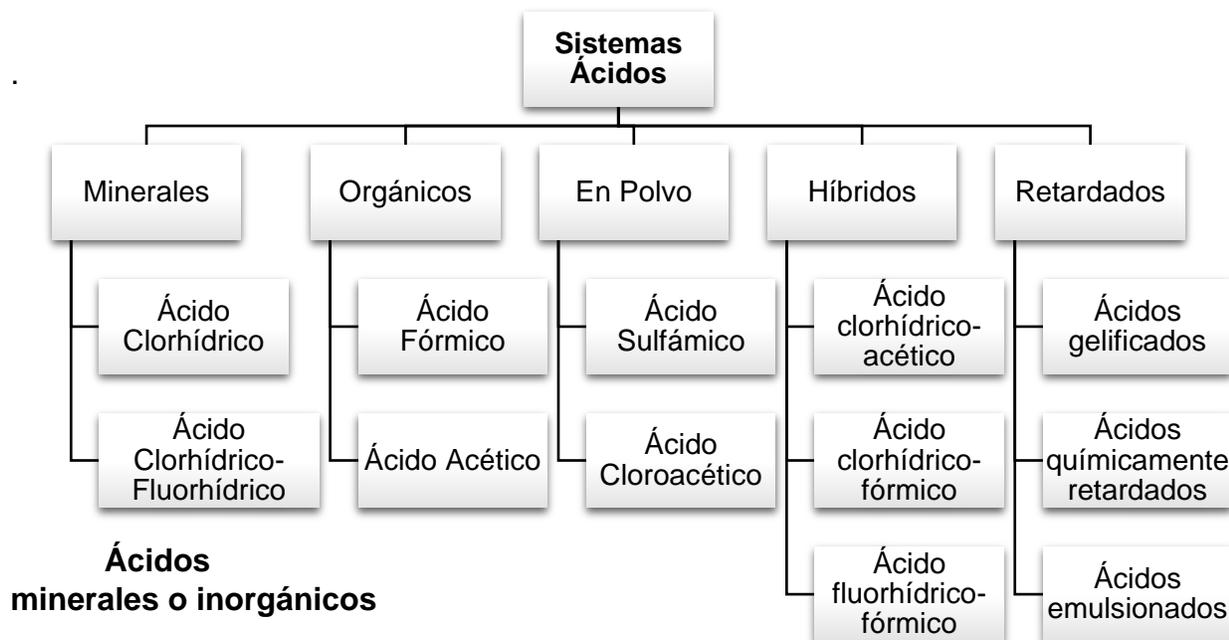


Figura 2.3 Clasificación de sistemas ácidos comunes

Ácido Clorhídrico

Principal ácido utilizado en la industria petrolera para llevar a cabo la estimulación de rocas carbonatadas (caliza y dolomita) debido a su económica relación entre su poder de disolución y costo. Normalmente se utiliza a concentraciones del 15 %w y 28 %w. Para el tratamiento de acidificación de matriz se utiliza al 15 %w, y bajo esta concentración se le conoce como ácido regular. Sin embargo, debido al desarrollo de inhibidores eficientes se ha podido utilizar a concentraciones mayores. Otras concentraciones de ácido clorhídrico (HCl) utilizadas son 5 %w, 7.5 %w y 10 %w, ya que a concentraciones más bajas poseen un poder de disolución adecuado con menor tendencia a formar emulsiones en los pozos. Además, cuando se realiza la acidificación de matriz en areniscas se utiliza el HCl al 5 %w y 7.5 %w de HCl para desplazar el agua de formación frente de la mezcla de ácido fluorhídrico-clorhídrico (HF-HCl) a fin de prevenir la formación de fluorosilicatos de sodio y potasio que pueden tapan la formación.

El principal problema que presenta el ácido clorhídrico es su alta corrosividad en el pozo y en equipos con recubrimientos de aluminio y cromo, ya que a temperaturas por arriba de los 121.11 °C controlar dicha corrosión aumenta el costo del proceso de la estimulación (Milligan, 1994).

La reacción del HCl con rocas carbonatadas es rápida, especialmente a altas temperaturas, por lo cual se vuelve un ácido gastado rápidamente y evita una profunda

penetración a la formación. Esto resulta en el grabado de agujeros de gusano de poca longitud para los tratamientos ácidos. (Buijse, de Boer, Breukel, Klos, & Burgos, 2003)

Ácido Fluorhídrico-Clorhídrico

La mezcla de estos ácidos es la estándar para la estimulación de yacimientos de arena debido a su alto poder de disolución. Se le conoce como ácido para remover el revestimiento del lodo, en inglés como *mud acid* debido a que originalmente se utilizó dicha mezcla para remover el daño provocado por el lodo de perforación (*mud drilling*), (Schlumberger, Oilfield Glossary, 2019). La función del HF es disolver los aluminosilicatos y sílicas, mientras que el HCl permite mantener los productos de reacción solubles en el ácido gastado. (Yang, Nasr-El-Din, & Al-Harbi, 2012)

La mezcla de estos ácidos se utiliza especialmente en areniscas sucias, es decir, que poseen alto contenido de arcillas. Puede obtenerse a partir de la dilución de soluciones concentradas de HF, o bien a partir de la reacción del bifluoruro de amonio con HCl. Comúnmente se utiliza al 15 %w de HCl y suficiente bifluoruro de amonio para crear una disolución al 3 %w de HF. Debido al consumo del HCl en la reacción, la concentración de este ácido finaliza en un valor de 12 %w en solución, y bajo estas concentraciones se conoce como *regular mud acid*. La corrosión característica de la mezcla HF-HCl se compara con la del HCl, por lo cual inhibidores de corrosión similares son requeridos para poder inyectar la mezcla al pozo sin dañar las tuberías y equipos. (Bert B. Williams, 1979)

El HF no debe usarse en formaciones carbonatadas, ya que este reacciona con el carbonato de calcio para formar fluoruro de calcio, el cual es un precipitado insoluble. Por lo anterior, es necesario que se inyecte primero HCl para remover el calcio de las areniscas (Boyun Guo, Xinghui Liu, & Xuehao Tan, Petroleum Production Engineering, Chapter 13: Acidizing, 2017), teniendo cuidado de evitar las arcillas sensibles al HCl, como la illita que puede provocar daño a formación.

El uso de altas concentraciones de HF, particularmente a altas temperaturas, puede causar la desconsolidación de la matriz, lo cual implica el taponamiento de las gargantas de poro al quedar libres los materiales que no son solubles en estos ácidos.

Ácidos orgánicos

La principal ventaja de los ácidos orgánicos es su baja corrosividad, fácil inhibición a altas temperaturas (>149 °C) y baja tendencia a formar emulsiones ácido-aceite en aceites ricos en asfaltenos, es decir, en aceites pesados. Se han utilizado principalmente en operaciones que requieren contacto por tiempos prolongados del ácido con la tubería y equipos con recubrimiento de aluminio y cromo, como sucede durante las operaciones de perforación. Estos ácidos son una buena alternativa cuando se busca una mayor

penetración de los agujeros de gusano ya que se consideran ácidos débiles y su reacción lenta permite un mayor alcance de disolución y eficiente estimulación de la roca.

El dióxido de carbono bajo condiciones de yacimiento normalmente permanece en solución y evita que los ácidos orgánicos reaccionen por completo.

Ácido Acético

El ácido acético fue el primer ácido orgánico en utilizarse a grandes volúmenes para la estimulación de pozos. Este ácido es más costoso que el ácido clorhídrico y el ácido fórmico de acuerdo con su relación de costo y poder de disolución, por lo cual se utiliza en pequeñas cantidades. (Bert B. Williams, 1979)

La concentración común a la cual se utiliza el ácido acético es 10 %w o menor. Por arriba de esta concentración el acetato de calcio que resulta de la reacción con el carbonato de calcio puede precipitar del ácido acético gastado debido a su limitada solubilidad. Cuando el ácido acético se encuentra a una concentración del 10% peso, 65.5 °C y 1000 psi, se consume solo el 50% del total del ácido debido a la presencia del dióxido de carbono que resulta de la reacción con la roca carbonatada (Hendrickson, Thomas, & Economides, 1992). Sin embargo, de acuerdo a estudios más recientes de los autores Mohamed, Rabie y Nasr-El-Din, concluyen que realizando una mezcla del ácido acético con el ácido glucónico, se aumenta la solubilidad del acetato de calcio, lo que permite utilizar al ácido acético a concentraciones de 15 %w sin el riesgo a que precipite acetato de calcio (Mohamed, Rabie, & Nasr-El-Din, 2015).

Ácido fórmico

El ácido fórmico tiene menor peso molecular que el ácido acético, por lo cual es menos costoso en relación con su poder de disolución, sin embargo, es más difícil inhibir la corrosión con este ácido, lo cual eleva el costo de operación. Aunque es más corrosivo que el ácido acético, el ácido fórmico corroe uniformemente y con menos picaduras que el ácido clorhídrico. Es sustancialmente más fuerte que el ácido acético, pero más débil que el ácido clorhídrico.

La concentración normal del ácido fórmico para estimulación ácida está limitada a 9 %w o 10 %w; por arriba de esta concentración el formiato de calcio, como producto de la reacción, puede obstruir las gargantas de poro de la formación debido a su limitada solubilidad.

Cuando el ácido fórmico al 10 %w reacciona con la roca carbonatada a 65.5 °C y 1000 psi, se consume un 92% del total del ácido debido a la formación de dióxido de carbono. Sin embargo, los autores Mohamed, Rabie y Nasr-El-Din mencionan que mezclando el ácido fórmico con el ácido glucónico es posible aumentar la concentración del ácido

fórmico a un 12.5 %w, sin riesgo a que precipite formiato de calcio (Mohamed, Rabie, & Nasr-El-Din, 2015).

Ácidos en Polvo

El uso de estos ácidos está asociado a su portabilidad hacia zonas remotas en forma de polvo. Son polvos blancos cristalinos con alta capacidad para disolverse en agua. Generalmente se mezclan con agua en el pozo, o cerca del pozo. Algunas veces estos ácidos se introducen al pozo en formas convenientes, como en forma de estacas.

Tanto el ácido sulfámico como el cloroacético son más costosos que el ácido clorhídrico considerando un poder de disolución equivalente. Ahorros importantes en costos se obtienen al poder eliminar cargas de transporte y bombeo debido a su estado sólido (Bert B. Williams, 1979).

Ácido sulfámico

El uso del ácido sulfámico en la estimulación ácida resulta problemático a temperaturas por arriba de los 82.2 °C porque el ácido se hidroliza y forma ácido sulfúrico. El ácido sulfúrico generado reacciona con los carbonatos de la roca, lo que provoca la precipitación de sulfato de calcio insoluble (Huner & Pshtivan, 2018).

Ácido cloroacético

El ácido cloroacético es más fuerte y estable que el ácido sulfámico, por lo que es preferido cuando un ácido en polvo es apropiado. (Bert B. Williams, 1979)

Ácidos híbridos

Ácido clorhídrico-acético y Ácido clorhídrico-fórmico

Esta mezcla de ácidos es útil para carbonatos, y se diseñaron para aprovechar la rentabilidad económica que aporta el ácido clorhídrico debido a su poder de disolución, mientras se obtiene el beneficio de la baja corrosividad (especialmente a altas temperaturas) del ácido orgánico. Por lo tanto, su aplicación es casi exclusivamente en yacimientos de alta temperatura donde la inhibición de corrosión afecta en gran medida los costos totales de la estimulación ácida (Bert B. Williams, 1979).

Cuando un ácido orgánico se mezcla con el HCl, no se disocia para generar iones de hidrógeno debido a su baja capacidad de disociación. Por lo tanto, el ácido orgánico se conserva hasta que el HCl se encuentra casi gastado. Mientras que los iones de hidrógeno del HCl se consumen, los grupos carboxílicos comienzan a disociarse, lo cual resulta en una mayor disolución de la roca y mejor penetración del ácido. Sin embargo, es importante tener en cuenta que a condiciones de yacimiento el dióxido de carbono

generado reduce en gran medida la reacción de los ácidos orgánicos, en casos extremos evitan la reacción de estos. Por ejemplo, en una mezcla de 15 %w de HCl y 10%w de ácido acético solo se consume el 24% del total del ácido acético (Chang, Nasr-El-Din, & Lindvig, 2008).

Ácido fluorhídrico-fórmico

Esta mezcla de ácidos es útil para areniscas y algunas veces se utiliza en yacimientos de alta temperatura debido a que es menos corrosivo que la mezcla de HF-HCl (Bert B. Williams, 1979). El ácido fórmico, que es más fuerte que el ácido acético, brinda mejores resultados para prevenir la precipitación de los fluoruros de aluminio. (Yang, Nasr-El-Din, & Al-Harbi, 2012).

Sistemas ácidos retardados

Para aumentar la penetración del ácido en la formación, es necesario disminuir la tasa de reacción agregando componentes extra a los sistemas ácidos. La tasa de reacción del ácido teóricamente se puede retardar gelificando el ácido, humedeciendo la formación con aceite, o a través de emulsiones de ácido con aceite.

Ácidos gelificados

Los ácidos gelificados son utilizados para retardar la tasa de reacción del ácido en tratamientos de fracturamiento ya que el movimiento de las moléculas dentro de la masa de fluido es más lento y con ello penetra y alcanza una longitud mayor de la fractura. El retraso se debe a que el incremento de viscosidad del ácido que reduce la tasa de transferencia de este a la pared de la fractura, ya que disminuye el proceso de difusión. Esto permite reducir las pérdidas de fluido y con ello incrementar la longitud y grosor de la fractura.

Los agentes gelificados incluyen xantana (XP biopolímero), el polímero natural guar, hidroxipropil guar (HPG), hidroxietilcelulosa (HEC), y carboximetil-hidroxipropil celulosa (CMHEC). Los agentes gelificados sintéticos incluyen poliacrilamida (PAM), alcohol polivinílico (PVA), y surfactantes catiónicos. Adicionalmente el carboximetil celulosa se puede entrecruzar para formar sistemas muy viscosos (Hendrickson, Thomas, & Economides, 1992).

El uso de los agentes gelificados (comúnmente agua con polímeros solubles) está limitado a formaciones de baja temperatura ya que la mayoría de los agentes gelificantes disponibles se degradan al disminuir su viscosidad rápidamente en soluciones de ácido a temperaturas por arriba de los 54.4 °C (Bert B. Williams, 1979). El XP y el surfactante catiónico son normalmente estables a 93.3 °C, mientras que PAM se puede utilizar a 148.8 °C

Algunos sistemas ácidos gelificados dependen del valor de pH de la solución. Una vez que el ácido se gasta y el pH de los fluidos es alto, la viscosidad del ácido gelificado incrementa en gran medida y se puede utilizar como un desviador al bloquear temporalmente las zonas de alta permeabilidad y desviar el ácido a zonas deseadas (Boyun Guo, Xinghui Liu, & Xuehao Tan, Petroleum Production Engineering, Chapter 13: Acidizing, 2017).

Los ácidos gelificados no son usualmente utilizados en tratamientos de acidificación de matriz debido que la viscosidad del ácido reduce la inyectividad del ácido y prolonga el tratamiento innecesariamente.

Ácidos químicamente retardados

Estos ácidos son comúnmente preparados agregando un surfactante mojante al aceite para crear una barrera física entre la transferencia del ácido a la superficie de la roca. Para desempeñar su función es necesario que el aditivo se absorba en la superficie de la roca y forme una película. El uso de estos ácidos requiere una inyección continua de aceite durante el tratamiento. Tanto los ácidos orgánicos como el HCl se vuelven ácidos químicamente retardados al mezclarse con surfactante.

A las condiciones de altos gastos de inyección y altas temperaturas de la formación, la adsorción del ácido disminuye y la mayoría de estos ácidos se vuelven ineficientes (Bert B. Williams, 1979).

Ácidos emulsionados

El ácido emulsionado más común contiene de 20% a 30% de hidrocarburo en la fase continua y ácido clorhídrico regular como fase dispersa (Hendrickson, Thomas, & Economides, 1992). La película de aceite en la parte externa de la emulsión y la alta viscosidad de esta, retardan la tasa de transferencia del ácido a la roca y consecuentemente la tasa de reacción, por lo cual se incrementa la profundidad de penetración del ácido (Bert B. Williams, 1979).

Debido a que estas emulsiones son inestables y no se forman espontáneamente, la estabilidad del ácido emulsionado se logra al agregar un emulsionante (surfactante) para reducir la tensión interfacial entre el aceite y el ácido, permitiendo así la mezcla uniforme de ambos fluidos (Al-Mutairi, Nasr-El-Din, & Hill).

Las recomendaciones anteriormente mencionadas para utilizar cada uno de los ácidos, son sugerencias generales basadas en los resultados obtenidos de estimulaciones ácidas en diferentes yacimientos, por lo cual son una guía básica para determinar los ácidos candidatos a inyectar en un yacimiento dado. Sin embargo, para la selección del ácido adecuado es necesario llevar a cabo pruebas de laboratorio que comprueben el desempeño del ácido en un tapón de roca extraído del yacimiento de interés, o bien utilizando tapones de roca análogos a dicho yacimiento. Para comprender los resultados obtenidos en el laboratorio y los esperados en yacimiento, es indispensable conocer a detalle la interacción del ácido con la roca durante la estimulación ácida.

2.3 Interacción ácido – roca carbonatada

Uno de los ácidos evaluados en este trabajo es el HCl, el cual se conoce como un ácido fuerte, debido a su capacidad para disociarse por completo, mientras que el Ácido A posee propiedades de un ácido débil, es decir, que se disocia parcialmente. Por lo tanto, las investigaciones de la literatura subsecuentes se enfocan en estos dos tipos de ácidos para el análisis de la estimulación de matriz sobre tapones de rocas carbonatadas.

Conocer a detalle los elementos que participan en una reacción química, así como los productos obtenidos, permite un mejor entendimiento de la naturaleza de la reacción analizada y con ello una correcta interpretación de los resultados obtenidos.

2.3.1 Equilibrio químico en reacciones ácido-roca carbonatada

Las reacciones químicas que se llevan a cabo entre el HCl con dolomita y el ácido acético que es un ácido débil con esta misma roca, se muestran a continuación de manera estequiométrica, es decir, de acuerdo con la cantidad de moles necesarios de reactivos y la cantidad de moles formados de productos.

- Ácido clorhídrico + dolomita → cloruro de calcio + cloruro de magnesio + dióxido de carbono + agua



- Ácido acético + dolomita \rightleftharpoons acetato de calcio + acetato de magnesio + dióxido de carbono + agua

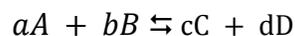


En ambas reacciones se denota un proceso reversible (\rightleftharpoons), es decir, que en un inicio la reacción procede hacia la formación de productos y tan pronto como se forman algunas moléculas de producto, comienza el proceso inverso donde estas moléculas reaccionan para formar moléculas de reactivo. De esta manera se crea un ciclo entre la formación de productos y reactivos, el cual llega a su fin en cuanto la reacción llega al equilibrio químico.

El equilibrio químico se alcanza cuando las velocidades de la reacción directa e inversa se igualan, dicho de otro modo, cuando la actividad química (considerada como la fuerza motriz para provocar el cambio) de los productos de reacción es equivalente a la actividad de los reactantes. En este punto las concentraciones netas de reactivos y productos permanecen constantes (Chang & College, 2002).

Por lo anterior, cuando la reacción de un ácido con la roca carbonatada alcanza el equilibrio, la disolución de la roca se detiene, aunque todavía existan moléculas de ácido presentes. En este punto es cuando el ácido queda completamente gastado, es decir, que ya no es capaz de continuar disolviendo la roca bajo las mismas condiciones. Sin embargo, si las condiciones experimentales cambian, el principio de Le Chatelier establece que se altera el balance y el equilibrio se desplaza hasta alcanzar nuevamente el estado de equilibrio.

Guldberg y Waage propusieron la ley de acción de masas, la cual establece que para una reacción en equilibrio y a una temperatura constante, la relación determinada entre las concentraciones de los productos respecto a la de los reactivos tiene un valor constante K_a , conocido como la constante de equilibrio. A manera de ejemplificar la definición de dicha constante se toma en cuenta la siguiente reacción química:

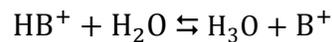


A y B corresponden a los reactivos, mientras que C y D son las especies producto. Por otro lado, a, b, c, y d son los coeficientes estequiométricos de los reactivos y los productos, los cuales indican la cantidad de moles necesarios de cada componente para poder llevar a cabo la reacción química.

La constante de equilibrio para la reacción anterior está definida de la siguiente manera:

$$K_a = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} \quad (1)$$

De manera inversa, cuando el valor de la constante de equilibrio es conocido, se utiliza la ecuación (1) para calcular las concentraciones desconocidas en el equilibrio. A esta constante de equilibrio también se le conoce como constante de acidez ya es un valor cualitativo de la fuerza que posee un ácido y se determina para los ácidos que no se disocian completamente, por ejemplo, teniendo en cuenta la siguiente reacción:



Se considera que la concentración del agua permanece constante durante la reacción, por lo cual el valor de $[H_2O]$ está incluido en el valor de K_a y la constante de equilibrio correspondiente se define como

$$K_a = \frac{[H_3O^+][B]}{[HB^+]} \quad (2)$$

Sabiendo que el hidrógeno de la molécula del ion hidronio es el que participa en la reacción, mientras que el oxígeno es un espectador pasivo, la constante de equilibrio también se define como:

$$K_a = \frac{[H^+][B]}{[HB^+]} \quad (3)$$

De acuerdo con las ecuaciones anteriores, se observa que la constante de equilibrio K_a será más grande cuanto mayor sean las concentraciones de H^+ y B respecto a la concentración de la sustancia ácida sin disociar, HB^+ . El valor de K_a será menor que 1 si HB^+ es una sustancia que se disocia muy poco, como sucede con el ácido acético, ya que su concentración será mayor que el producto de las concentraciones de H^+ y B. Por el contrario, K_a será mayor que 1 si HB^+ se disocia considerablemente, es decir, si la concentración de HB^+ es menor que el producto de las concentraciones de H^+ y B.

$$K_a < 1, \quad \text{si } [HB^+] > [H^+][B], \quad HB^+ \text{ se disocia poco (ácidos débiles)}$$

$K_a > 1$, si $[HB^+] < [H^+][B]$, HB^+ se disocia mucho (ácidos fuertes)

Si HB^+ es una sustancia que se disocia por completo en disolución acuosa, como se considera para el ácido clorhídrico, su concentración se considera igual a cero y la expresión para la constante de equilibrio queda indeterminada (Garritz, Gasque, & Martínez, 2005).

Para las reacciones fuera del equilibrio, se calculan las constantes de reacción Q de la misma manera que la constante de equilibrio, por lo cual Q y K_a son iguales en el equilibrio (Khan Academy, 2019).

La naturaleza de los ácidos fuertes y débiles definen el valor de la constante de equilibrio, pues esta representa la relación de la concentración de los productos de reacción respecto a los reactivos. Dicha constante de equilibrio es un concepto básico para entender el comportamiento de las curvas de pH que describen los ácidos débiles al interactuar con una cantidad determinada de roca y con ello determinar el tiempo en el cual finaliza la reacción.

2.3.2 Velocidad de reacción cualitativa a partir del registro de curvas de pH

Soren Sorensen propuso la definición general de pH como se muestra a continuación:

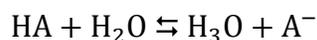
$$\text{pH} = -\log[H^+] \quad (4)$$

Con la ecuación (4) se obtiene un valor correspondiente de pH para una determinada concentración de iones hidronio. Por lo tanto, el registro de la curva de pH en el tiempo describe el consumo de estos iones al interactuar con la roca; de esta manera es posible identificar el tiempo en el cual el ácido queda gastado y el proceso de la disolución de la roca se detiene a través del análisis del comportamiento de la curva de pH.

Para el caso de ácidos fuertes como el HCl, que se disocia al 100% el pH de la disolución depende únicamente de los moles de ácido disuelto, ya que será igual a los moles de los iones hidronio disociados. Por otro lado, para el caso de los ácidos débiles, la concentración de los iones hidronio que registra el pH-metro depende tanto de los moles de ácido disuelto como de su capacidad para disociarse, es decir, del valor del cociente de reacción Q y la constante de equilibrio K_a , ya que la presencia tanto de productos como de reactivos es significativa durante la reacción con la roca.

Los ácidos débiles poseen un efecto amortiguador en el registro de pH debido a su característica de disociarse parcialmente. Para entender el origen del efecto

amortiguador es necesario recordar la definición de ácido y base establecida por Johannes Brønsted; un ácido se define como una sustancia que es capaz de donar protones H^+ , mientras que una base es una sustancia que puede aceptar protones H^+ . Además, Brønsted agregó el concepto de par conjugado ácido-base, dicho par se compone de un ácido en con su base conjugada o como una base con su ácido conjugado. La base conjugada es la especie que resulta cuando el ácido de Brønsted pierde un protón H^+ , mientras que un ácido conjugado resulta de la adición de un protón H^+ a una base de Brønsted. Todo ácido de Brønsted tiene una base conjugada y toda base de Brønsted tiene un ácido conjugado. A manera de ejemplificar el concepto de par conjugado y base conjugada se muestra la siguiente reacción:



Donde se tiene un ácido débil, HA, que al agregarse en agua se disocia en iones hidronio, H_3O , y en la base conjugada, A^- . El par conjugado se formar al estar presente en la reacción HA y A^- simultáneamente, de esta manera se formar una solución amortiguadora, la cual se caracteriza por resistir a los cambios en el pH.

HA hace referencia a un ácido débil, que al disociarse forma su base conjugada A^- , formando así una solución amortiguadora. Las soluciones amortiguadoras, también llamadas, buffer o tampón, se forman al existir los pares conjugados. Las soluciones amortiguadoras se caracterizan por resistir a los cambios en el pH, como sucedería al agregarle un ácido o una base. Por lo anterior, al agregar un ácido o una base a una solución amortiguadora, no se observará un cambio significativo en el pH, sin embargo, existe un límite a partir del cual el pH comienza a cambiar cuando se agrega una cantidad excesiva de ácido o de base respecto a la concentración de los productos y reactivos que permiten amortiguar el cambio en el pH. Para la reacción anterior, la constante de equilibrio quedaría definida de la siguiente forma:

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad (5)$$

Despejando la concentración de iones hidronio de la ecuación (5)

$$[H^+] = \frac{K_a[HA]}{[A^-]} \quad (6)$$

Sustituyendo en la ecuación (6) en la ecuación (4)

$$\text{pH} = -\log \left[\frac{K_a[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} \right] \quad (7)$$

La ecuación (7) define el pH para aquellos ácidos que no se disocian al 100%. Aplicando leyes de logaritmos en esta ecuación:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log[K_a] - \log \left[\frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} \right] \\ \text{pH} &= -\log[K_a] + \log \left[\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \right] \end{aligned} \quad (8)$$

Donde

$$\text{p}K_a = -\log[K_a] \quad (9)$$

El Sustituyendo la ecuación (9) en la ecuación (8), se obtiene:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \left[\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \right] \quad (10)$$

La ecuación (10) es la expresión común para definir el pH de una solución amortiguadora, también conocida como la ecuación de Henderson-Hasselbalch.

Características de las curvas de pH

Las curvas de pH se analizan durante los experimentos de valoración o titulación ácido-base para determinar la concentración desconocida de una solución (analito) a partir del volumen agregado de una muestra de concentración conocida (titulante). Conociendo el volumen del titulante agregado al neutralizarse la reacción, se determina la

concentración del analito. Se utilizan sustancias que cambian de color al llegar a cierto valor de pH en el cual la reacción se neutraliza para identificar el final de la reacción, a dichas sustancias se les conoce como indicadores. (Khan Academy, 2019)

Es importante tomar en cuenta las partes de una curva de pH para identificar el estado en el cual se encuentra la reacción ácido-base. El comportamiento de la curva de pH tiene formas específicas dependiendo del tipo de ácido y base que interactúan en la reacción. Normalmente se lleva a cabo la titulación desde el monitoreo de pH de la base, sin embargo, si la incógnita es la concentración del ácido, se comienza con el monitoreo de pH del ácido.

Partes de la curva de pH

El comportamiento de las curvas de la Figura 2.4 y Figura 2.5, corresponden a la reacción entre un ácido fuerte y una base fuerte:

- *Ácido Clorhídrico + Hidróxido de Sodio → Cloruro de Sodio + Agua*

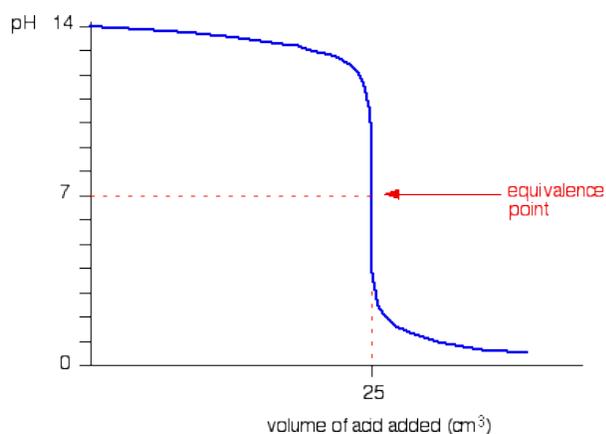
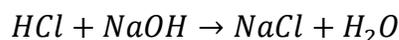


Figura 2.4 Comportamiento de la curva de pH de un ácido fuerte con una base fuerte a partir del registro de pH de la sustancia básica (Clark, 2013)

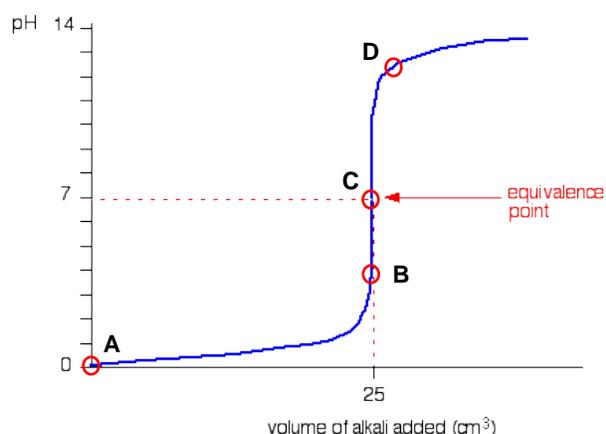
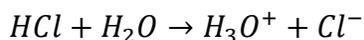


Figura 2.5 Comportamiento de la curva de pH de un ácido fuerte con una base fuerte a partir del registro de pH de la sustancia ácida (Clark, 2013)

Tomando como ejemplo la Figura 2.5, se describe a continuación cada parte de la curva de pH para la reacción ácido-base.

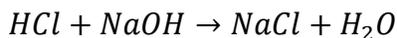
Punto A: La base aún no se agrega, por lo tanto, el punto inicial corresponde al valor de pH del ácido. La reacción que actúa en el punto A es:



Del punto A al punto B: La base se agrega gota a gota y los iones H_3O^+ comienzan a ser consumidos por los iones OH^- . El analito continúa siendo ácido debido a que se tiene un exceso de iones H_3O^+ en relación con la cantidad agregada de iones OH^- .

Punto B: Punto registrado justo antes de llegar al punto de equivalencia.

Punto C: Se alcanza el punto de equivalencia en el valor de pH con mayor pendiente de la curva, o bien, en el punto medio de la zona con mayor pendiente (tendencia vertical). En este momento los moles de la base agregados son iguales a los moles del ácido en el analito, es decir, que para este caso los iones H_3O^+ están completamente neutralizados por los iones OH^- debido a que se trata de un ácido fuerte y una base fuerte (ambos se disocian al 100%). La solución solo tiene sal ($NaCl$) y agua, por lo que el pH es neutro ($pH = 7$). La reacción que ocurre en el punto de equivalencia es la siguiente:



Punto D: Se continúa agregando más base y el pH comienza a volverse básico ya que el HCl se ha neutralizado por completo y ahora existe un exceso de iones OH^- presentes en la disolución (por la disociación de NaOH). La reacción que ocurre en el punto D es:



De manera análoga se analiza la Figura 2.4. Una vez conociendo las partes que conforman las curvas de titulación de pH podemos analizar las curvas de interés para este trabajo, ya que toda curva de pH contará con las mismas partes de la reacción ácido-base.

En el desarrollo de este trabajo es necesario conocer el comportamiento tanto para ácidos fuertes, como para ácidos débiles con bases débiles.

El carbonato de calcio que compone a la dolomita se considera como una sal debido a que se forma a partir de la reacción de un ácido y una base, dicha sal es poco soluble en agua. Cuando el carbonato de calcio se encuentra en solución tiene efecto en el pH por lo cual se conoce como una sal poco soluble con propiedades básicas. En relación con la definición de Bronsted, para el análisis de este trabajo la dolomita se considera como

una base, ya que es capaz de aceptar iones H^+ , con naturaleza débil por su baja capacidad de disolverse en agua.

A continuación, se muestran ejemplos de las curvas de pH que describen la interacción de ácidos fuertes y débiles con bases débiles.

Comportamiento de la curva de pH para un ácido fuerte con una base débil

El comportamiento de las curvas de pH de la Figura 2.6 y Figura 2.7, contemplan la siguiente reacción ácido base

- *Amoniaco + Ácido Clorhídrico* \rightleftharpoons Cloruro de Amonio

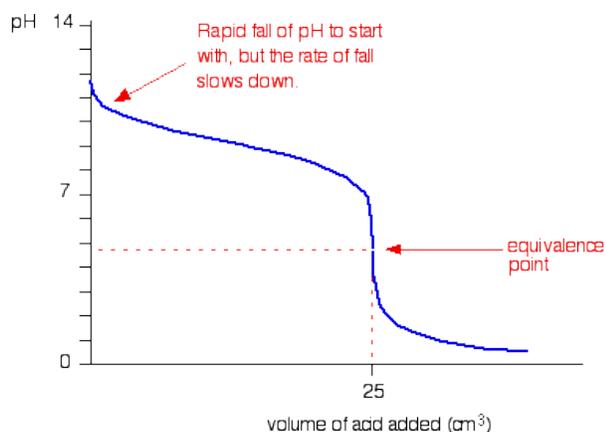


Figura 2.6 Comportamiento de la curva de pH de un ácido fuerte con una base débil a partir del registro de la sustancia básica (Clark, 2013)

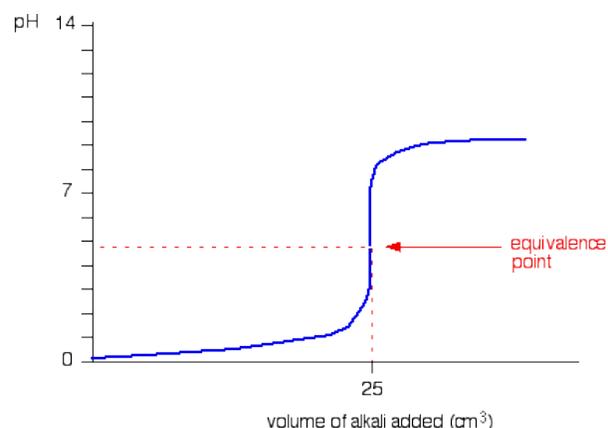


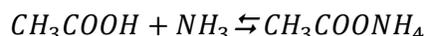
Figura 2.7 Comportamiento de la curva de pH de un ácido fuerte con base débil a partir del registro de pH de la sustancia ácida (Clark, 2013)

En la Figura 2.6 se observa que al principio el pH cae muy rápido, eso sucede al agregar un ácido fuerte, por lo cual el pH-metro registra dicha presencia de iones hidronio con un menor valor de pH. Sin embargo, debido al efecto amortiguador que se forma al tener un exceso de amonio (base débil) y la formación de cloruro de amonio (ácido conjugado) esta caída tiende a suavizarse hasta que cae abruptamente al acercarse al punto de equivalencia. Como se observa tanto en la Figura 2.6 como en la Figura 2.7, el punto de equivalencia se encuentra por debajo del valor de 7, esto se debe a que el cloruro de amonio puro no tiene un valor neutro como sucede con el cloruro de sodio al interactuar con el HCl. Sin embargo, el punto de equivalencia continúa siendo el punto de mayor pendiente de la curva de pH.

Comportamiento de la curva de pH para un ácido débil con una base débil

La Figura 2.8 contempla la siguiente reacción:

- Ácido etanoico + Amoniaco \rightleftharpoons Acetato de Amonio



Debido a que ambas sustancias son igualmente débiles, su punto de equivalencia es aproximadamente en el valor de pH de 7. La curva analizada no posee como tal una tendencia vertical en alguna parte de la gráfica, sino más bien un punto de inflexión. Por lo anterior, este tipo de experimentos presenta dificultades ya que determinar el punto de equivalencia de la curva no es evidente y no es posible obtener suficiente información.

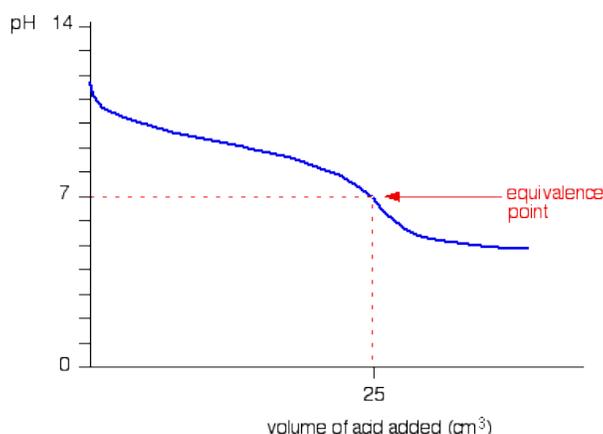


Figura 2.8 Comportamiento de la curva de pH de un ácido débil con una base débil a partir del registro de la sustancia básica (Clark, 2013).

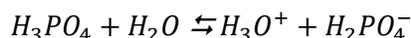
Comportamiento de curvas de pH con ácidos polipróticos

Existen curvas que poseen más de un punto de equivalencia cuando participan ácidos polipróticos en la reacción, estos ácidos son capaces de ceder más de un protón a la base; el ácido sulfúrico H_2SO_4 , es un ácido diprótico y el ácido fosfórico H_3PO_4 , es un ácido triprótico (Gillespie, Humphreys, Baird, & Robinson, 1990). En cuanto estos ácidos

ceden un ion H^+ se convierten en especies químicas diferentes que alcanzan otro punto de equivalencia, es decir, que el número de iones H^+ que cede el ácido será equivalente al número de puntos de equivalencia que posee la curva de pH. A manera de ejemplo, se presentan las tres disociaciones en agua que ocurren con el ácido fosfórico:

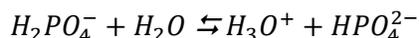
Disociación 1

- Ácido fosfórico + Agua \rightleftharpoons Hidronio + Dihidrogenofosfato



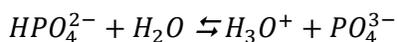
Disociación 2

- Dihidrogenofosfato + Agua \rightleftharpoons Hidronio + Monohidrogenofosfato



Disociación 3

- Ácido fosfórico + Agua \rightleftharpoons Hidronio + Fosfato



En la Figura 2.9 se muestra el comportamiento de la curva de pH para la interacción entre 25 ml de ácido fosfórico con una disolución de hidróxido de potasio preparado a una concentración de 0.1 M. Dicha curva posee tres puntos de equivalencia que corresponden a las tres disociaciones del ácido fosfórico.

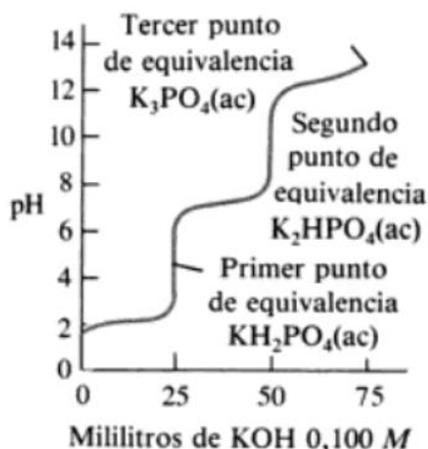


Figura 2.9 Titulación de 25 ml de ácido fosfórico con una disolución 0.1 M de hidróxido de potasio

Una forma sencilla de demostrar cómo dependen del pH las concentraciones de las distintas especies presentes en una disolución de ácido fosfórico es a través del diagrama de distribución de especies que se muestra en la Figura 2.10. En este diagrama se representan las concentraciones de las distintas especies expresadas como una fracción del total, en función del pH de la disolución acuosa. La concentración total del ácido es 0.1 M.

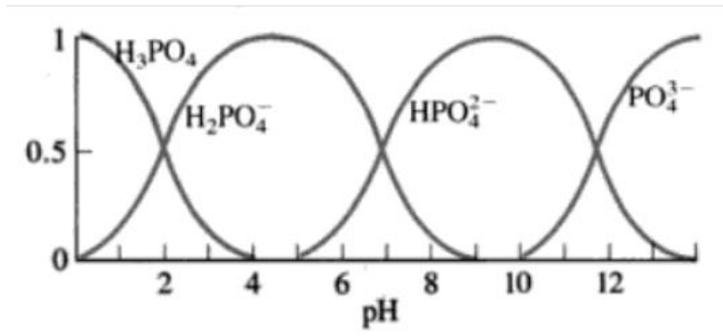


Figura 2.10 Diagrama de distribución para el ácido fosfórico

El análisis de las curvas de pH permite determinar el final de la reacción ácido base, el cual se encuentra en el punto de equivalencia de la curva, ya que en este punto los iones hidronio quedan consumidos por la roca y por lo tanto el ácido ya no es capaz de continuar disolviendo roca. Una vez determinando el tiempo en que ocurrió la reacción es posible determinar de manera cualitativa que ácido reacciona más rápido al interactuar con la roca. La velocidad en que el ácido disuelve a la roca es un factor importante ya que a en reacciones lentas se espera que el ácido logre estimular a la roca a una profundidad mayor, mientras que una reacción rápida disminuye la profundidad de la estimulación, pues el ácido se gasta en un tiempo corto. Por lo anterior resulta importante considerar aquellos factores que afectan la velocidad de reacción.

Factores que afectan la velocidad de reacción

Temperatura

La tasa de reacción del ácido incrementa con la temperatura.

Tabla 2.2 Comparación de tasa de reacción de ácidos modificado de Hendrickson et al. 1992

Ácido	Temperatura (°C)	Tasa de reacción $\left(\frac{g}{m^2 s}\right)$
15 wt% HCl	37.7	4.08
15 wt% HCl	65.5	4.86
15 wt% HCl	148.8	11.59
Emulsión de ácido con aceite en fase continua	65.5	0.08
Emulsión de ácido con ácido en fase continua	65.5	2.63
X-L gelificado 15 %w HCl	37.7	5.60
25 %w ácido acético	18.6	0.56
25 %w ácido acético	148.8	1.08

De acuerdo con estudios realizados por Mumallah en 1991, donde analiza los diferentes factores que afectan la tasa de reacción entre el HCl y un tapón de yeso, concluye que la tasa de reacción aumenta al incrementar la temperatura hasta los 93.3 °C. Por arriba de este último valor la reacción se vuelve independiente de la temperatura (Mumallah, 1991).

Cerca de los 65.5 °C, la tasa de reacción entre el HCl y la caliza es casi el doble que a 26.6 °C. La tasa de reacción del HCl con la caliza es más rápida que con la dolomita hasta aproximadamente los 93.3 °C. A mayores temperaturas la tasa de reacción entre la caliza y la dolomita son igualmente rápidas (Kalfayan, 2008).

Presión

A presiones bajas la velocidad de reacción aumenta, mientras que a presiones altas la velocidad de reacción disminuye.

Cuando un experimento de acidificación se lleva a cabo a 93 °C y la presión del sistema se encuentra en 1000 o 2000 psi, la cantidad de CO_2 generado excede los límites de solubilidad. Por lo tanto, el CO_2 fluye con el ácido gastado como una segunda fase en estado gaseoso y se presentan los siguientes efectos:

- a) La velocidad de flujo de fluidos en el sistema (líquido y gas) es más rápida que la velocidad de flujo inicial, por lo tanto, la velocidad de reacción incrementa.
- b) El CO_2 que se genera en la superficie de la roca en estado gaseoso, tiende a alterar la capa fronteriza del fluido que contiene concentraciones más altas del producto de reacción (cloruro de calcio) que del fluido principal. Como resultado el fluido de la capa fronteriza es forzado a mezclarse más de lo normal con la corriente del fluido principal. Consecuentemente, el ácido de la corriente principal se transporta de manera más eficiente a la superficie de la roca acelerando la tasa de reacción.

Cuando la reacción se lleva a cabo en un sistema con presión de 3000 psi o más, la cantidad de CO_2 es igual o menor que el límite de solubilidad, es decir, que todo el CO_2 generado se mantiene disuelto en el ácido. El término límite de solubilidad se define como la cantidad de CO_2 requerido para formar una solución de ácido gastado saturada de CO_2 . Es necesario tomar en cuenta que el límite de solubilidad del CO_2 decrece conforme la temperatura incrementa a una presión dada.

En la Figura 2.11 se muestra que las velocidades de reacción obtenidas a 4000 y 5000 psi son menores que la velocidad de reacción obtenida a 3000 psi. De acuerdo con los estudios realizados por Mumallah, el patrón del consumo de roca en los experimentos realizados entre 3000-5000 psi refleja un flujo laminar, por otro lado, para los tapones utilizados en los experimentos entre 1000-2000 psi indica un patrón de flujo turbulento, el cual permite la remoción de los productos de la reacción fuera de la superficie de la roca y la entrada de ácido vivo a esta.

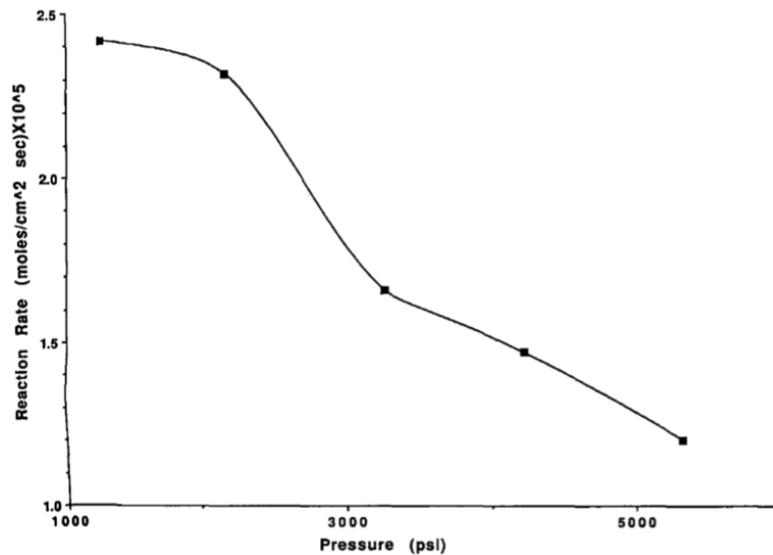


Figura 2.11 Efecto de la presión sobre la tasa de reacción (Mumallah, 1991).

Tipo de ácido

Los ácidos débiles permiten una velocidad de reacción lenta, mientras que los ácidos fuertes provocan una velocidad de reacción rápida.

La fuerza de un ácido está definida por su fuerza de ionización, o el grado en que el ácido se ioniza en iones de hidrógeno (H^+). El ion de hidrógeno es la especie que reacciona con los minerales de carbonato de las rocas carbonatadas

El HCl es más fuerte que el ácido acético, ya que se disocia casi por completo en H^+ y Cl^- en agua. El ácido acético se disocia solo parcialmente en agua, consecuentemente tiene un tiempo de gasto mayor. Por lo tanto, un ácido más fuerte implica una velocidad de reacción mayor.

Concentración de ácido

De acuerdo con Economides et al. la relación de la tasa de reacción respecto a las concentraciones de 1 %w – 20 %w de HCl es prácticamente proporcional. La velocidad de reacción y alcanza un máximo entre las concentraciones de 24 %w – 25 %w, después de estos valores la velocidad de reacción decrece.

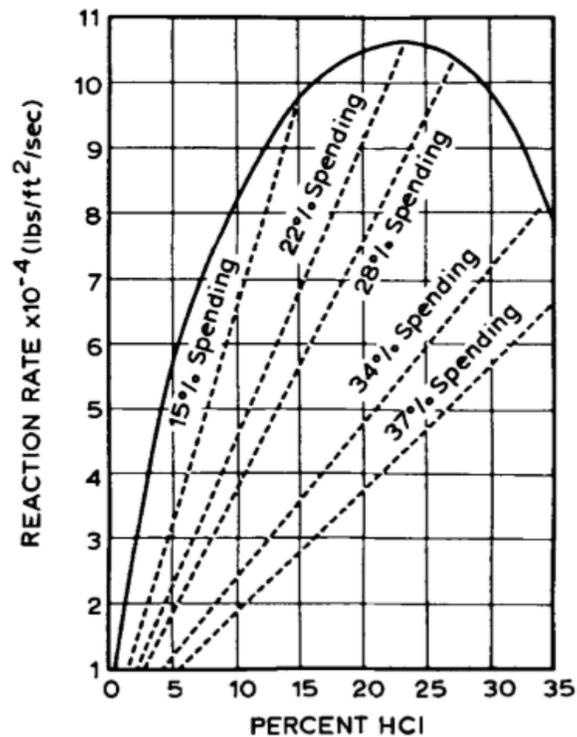


Figura 2.12 Efecto de la concentración de HCl y velocidades de reacción (Economides, Hill, Ehlig-Economides, & Zhu, 2013).

Por otro lado, en el experimento realizado por Mumallah los resultados muestran que, a una temperatura de 93.3 °C, un gasto de 87 cc/min y bajo una presión de 5290 psi, se varió la concentración del HCl (3, 5, 10, 15, 20 y 28%) en agua destilada. La tasa de reacción incrementó proporcionalmente respecto a la concentración del ácido hasta una concentración del 15 %w de HCl. Después de este valor la tasa de reacción disminuyó para las concentraciones de 20 %w y 28 %w.

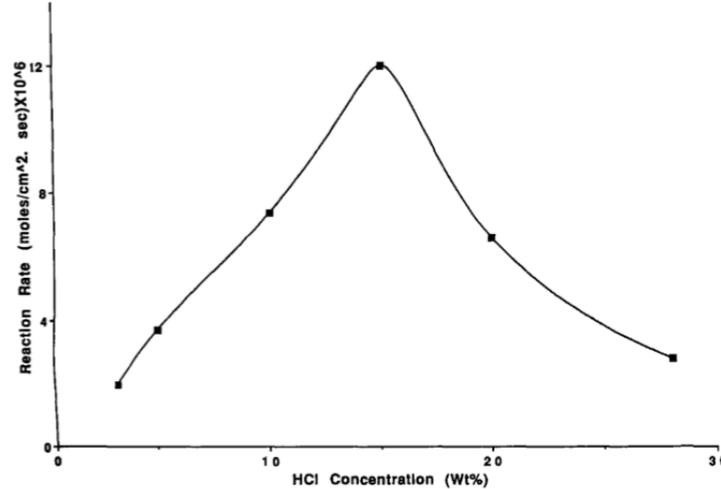


Figura 2.13 Tasa de reacción respecto a la concentración de ácido (Mumallah, 1991).

Ambos autores justifican los resultados por las siguientes causas:

- a) Cuando la molécula del HCl se disocia en iones de hidrógeno y de cloruro, el ion hidrógeno que ataca la superficie de carbonato no se encuentra como un ion libre si no como un ion hidratado (hidronio).

Se requieren varias moléculas de agua para poder hidratar un ion de hidrógeno. Por lo tanto, a altas concentraciones del ácido no todas las moléculas son disociadas. De manera contraria, a bajas concentraciones el ácido tiene mayor probabilidad de poder disociarse por completo, y de esta manera todas las moléculas de ácido están disponibles para reaccionar con la roca carbonatada.

Lo mismo sucede con los iones de calcio que resultan de la reacción, ya que necesitan de varias moléculas de agua para hidratarse y liberarse. Por lo tanto, la eficiencia del transporte del ion de calcio fuera de la superficie de la roca dependerá de la disponibilidad de moléculas de agua. Si la disolución en la superficie de la roca contiene grandes concentraciones de iones que requieren moléculas de agua para hidratar, entonces la tasa de transferencia de masa de los productos de reacción disminuye. Consecuentemente, toda la tasa de reacción disminuye (Mumallah, 1991).

- b) El efecto retardado de los productos de reacción disueltos para el caso del HCl; cloruro de calcio y de magnesio (Hendrickson, Thomas, & Economides, 1992). A concentraciones por arriba de los 20 %w, volúmenes grandes de cloruro de calcio y CO_2 generados en la solución provocan que la tasa de reacción disminuya, ya que retardan la reacción. El ácido acético y el fórmico son ácidos que naturalmente retardan la reacción por sus productos de reacción. Por lo tanto, aumentar la concentración, disminuirá la tasa de reacción (Kalfayan, 2008).

Gasto de inyección

Incrementar la velocidad de flujo del ácido a lo largo de la superficie de una roca carbonatada incrementa la velocidad de reacción (Hendrickson, Thomas, & Economides, 1992) al provocar un mayor transporte del ácido vivo a la superficie de la roca y del ácido gastado fuera de la superficie de la roca. Por lo tanto, a mayores gastos es posible acelerar la velocidad de reacción del ácido y penetrar de manera eficiente en la roca a través de la creación de canales preferenciales de flujo. El gasto de inyección estará limitado por la presión de fractura de la roca.

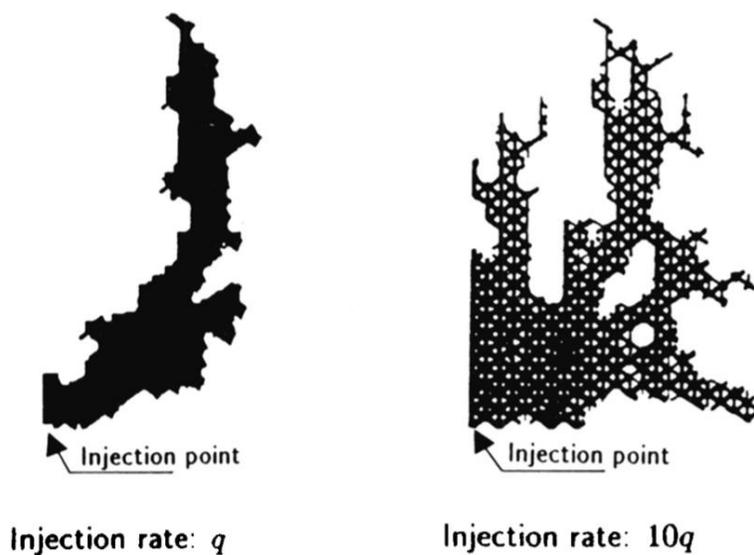


Figura 2.14 Patrones de disolución típicos a diferentes gastos de inyección Hendrickson et al. 1992

Relación área de roca/volumen de ácido

La relación área/volumen representan un área de superficie reactiva en contacto con un volumen dado de ácido. Dicha relación es inversamente proporcional al diámetro de canal de poro o ancho de fractura en las rocas carbonatadas. En la acidificación de matriz la relación de área de superficie respecto al volumen de ácido es muy alta, debido a que el ácido entra en canales de diámetro muy pequeño y fracturas muy estrechas. Por lo tanto, el tiempo de reacción del ácido es muy corto. Por lo anterior resulta complicado que el ácido vivo alcance una penetración profunda en tratamientos de acidificación de matriz a menos que el ácido sea extremadamente retardado (Hendrickson, Thomas, & Economides, 1992).

En yacimientos naturalmente fracturados la relación del área de superficie y el volumen de ácido es mucho menor, lo que posibilita una estimulación profunda. En el

fracturamiento ácido dicha relación es aún menor, por lo que una estimulación profunda en aplicaciones de fracturamiento es posible, especialmente con ácidos retardados (Kalfayan, 2008).

Por lo tanto, una mayor relación del área disponible de roca y volumen de ácido a reaccionar implica una tasa de reacción más rápida.

Composición de la formación

La composición física y química de la formación es muy importante para definir el tiempo en el que el ácido se gasta, y subsecuentemente la distancia de penetración del ácido. El ácido se gasta muy rápido en formaciones con gran contenido de carbonatos (>95 %). El tiempo en que el ácido se gasta puede ser mucho más lento en formaciones con poca reactividad con HCl (contenido de carbonatos de 65% - 85%). La tasa de reacción de la caliza es cerca del doble que la tasa de reacción con la dolomita (a bajas temperaturas). Por lo tanto, la penetración del ácido vivo puede ser profunda en formaciones con baja solubilidad, como dolomitas de baja temperatura (Kalfayan, 2008). Sin embargo, en el trabajo realizado por Taylor, Nasr-El-Din y Mehta se concluye que aunque se tiene un porcentaje alto de carbonatos en la roca, la presencia de arcillas (2 y 3 wt%) como illita y mezcla de illita/esméctica reduce significativamente la velocidad de disolución de la roca al compararlo con una dolomita pura (Taylor, Nasr-EL-Din, & Mehta, 2006).

La litología (carbonatos de grano fino o grano grueso), distribución de tamaño de poro y tamaño de poro, contribuyen comúnmente en grandes diferencias en la respuesta del ácido entre un pozo y otro dentro de un intervalo de producción dado (Hendrickson, Thomas, & Economides, 1992).

3. Desarrollo experimental

El desarrollo experimental se divide en tres experimentos principales; en el Experimento I se determina de manera cualitativa la velocidad de la reacción para comparar el poder de disolución del Ácido A y del HCl de acuerdo con el comportamiento de curvas de pH, por otro lado, en el Experimento II se lleva a cabo la estimulación de matriz de cada ácido en tapones de dolomita, finalmente, en el Experimento III se evalúa el desempeño del ácido que estimuló de manera efectiva la roca en el Experimento II utilizando tapones con propiedades petrofísicas diferentes a las de los tapones estimulados en el experimento anterior.

Los ácidos evaluados, la concentración de las disoluciones, gastos de inyección, volúmenes de fluidos a desplazar, presión y temperatura considerados en el desarrollo experimental del Experimento II se definieron por la USIP.

La lista de muestras, productos químicos, equipo, y metodologías utilizadas se muestran a continuación:

Tabla 3.1 Lista de muestras

ID USIP	Muestra	Tipo
M444	Tapón de dolomita 1	Roca
M445	Tapón de dolomita 2	Roca
M450	Tapón de dolomita 3	Roca
M174k	Agua de mar sintética	Agua
M768	Agua de formación	Agua

Tabla 3.2 Lista de productos químicos

ID USIP	Producto	Pureza (%)	Fabricante
Q215	Ácido Clorhídrico	36.5 - 38	Reactivos Química Meyer
M768	Ácido A/Geo Flow	100	Geo Estratos

Tabla 3.3 Lista de equipos

Equipo	Marca
Tamizadora	Orto Alresa
Viscosímetro	Anthon Paar
Multiparamétrico	WTW
Electrodo de pH	WTW
Parilla de agitación	Thermo Fisher Scientific
Permeámetro	USIP
Balanza analítica	OHAUS

Tabla 3.4 Lista de metodologías y normas en que se basan

Metodología USIP	Descripción	Observación	Norma
ME30	Determinación de la porosidad de una muestra de roca	Desarrollado por la USIP	-
ME31	Determinación de la permeabilidad absoluta de una muestra de roca	Desarrollado por la USIP	-
ME36	Determinación de densidad, viscosidad y °API	Desarrollado por la USIP	ASTM D7042 2011

3.1 Experimento I: Determinación cualitativa de la velocidad de reacción

Con el objetivo de obtener información para comparar el poder de disolución (fuerte o débil) que posee tanto el Ácido A como el HCl se determina de manera cualitativa la velocidad de reacción de cada ácido con dolomita estándar pulverizada a partir del análisis del comportamiento de las curvas de pH que describen sus correspondientes reacciones.

En el Experimento I se lleva a cabo el registro de 4 curvas de pH en las cuales se varía el tipo de ácido para comparar el efecto de cada ácido con la roca, y la cantidad de roca agregada a fin de verificar el comportamiento de las curvas de pH para un mismo tipo de ácido.

3.1.1 Descripción del sistema experimental

Las características de la roca y de las disoluciones ácidas a preparar se muestran en las Tablas presentadas a continuación

Tabla 3.5 Características de la roca para los Experimentos I

Roca	Origen	# Malla	Tamaño de partícula (µm)
Dolomita	Formación Niagara	270-400	38-53

Tabla 3.6 Características de disoluciones ácidas y cantidad de roca a agregar para el Experimento I

Ácido	Concentración de ácido (%w)	Fluido de disolución	Volumen de disolución (ml)	Cantidad de roca a agregar (g)
Ácido A	1	Agua de mar	100	10
Ácido A	1	Agua de mar	100	20
Ácido Clorhídrico	-	Agua de mar	100	10
Ácido Clorhídrico	-	Agua de mar	100	20

En la Figura 3.1 se muestra el arreglo experimental para llevar a cabo el Experimento I.

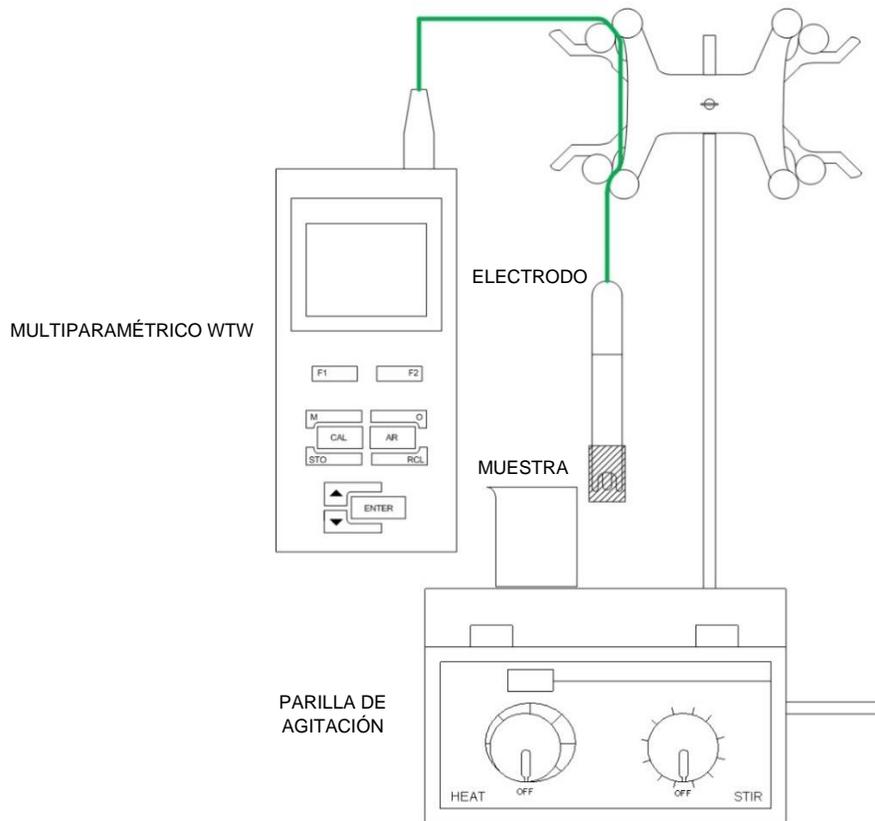


Figura 3.1 Arreglo experimental utilizado para el Experimento I

3.1.2 Procedimiento

.

Etapa I: Acondicionamiento de roca

1. Tamizar la roca.

Pulverizado de la roca con mortero y posterior tamizado utilizando el arreglo de las mallas 230, 270 y 400.

Se recolecta la roca cuyo tamaño de partícula se encuentra entre $53\ \mu\text{m}$ y $38\ \mu\text{m}$, la cual se encuentra retenida entre las mallas 270 y 400. Se continúa pulverizando la roca

retenida entre las mallas 230 y 270 hasta que toda la roca alcance el tamaño de partícula requerido.

Un tamaño pequeño de partícula permite mantener la roca suspendida con agitación, lo cual favorece la interacción homogénea entre la roca y la disolución de ácido, permitiendo así el cambio instantáneo del pH en cuanto la roca se agrega a la disolución.

2. Pesar la roca.

Pesado de la roca para cada experimento utilizando una balanza analítica.

Etapa II: Preparación de disoluciones ácidas

3. Determinar la densidad de agua de mar.

Medición de densidad de agua de mar a las condiciones de presión y temperatura de laboratorio utilizando el viscosímetro

4. Preparar disoluciones de ácido al 1 %w.

Los gramos de ácidos necesarios para preparar las disoluciones al 1 %w se calcularon utilizando la siguiente ecuación:

$$\% w = \frac{g \text{ de ácido}}{g \text{ de disolución}} \times \% \text{ Pureza} \quad (11)$$

Despejando

$$g \text{ de ácido} = \frac{\% w \times g \text{ disolución}}{\% \text{ Pureza}} \quad (12)$$

Los gramos de disolución se obtienen a través de la definición de densidad; considerando que el volumen a preparar son 100 ml y que la densidad de la disolución es igual al valor de la densidad del agua de mar que se obtuvo en el Paso 1, ya que el agua de mar se encuentra en mayor proporción que el ácido en la disolución.

5. Determinar el pH de las disoluciones ácidas.

Medición de pH de las disoluciones preparadas a la concentración de 1%w utilizando el Multiparamétrico

6. Preparar disoluciones ácidas de HCl con grado de acidez equivalente a la disolución de Ácido A al 1%w.

Las disoluciones utilizadas para las estimulaciones ácidas del Experimento II se preparan al 1 %w, sin embargo, para comparar la velocidad de las reacciones químicas es necesario que ambas disoluciones ácidas posean la misma cantidad de reactivo limitante (iones hidronio), de esta manera el registro de pH de las disoluciones parte del mismo valor, ya que ambas inician con el mismo grado de acidez.

Se decidió mantener la concentración de 1 %w para el Ácido A, ya que es el ácido cuya composición química se desconoce, por lo cual variar su concentración podría complicar aún más su análisis al relacionar los resultados obtenidos en estos experimentos con los de los Experimentos B. Por lo tanto, la concentración del HCl se ajusta al valor de pH correspondiente del Ácido A al 1 %w como se muestra a continuación:

Se utiliza la ecuación (13) para hallar la concentración molar de HCl a la cual se alcanza el pH de la disolución de Ácido A al 1 %w que se obtuvo en el Paso 3:

$$[H^+] = 10^{-pH} \quad (13)$$

Posteriormente, se determinan los gramos de HCl para obtener la concentración molar calculada tomando en cuenta su peso molecular (36.46 g/mol) y pureza.

A manera de comparar la diferencia en la concentración peso entre las disoluciones ácidas con el mismo valor de pH se obtiene la concentración peso de la disolución de HCl utilizando la ecuación (11).

7. Verificar los valores de pH de las disoluciones ácidas

Medición de pH de las disoluciones de HCl preparadas en el Paso 6 utilizando el multiparamétrico. Dicho valor debe ser similar al pH de las disoluciones de Ácido A preparadas a la concentración de 1%w. Con lo anterior se verifica que ambas disoluciones poseen la misma cantidad de reactivo limitante.

Etapla III: Registro del comportamiento de curvas de pH

8. Verificar que el electro de pH se encuentre calibrado.

9. Iniciar registro de pH.

El Experimento I se lleva a cabo a las condiciones estándar del laboratorio que se muestra en la Tabla 3.7. La agitación se estableció a 700 rpm ya que a este valor las partículas de roca se mantenían suspendidas y en constante contacto con la disolución ácida.

Tabla 3.7 Condiciones experimentales del Experimento I

Presión (PSI)	Temperatura (°C)	Agitación (rpm)
11.29	22.5	700

Se deja estabilizar la lectura de pH antes de agregar la roca pulverizada.

10. Agregar la roca de manera instantánea.

11. Finalizar registro de pH.

El registro de datos se detiene cuando la pendiente de curva de pH tiende a cero

Etapla IV: Determinación cualitativa de la velocidad de reacción

12. Determinar el final de la reacción.

Se analiza y compara cada una de las curvas de pH a fin de hallar una restricción aplicable a todos los experimentos para identificar un punto aproximado en el cual finaliza la reacción.

3.2 Experimento II: Estimulación ácida en tapones de dolomita

En el siguiente experimento se lleva a cabo la estimulación de matriz de dos tapones de dolomita estándar; en el primer tampón se desplaza la disolución de Ácido A, mientras que en el segundo se desplaza la disolución de HCl. El objetivo de este experimento es seleccionar aquel ácido cuyas propiedades de disolución permitan aumentar la permeabilidad de los tapones de dolomita de manera efectiva.

3.2.1 Descripción del sistema experimental

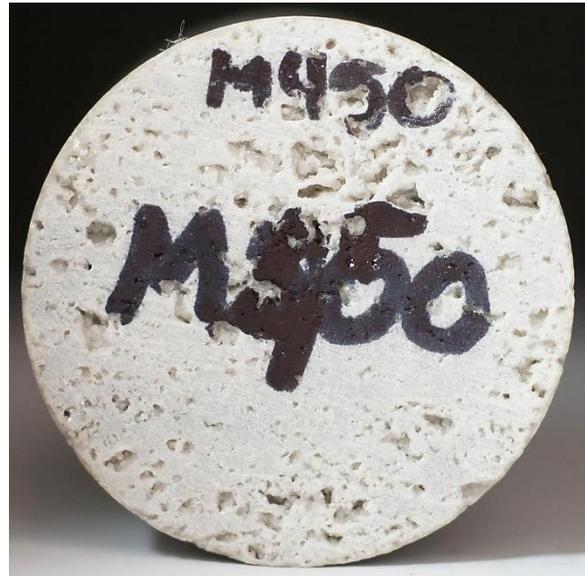
Las características de los tapones de dolomita evaluados y las disoluciones de ácido a desplazar se muestran en la Tabla 3.8 y Tabla 3.9 respectivamente.

Tabla 3.8 Características de tapones de dolomita para el Experimento II

Roca	Origen	Diámetro (pg)	Longitud (cm)	Volumen total (cm³)
Dolomita	Formación Niagara	1.5	7	79.8



Tapón 1 para desplazamiento de Ácido A



Tapón 2 para desplazamiento de HCl

Figura 3.2 Tapones utilizados en el Experimento II

Tabla 3.9 Características de disoluciones ácidas para el Experimento II

Ácido	Concentración de ácido (%w)	Fluido de disolución	Volumen de disolución (ml)
Ácido A	1	Agua de mar	1000
Ácido clorhídrico	1	Agua de mar	1000

En la Figura 3.3 Figura 3.3 Diagrama de flujo del permeámetro. se muestra el arreglo experimental para llevar a cabo el Experimento II.

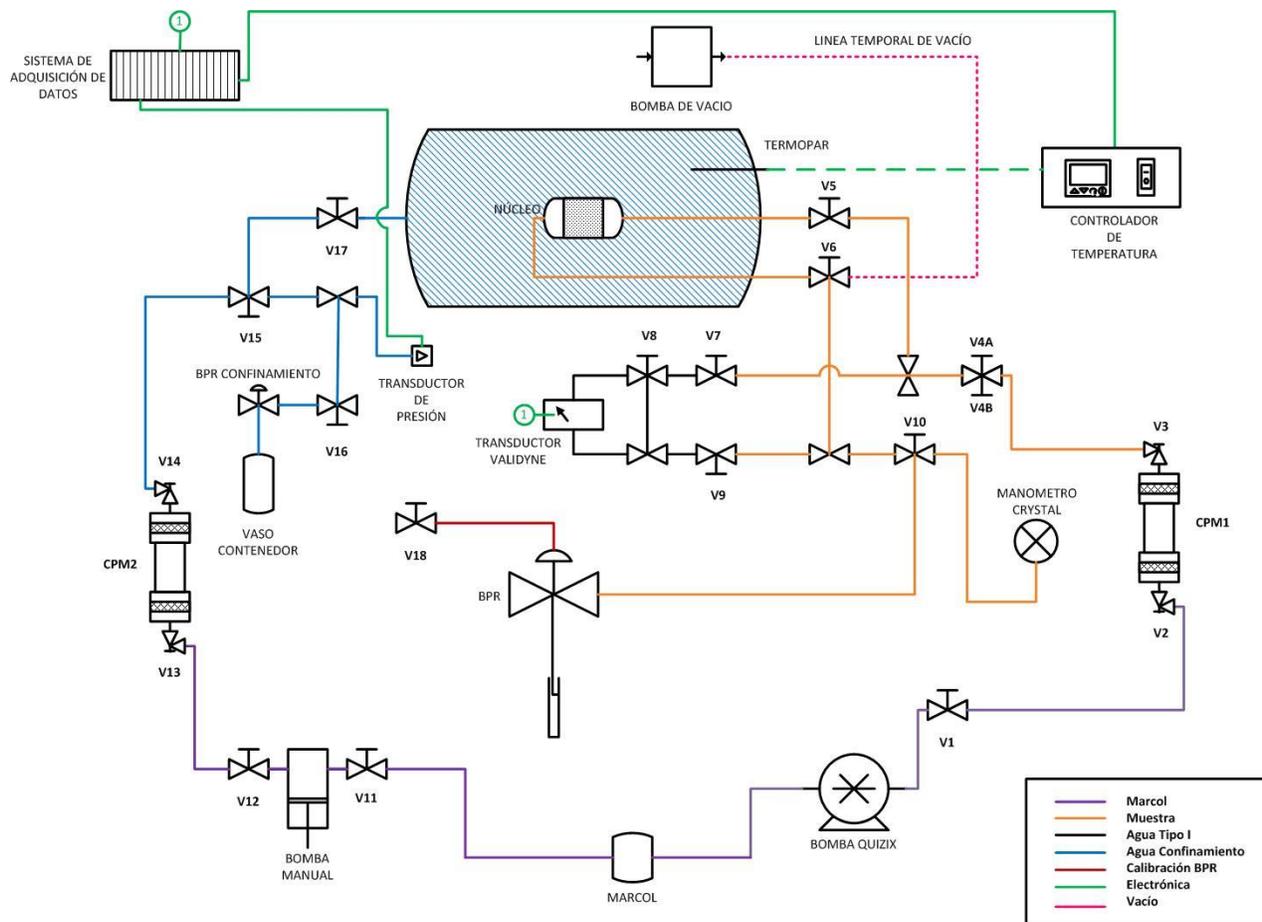


Figura 3.3 Diagrama de flujo del permeámetro.

3.2.2 Procedimiento

Etapa I: Preparación de disoluciones ácidas

1. Preparación de disoluciones de ácido

El cálculo de los gramos necesarios de cada ácido para preparar las disoluciones se lleva a cabo como en el Paso 4 del procedimiento del Experimento I, utilizando la ecuación (12).

2. Determinar la viscosidad de los fluidos desplazados a temperatura de yacimiento.

Medición de viscosidad a temperatura de yacimiento de las disoluciones ácidas, agua de formación y agua de mar utilizando el viscosímetro.

Etapa II: Caracterización de tapón

3. Pesar el tapón.

Pesado de los tapones de roca con una balanza analítica después de secarlos en el horno de vacío a 60 °C y 60 bares, hasta obtener un peso constante del tapón de roca.

4. Determinar la porosidad con agua de formación

Medición de la porosidad utilizando el permeámetro. La porosidad se obtiene utilizando la ecuación (14). El volumen de líquido que satura al tapón de roca es equivalente a su volumen poroso interconectado.

$$\phi_e = \frac{\text{Vol. poroso interconectado}}{\text{Vol. total de la roca}} \times 100 \quad (14)$$

5. Añejar el tapón de roca durante tres días en agua de formación a 45°C y 1000 psi.

Las condiciones experimentales se muestran en la Tabla 3.10

Tabla 3.10 Condiciones experimentales para los Experimentos I

Presión interna (psi)	Presión de confinamiento (psi)	Temperatura (°C)	Transductor de presión (PSI)	Tipo de tubing de entrada y salida
1000	1500	45	125	Hastelloy

El tubing tipo Hastelloy está fabricado de una aleación de níquel-cromo-molibdeno-tungsteno, resistente a la corrosión y picadura de ácidos altamente corrosivos como el ácido clorhídrico. Soporta hasta una temperatura de 676 °C.

- Desplazar 1 litro de agua de mar a 10 ml/h y determinar la permeabilidad absoluta del tapón de roca.

La permeabilidad del tapón de roca se obtiene a través de la ecuación de Darcy que se muestra en la ecuación (15):

$$k = \frac{q\mu L}{A\Delta P} * 1000 \quad (15)$$

Donde

$k =$ Permeabilidad [mD]

$q =$ Gasto de inyección $\left[\frac{cm^3}{s}\right]$

$\mu =$ Viscosidad del fluido desplazado [cP]

$L =$ Longitud del tapón [cm]

$A =$ Área del tapón [cm²]

$\Delta P =$ Diferencia de presión entre la presión de entrada y salida del tapón [atm]

Etapa III: Desplazamiento de disolución ácida

7. Desplazar un volumen de 1 litro de ácido a 10 ml/h.

Desplazamiento de ácido y registro de la permeabilidad absoluta del tapón de roca durante la estimulación ácida de matriz.

8. Secar el tapón de roca.

Secado de tapón de roca utilizando un horno de vacío a 60°C y 60 bares hasta un obtener un peso constante del tapón de roca, lo cual asegura que el tapón se encuentra libre de humedad.

9. Pesar el tapón de roca

Pesado del tapón totalmente seco utilizando una balanza analítica.

10. Determinar porosidad final.

La porosidad final no es posible determinarla de acuerdo con la metodología ME30 de la USIP, ya que después del Paso 4 la roca es mojada con líquido. Aunque el tapón de roca puede secarse en el horno de vacío y eliminar la saturación de agua irreductible, el proceso de secado no evita que los residuos de sales disueltas de la disolución de ácido queden atrapados en las gargantas de poro, lo cual puede modificar la porosidad real obtenida después de la estimulación ácida. Por lo anterior, la porosidad final se calculó de una manera aproximada como sigue:

Utilizando la masa inicial y el volumen inicial se obtuvo una densidad calculada del tapón de roca utilizando la definición de densidad:

$$\rho_{calc} = \frac{m_1}{V_1} \quad (16)$$

Donde

$m_1 =$ Masa inicial [g]

$V_1 =$ Volumen inicial [cm^3]

$\rho_{calc} =$ Densidad calculada [$\frac{g}{cm^3}$]

Una vez determinada la masa final del tapón después de la estimulación y secado en el horno de vacío, se obtiene la diferencia de las masas. Dicha diferencia es equivalente a la masa disuelta por el ácido, por lo que su volumen es un volumen poroso adicional al volumen poroso inicial.

$$\Delta m = m_1 - m_2 \quad (17)$$

Donde

$\Delta m =$ Masa disuelta [g]

$m_2 =$ Masa final [g]

Tomando en cuenta la densidad obtenida en la ecuación (16), el volumen que ocupa la masa disuelta queda definida por la siguiente ecuación:

$$V_{\Delta m} = \frac{\Delta m}{\rho_{calc}} = V_{\phi_2} \quad (18)$$

Donde

$V_{\Delta m} =$ Volumen de masa disuelta [cm^3]

$V_{\phi_2} =$ Volumen poroso adicional

Entonces

$$V_f = V_{\phi_1} + V_{\phi_2} \quad (19)$$

Donde

$V_{\phi_f} =$ Volumen poroso final [cm^3]

$V_{\phi_1} =$ Volumen poroso inicial [cm^3]

La porosidad final se calcula utilizando la ecuación (14)

11. Comparar y analizar los resultados obtenidos después de la estimulación de matriz con disolución de Ácido A y HCl.

Se lleva a cabo la comparación de porcentaje de roca disuelta, permeabilidad y porosidad incrementada y las condiciones físicas del tapón de roca.

12. Selección de ácido

Se selecciona aquel ácido que estimule de manera óptima el tapón de dolomita.

3.3 Experimento III: Evaluación del ácido seleccionado para la estimulación eficiente de matriz

En el siguiente experimento se realiza la estimulación de matriz de dos tapones con propiedades petrofísicas diferentes a las de los tapones estimulados en el experimento anterior, a fin de evaluar el desempeño del ácido anteriormente seleccionado como el óptimo para realizar una estimulación de matriz. Las características de los tapones utilizados se muestran en la Tabla 3.11

Tabla 3.11 Características de tapones utilizados en el Experimento III

No.	Roca	Origen	Diámetro (pg)	Longitud (cm)	Volumen total (cm³)
1	Dolomita	Formación Niagara	1.5	7	79.8
2	Carbonatada con terrígenos	Formación KTI	1.5	7.026	80.1



Tapón 1: Dolomita estándar

Tapón 2: Formación KTI

Figura 3.4 Tapones utilizados para el Experimento III

Las disoluciones del ácido seleccionado poseen las mismas características del fluido de disolución, concentración peso del ácido y volumen de disolución utilizados en el Experimento II.

El procedimiento para llevar a cabo este experimento es equivalente al utilizado para el Experimento II, con excepción del Paso 12 y 13 ya que sólo se evalúa un mismo tipo de ácido

4. Resultados

4.1 Experimento I: Determinación cualitativa de la velocidad de reacción

Etapa II: Preparación de disoluciones ácidas

Los resultados obtenidos de la densidad de agua de mar, los gramos de disolución utilizados en la ecuación (14) para calcular la cantidad de ácido necesario para la preparación de las disoluciones ácidas al 1 %w de ácido se muestran en la Tabla 4.1

Tabla 4.1 Datos para la preparación de disoluciones ácidas al 1 %w de ácido

Densidad de agua de mar ($\frac{g}{cm^3}$)	Cantidad de disolución (g)	Cantidad de HCl en disolución al 1 %w (g)	Cantidad de Ácido A en disolución al 1 %w (g)
1.02	102	2.7567	1.02

El pH de las disoluciones preparadas al 1 %w se muestran en la Tabla 4.2

Tabla 4.2 pH de disoluciones preparadas al 1 %w de ácido

Ácido presente en disolución	pH
Ácido A	2
HCl	0.07

Debido a que la disolución de HCl es más ácida que la disolución de Ácido A, se disminuyó la concentración de HCl para que ambas disoluciones contaran con el mismo grado de acidez. Las características de dicha disolución de HCl se muestran en la Tabla 4.3

Tabla 4.3 Características de la disolución de HCl con pH similar a la disolución de Ácido A al 1 %w

pH	Cantidad de HCl en disolución	Concentración (%w)
1.98	0.0986	0.036

El cálculo de los gramos necesarios de HCl para obtener el pH de la disolución de Ácido A al 1 %w es el siguiente:

$$[H^+] = 10^{-2} = 0.01 M$$

$$[H^+] = 0.01 \frac{mol}{L}$$

$$0.01 \frac{mol}{L} \times \frac{36.46 g de HCl}{1 mol} = \frac{0.3646 g de HCl}{1 L}$$

$$\frac{0.3646 g de HCl}{1 L} \times \frac{0.100 L}{100 ml} = \frac{0.0365 g de HCl}{100 ml}$$

De acuerdo con el resultado obtenido, se deben agregar 0.0365 g de Ácido Clorhídrico por cada disolución de HCl preparada. Sin embargo, dicho cálculo contempla la pureza del HCl al 100%, por lo tanto, se ajusta dicho valor a la pureza del 37% utilizando una regla de tres inversa.

$$\frac{0.0365 g de HCl}{100 ml} \times \frac{100\%}{37\%} = \frac{0.0986 g de HCl}{100 ml}$$

A manera de comparar la concentración final de ambos ácidos para llevar a cabo el Experimento I, se calculó la concentración peso de las disoluciones de HCl de la siguiente manera:

$$\%w = \frac{0.0986 g de HCl}{102 g de disolución} \times 37\% = 0.0359 \%w$$

Tabla 4.4 Características de las disoluciones ácidas preparadas para el Experimento I

Disolución	Ácido	Cantidad de ácido en disolución (g)	pH	Concentración (%w)
1	Ácido A	1.02	2	1
2	Ácido A	1.02	2	1
3	HCl	0.0986	1.98	0.036
4	HCl	0.0986	1.98	0.036

Etapa III: Registro del comportamiento de las curvas de pH

Se muestra el comportamiento de las curvas de pH que contempla el Experimento I. Cabe mencionar que dichas curvas no se obtuvieron a partir de un experimento convencional de titulación, ya que la roca se agregó en un solo instante, tal cual se especificó en la descripción del procedimiento, por lo cual las Figuras que se presentan a continuación muestran el comportamiento del pH respecto al tiempo y no respecto al volumen de roca agregado.

El valor de pH al tiempo 0 corresponde únicamente al pH de las disoluciones ácidas, posterior al tiempo 0 se observa el comportamiento del pH una vez que toda la roca se agrega a la disolución ácida.

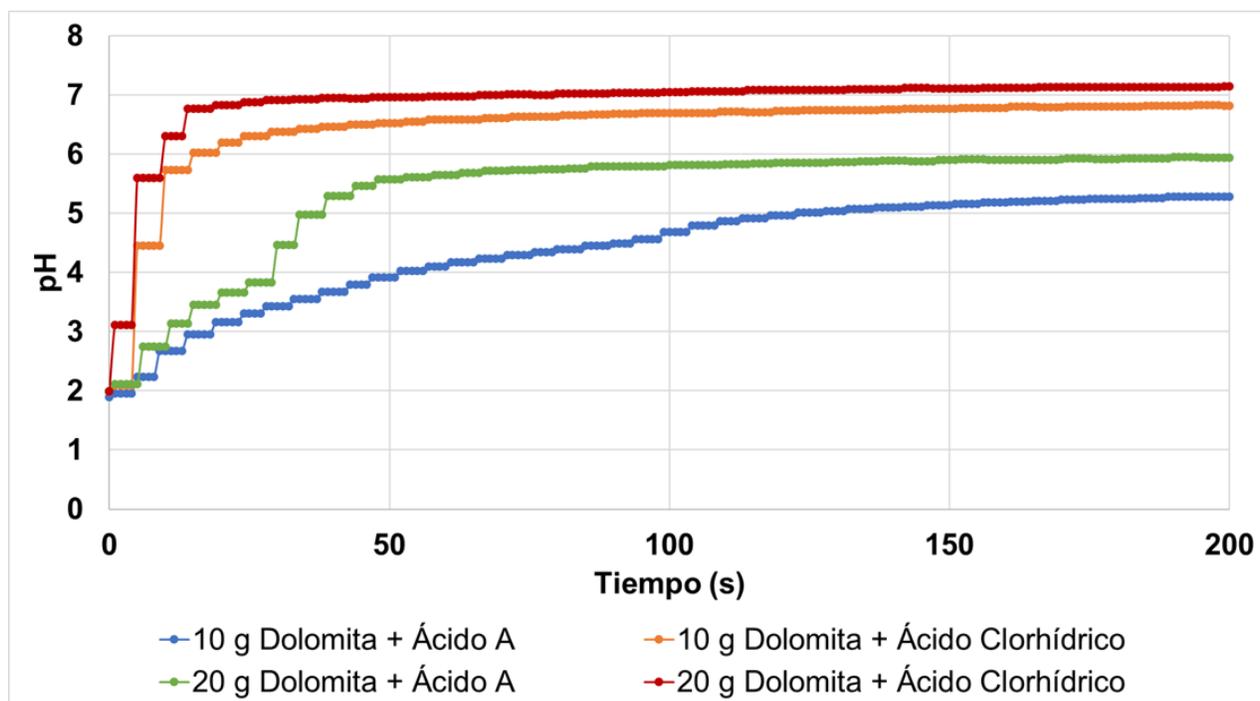


Figura 4.1 Comportamiento de las curvas de pH en función del tiempo de cada una de las reacciones evaluadas en el Experimento I

Etapa III: Interpretación de datos

La resolución del multiparamétrico es de 1 segundo, pero cada cambio de pH no ocurre cada segundo, por lo cual se llevó a cabo un filtrado de datos para identificar claramente la tendencia de las curvas de pH. En las Figuras mostradas a continuación, la tendencia en color negro muestra el promedio de los datos registrados de pH

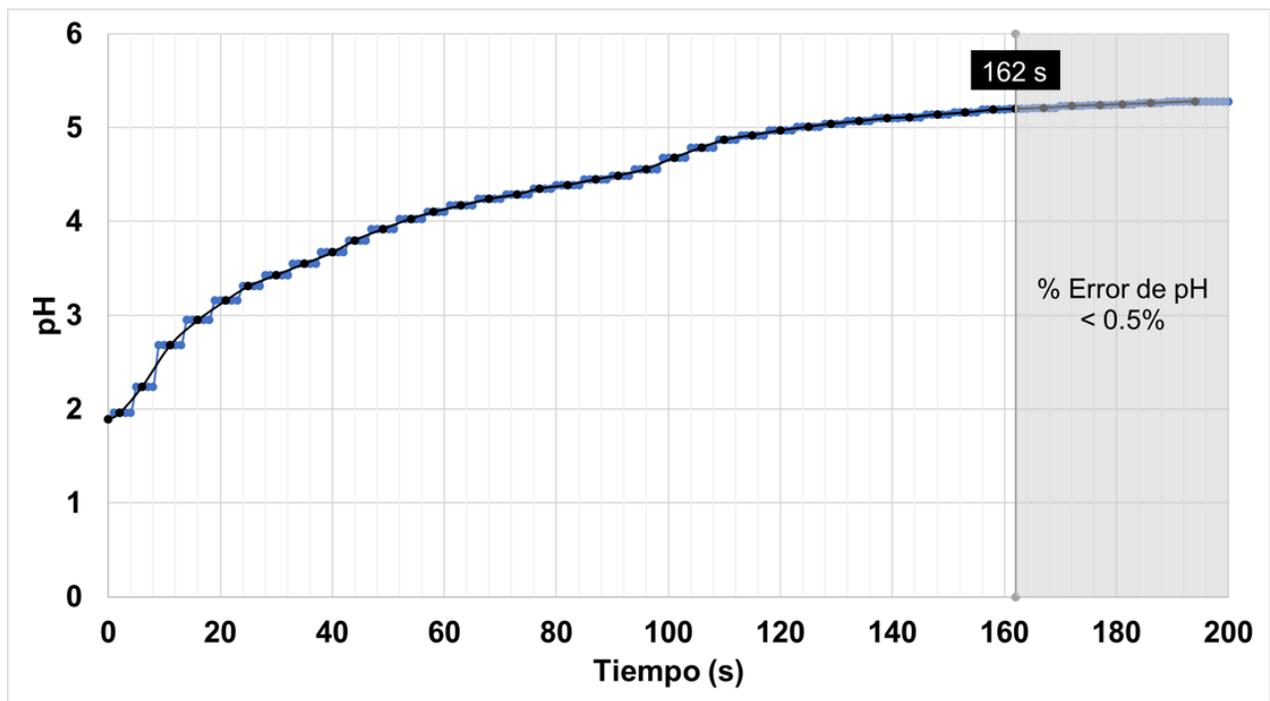


Figura 4.2 Comportamiento de la curva de pH definido por la reacción de 10g de Dolomita con Ácido A al 1 %w en función del tiempo

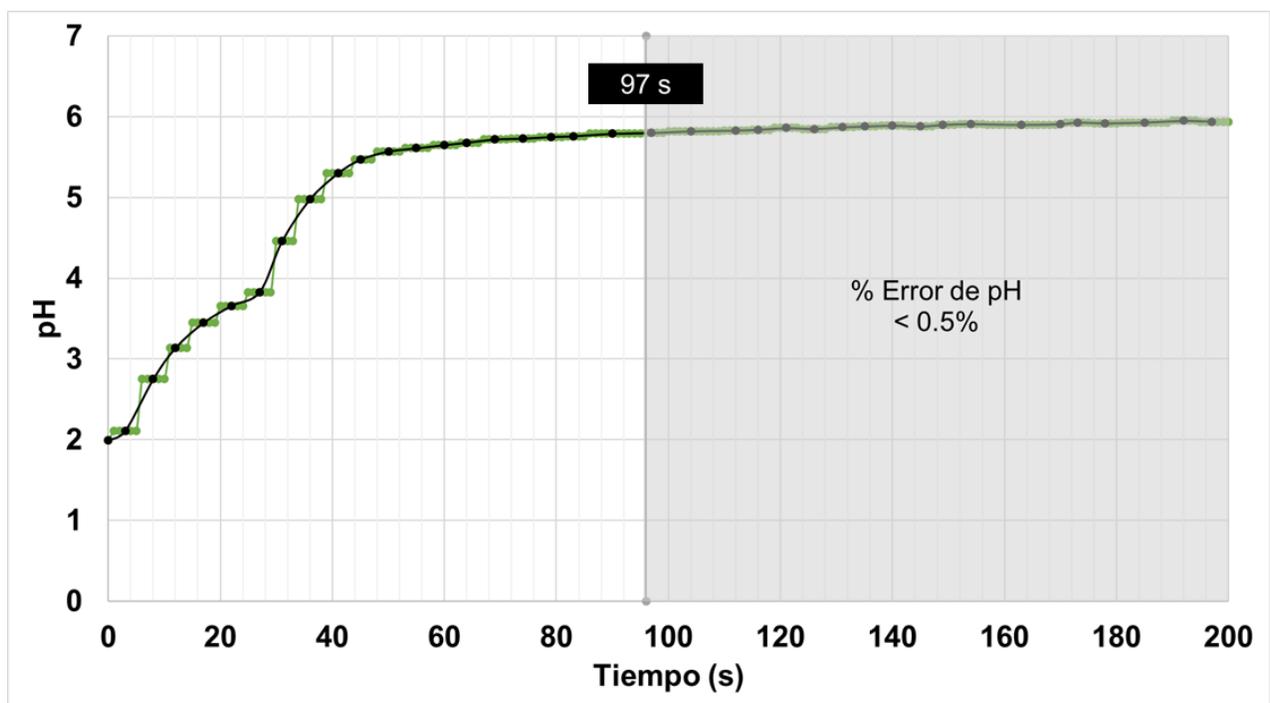


Figura 4.3 Comportamiento de la curva de pH definido por la reacción de 20 g de Dolomita con Ácido A al 1 %w en función del tiempo

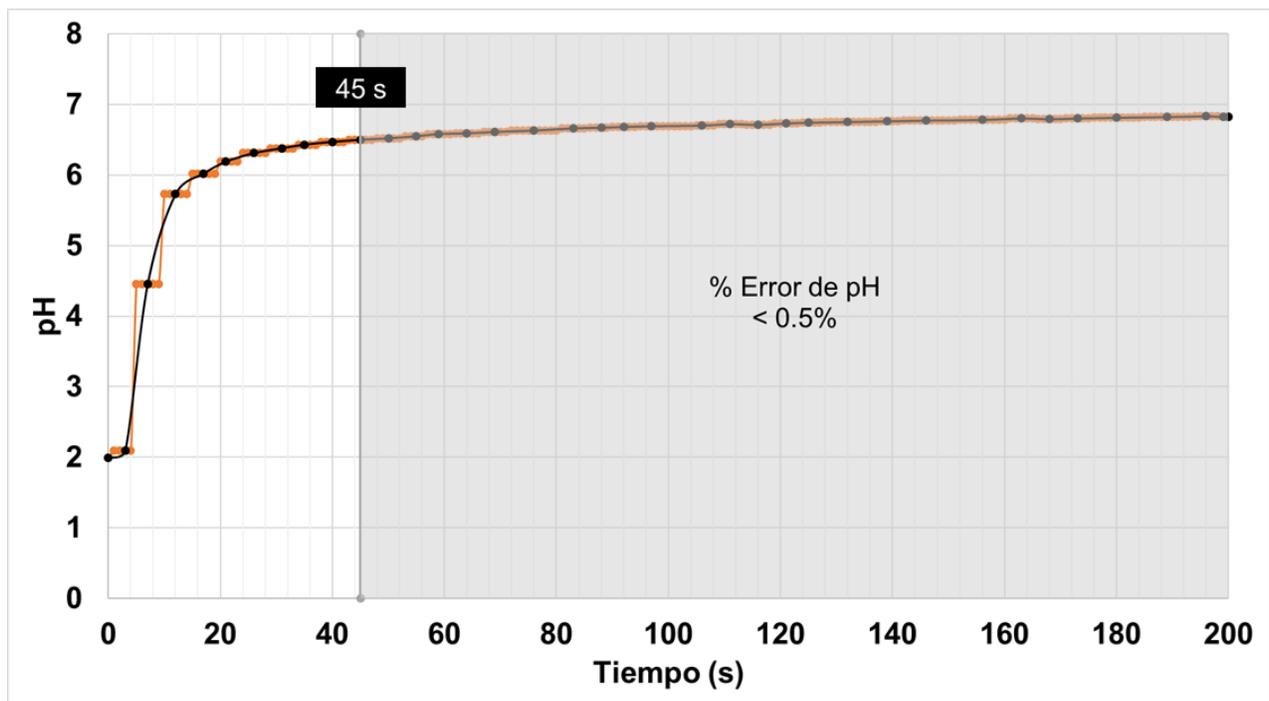


Figura 4.4 Comportamiento de curva de pH definido por la reacción de 10 g de Dolomita con HCl al 0.036 %w en función del tiempo

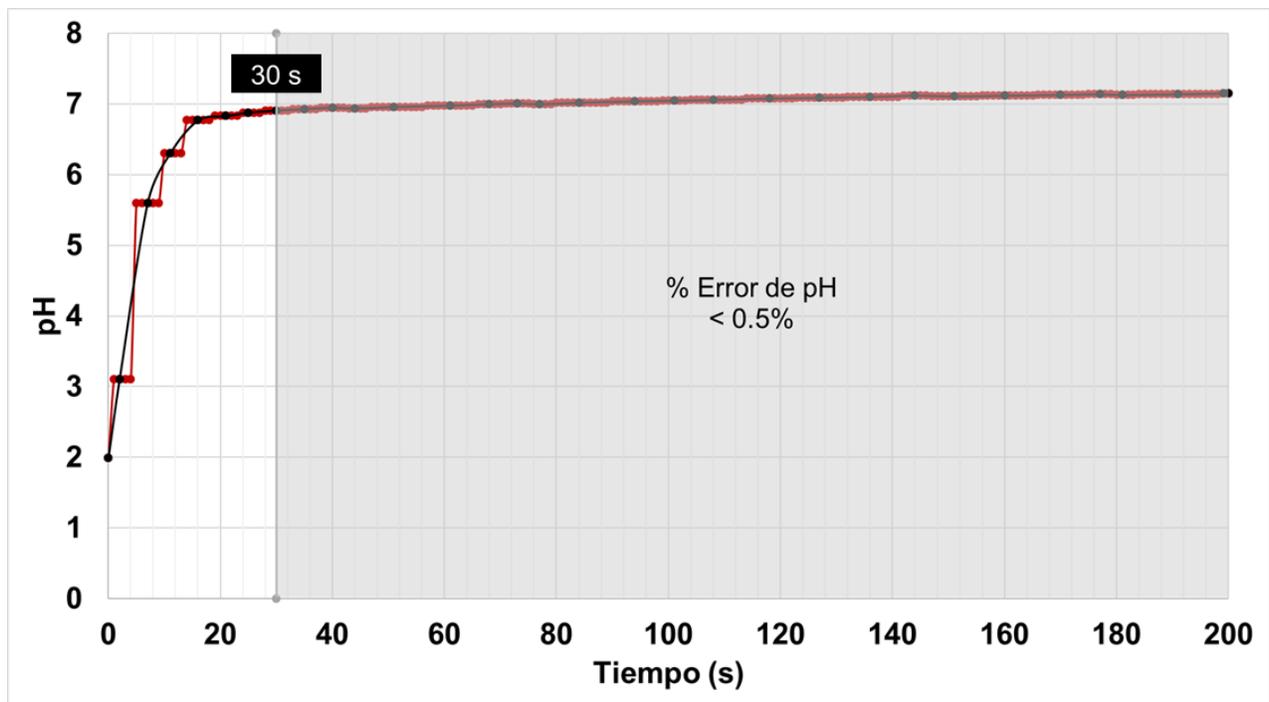


Figura 4.5 Comportamiento de curva de pH definido por la reacción de 20 g de Dolomita con HCl al 0.036 %w en función del tiempo

En la Tabla 4.5 se muestran los tiempos de reacción de cada curva de pH. El final de la reacción se consideró cuando el porcentaje de error de los valores de pH se encontraban por debajo del 0.5%. Los resultados obtenidos muestran tiempos más cortos para el caso del Ácido Clorhídrico y tiempos más largos con el Ácido A, es decir, que la reacción entre el Ácido Clorhídrico con la dolomita es más veloz que la reacción con el Ácido A. Así también, comparando entre el mismo tipo de ácido y diferente cantidad de roca, se muestra que para una mayor cantidad de roca la velocidad de reacción ocurre más rápido.

Tabla 4.5 Tiempos de reacción obtenidos de los Experimentos II

Ácido	Cantidad de roca agregada (g)	Tiempo de reacción (s)
Ácido A	10	162
Ácido Clorhídrico	10	45
Ácido A	20	97
Ácido Clorhídrico	20	30

Posterior a los experimentos, se observó que se contaba con sólidos en el fondo del vaso de precipitado, los cuales podrían corresponder al exceso de roca que no reaccionó con el ácido y posibles precipitados de cloruro de calcio y magnesio obtenidos de la reacción

4.2 Experimento II: Estimulación ácida en tapones de dolomita

Etapa I: Preparación de disoluciones ácidas

Utilizando la ecuación (12) se obtuvieron las cantidades de ácido que se muestran en la Tabla 4.6 para preparar 1 L de disolución al 1 %w de ácido para cada ácido a evaluar.

Tabla 4.6 Cantidad de ácido presente en 1 L de disolución ácida preparada al 1 %w

Cantidad de HCl en disolución al 1 %w de ácido (g)	Cantidad de Ácido A en disolución al 1 %w de ácido (g)
27.56	10.2

En la Tabla 4.7 se muestran las viscosidades obtenidas a 45 °C de los fluidos a desplazar en el tapón de roca, con excepción de la disolución de HCl ya que este tiene un pH cercano a cero, y daña los componentes metálicos del viscosímetro

Tabla 4.7 Viscosidades de fluidos a desplazar

Fluido	Viscosidad @ 45°C (cP)
Agua de mar	0.9808
Ácido A al 1%w en agua de mar	0.9496

4.2.1 Desplazamiento de disolución de Ácido A

Etapas II: Caracterización del tapón

Las propiedades petrofísicas del tapón de roca utilizado para llevar a cabo la estimulación de matriz con la disolución de Ácido A al 1 %w se muestran en la Tabla 4.8.

Tabla 4.8 Características del tapón de roca antes de la estimulación de matriz con Ácido A

Peso (g)	Porosidad (%)	Permeabilidad (mD)
206.235	9	0.3

La Figura 4.5 se muestra el comportamiento de la permeabilidad durante el desplazamiento del agua de mar antes de desplazar la disolución de ácido. Se observa una tendencia en el valor de 0.3 mD por lo cual dicho valor se consideró como el valor inicial de la permeabilidad del tapón de roca.

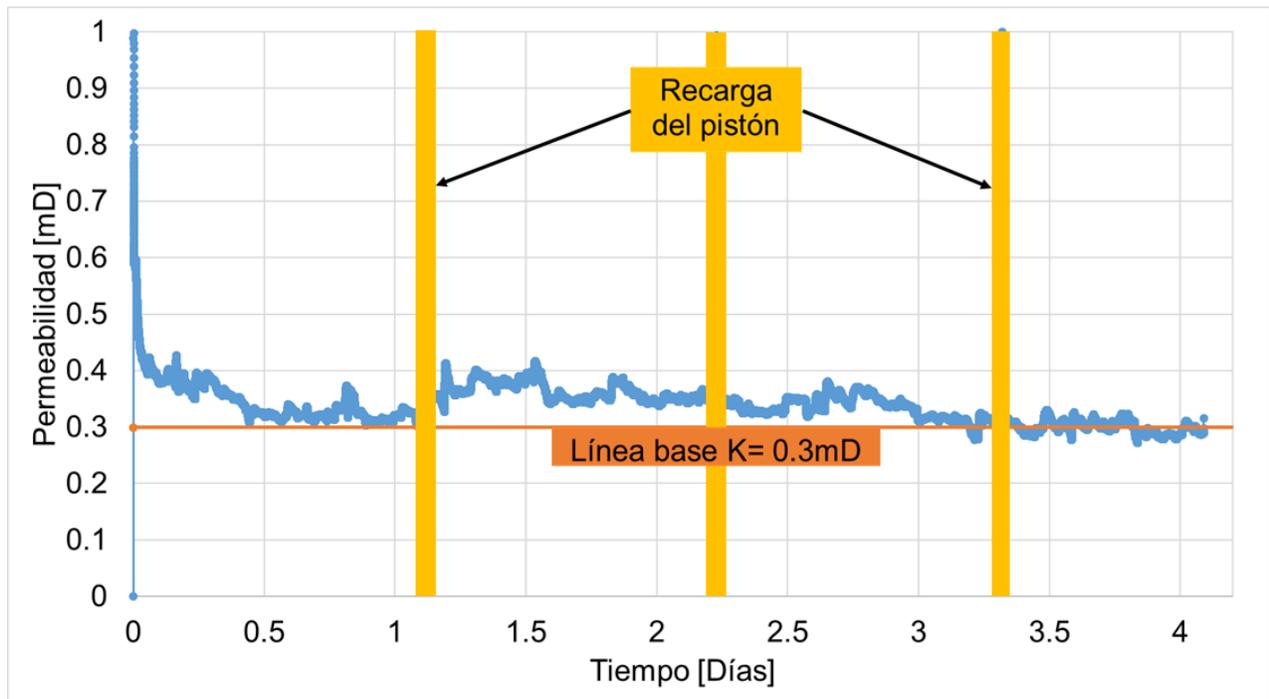


Figura 4.6 Registro de permeabilidad con desplazamiento de agua de mar respecto al tiempo

Etapa III: Desplazamiento de disolución ácida

En la Figura 4.7 se observa el inicio del incremento de la permeabilidad que va desde los 0.3 mD hasta un promedio de 156 mD al desplazar la disolución de Ácido A en el tapón de roca, este último valor de permeabilidad se considera como el valor final después de la estimulación con el Ácido A.

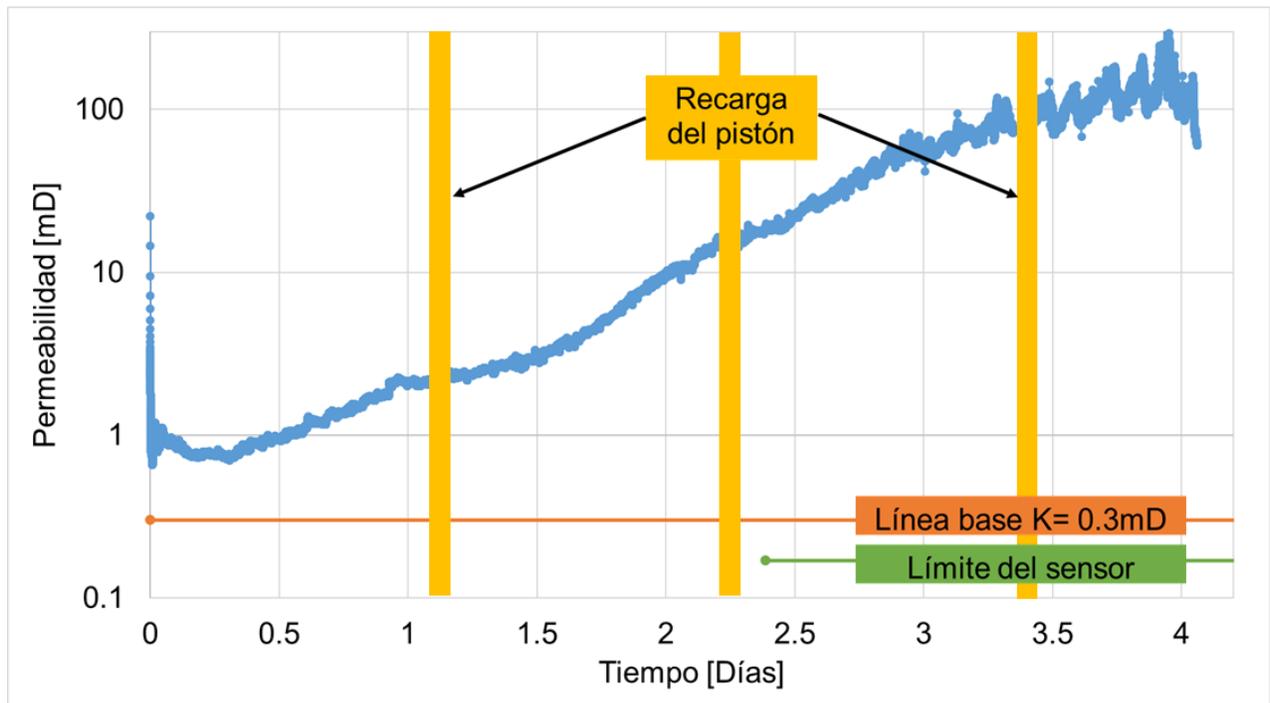


Figura 4.7 Registro de la evolución de la permeabilidad con desplazamiento de Ácido A respecto al tiempo

En las Figuras siguientes se muestra la comparación del tapón de roca, antes y después de llevar a cabo la estimulación ácida matricial con la disolución de Ácido A al 1%w a 45°C y gasto constante de 10 ml/h.



Antes

Después

Figura 4.8 Estimulación con Ácido A en la cara de entrada



Antes

Después

Figura 4.9 Estimulación con Ácido A en lado 1



Antes



Después

Figura 4.10 Estimulación con Ácido A en lado 2



Antes



Después

Figura 4.11 Estimulación con Ácido A en lado 3



Antes



Después

Figura 4.12 Estimulación con Ácido A en lado 4



Antes

Después

Figura 4.13 Estimulación con Ácido A en la cara de salida

Después de secar el tapón de roca en el horno de vacío a 60 °C y 60 bares durante 1 día hasta obtener el peso constante del tapón, se determinó el peso final del tapón de roca reportado en la Tabla 4.9, la cual muestra las características del tapón posterior a la estimulación de matriz con Ácido A.

Tabla 4.9 Características del tapón de roca después de la estimulación de matriz con Ácido A

Peso (g)	Porosidad (%)	Permeabilidad (mD)
204.9455	9.62	156

Los cálculos realizados para determinar la porosidad final del tapón de roca se presentan a continuación:

$$\rho_{calc} = \frac{206.235 \text{ g}}{79.8 \text{ cm}^3} = 2.5843 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

$$\Delta m = 206.235 \text{ g} - 204.9455 \text{ g} = 1.28 \text{ g}$$

$$V_{\Delta m} = \frac{1.28 \text{ g}}{2.5843 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}} = V_{\phi_2} = 0.4952 \text{ cm}^3$$

$$V_f = 7.18 \text{ cm}^3 + 0.4952 \text{ cm}^3 = 7.6752 \text{ cm}^3$$

$$\phi_e = \frac{7.6752 \text{ cm}^3}{79.8 \text{ cm}^3} \times 100 = 9.62\%$$

4.2.2 Desplazamiento de disolución de HCl

Etapa II: Caracterización del tapón

Las propiedades petrofísicas del tapón de roca utilizado para llevar a cabo la estimulación de matriz con la disolución de HCl al 1 %w se muestran en la Tabla 4.10

Tabla 4.10 Características del tapón de roca antes de la estimulación de matriz con Ácido A

Peso (g)	Porosidad (%)	Permeabilidad (mD)
205.52	7.54	0.35

Las Figura 4.14 se muestra el comportamiento de la permeabilidad calculada durante el desplazamiento del agua de mar antes de desplazar la disolución de ácido. Al gasto de 10 ml/h no se obtuvo una medición de permeabilidad estable, por lo cual, se optó por disminuirlo. A un gasto de 1 ml/h se observó un registro estable de la permeabilidad a las 0.41 hrs (24 min y 36 s). Posteriormente se aumentó el gasto para verificar la posibilidad de gastos mayores y alcanzar el establecido. Sin embargo, después de 3 hrs no se logró estabilizar la permeabilidad. Por lo anterior, se consideró la permeabilidad estabilizada al gasto de 1ml/h, equivalente a 0.35 mD.

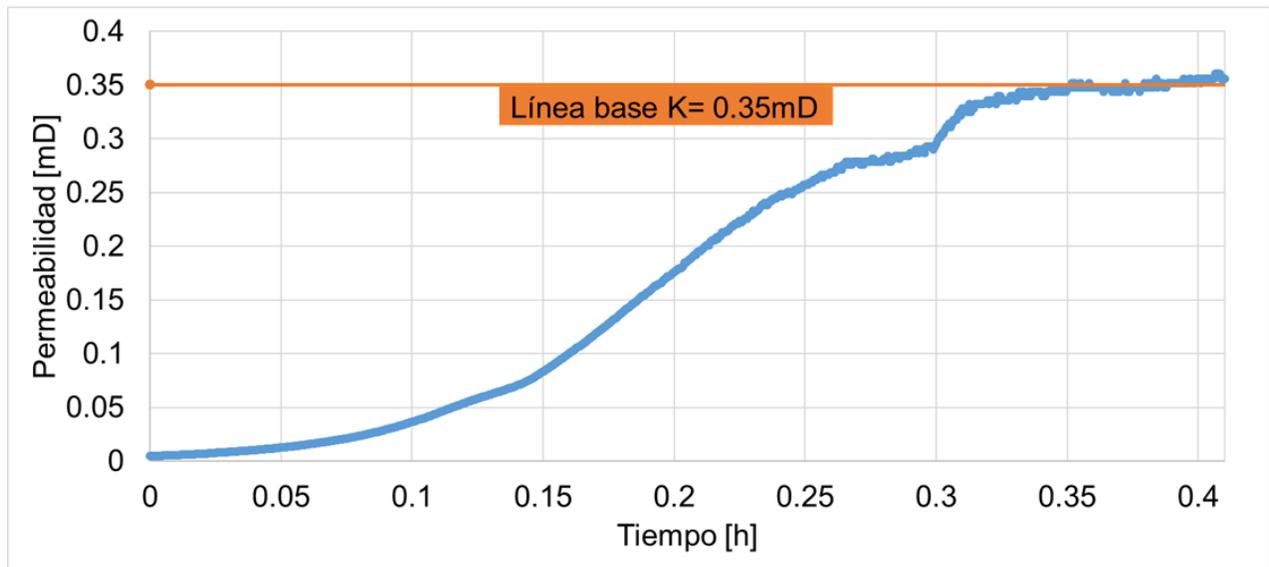


Figura 4.14 Registro de permeabilidad con desplazamiento de agua de mar respecto al tiempo

Etapa III: Desplazamiento del ácido clorhídrico

El arreglo experimental se modificó a fin de evitar el daño a los componentes metálicos de los instrumentos de medición a la entrada y salida del tapón, por lo cual para obtener la evolución de la permeabilidad se tomó el diferencial de presión entre la presión de la bomba, como presión de entrada, y la presión atmosférica como la presión de salida.

La viscosidad de la disolución del ácido clorhídrico a temperatura de 45 °C no fue posible determinarla por su alto poder de corrosión. Por lo tanto, para poder determinar la permeabilidad con la ecuación de Darcy se consideró la viscosidad del agua de mar a 45°C como la viscosidad de la disolución de HCl, ya que esta se encuentra en mayor proporción que el HCl en la disolución.

Se cambiaron las condiciones de operación de gasto de inyección constante a presión de inyección (presión de la bomba) constante, ya que dicha presión no estabilizó al gasto de 10 ml/h para obtener valores de permeabilidad confiables. La Figura 4.15 se muestran los valores del gasto utilizados respecto al tiempo para obtener la permeabilidad promedio final. Las áreas sombreadas en azul representan los tiempos en los cuales se llevó a cabo el experimento a una presión de inyección constante de 1600 psi y presión de confinamiento de 1620 psi debido a los altos diferenciales de presión presentados a las condiciones iniciales establecidas.

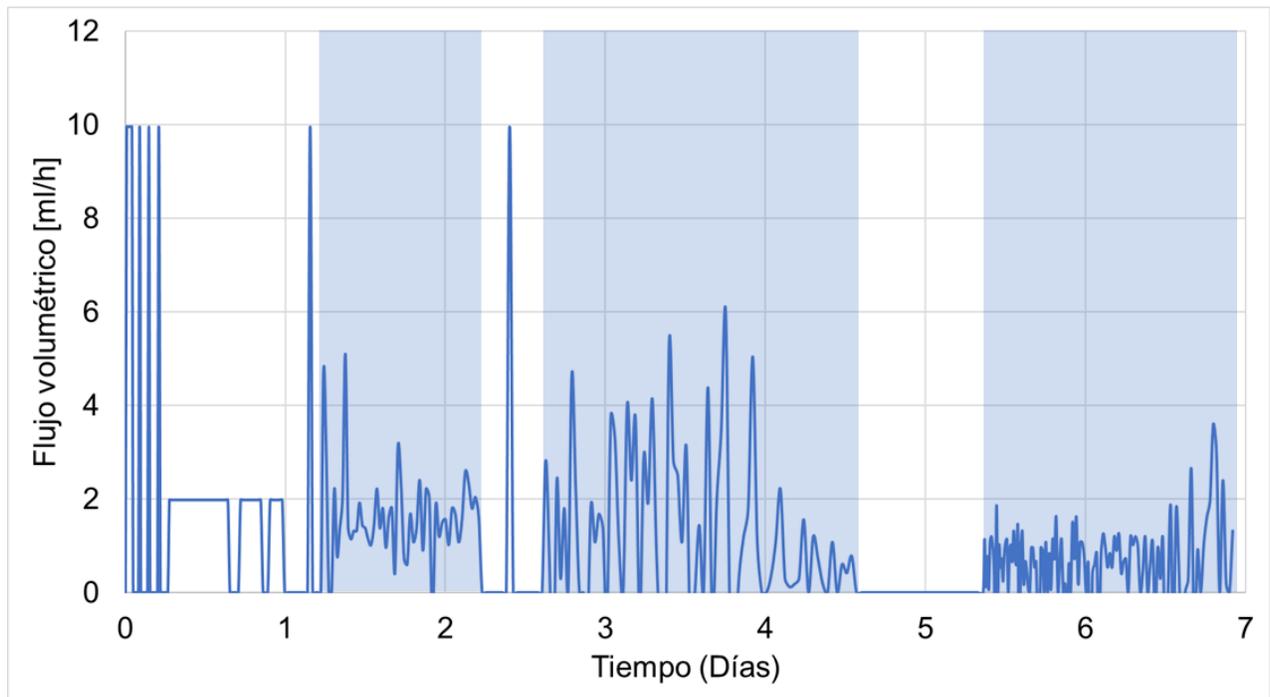


Figura 4.15 Comportamiento del flujo volumétrico respecto al tiempo durante el desplazamiento de HCl

En la Figura 4.16 se observa una reducción de la permeabilidad al desplazar la disolución de HCl en el tapón de roca que va desde los 0.35 mD hasta un promedio de 0.005 mD considerando los valores de promedio de permeabilidad bajo las condiciones de presión de inyección constante.

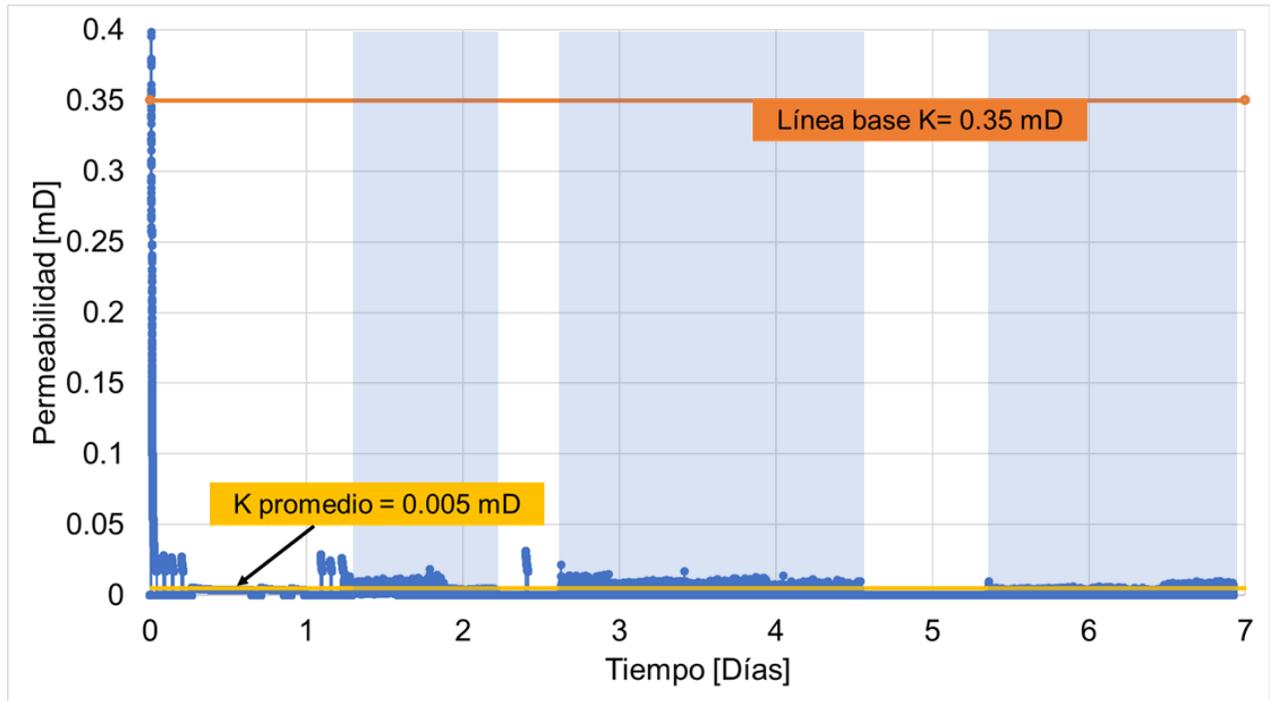


Figura 4.16 Evolución de la permeabilidad respecto al tiempo durante el desplazamiento de HCl



Figura 4.17 Estimulación con HCl en la cara de entrada



Antes

Después

Figura 4.18 Estimulación con HCl en lado 1



Antes

Después

Figura 4.19 Estimulación con HCl en lado 2



Antes

Después

Figura 4.20 Estimulación con HCl en lado 3



Figura 4.21 Estimulación con HCl en lado 4

Después de secar el tapón de roca en el horno de vacío a 60 °C y 60 bares durante 1 día hasta obtener el peso constante del tapón, se determinó el peso final del tapón de roca reportado en la Tabla 4.11, la cual muestra las características del tapón de roca después se llevar a cabo la estimulación de matriz con HCl.

Tabla 4.11 Características del tapón de roca después de la estimulación de matriz con HCl

Peso (g)	Porosidad (%)	Permeabilidad (mD)
203.51	8.5	0.005

Los cálculos realizados para determinar la porosidad final del tapón de roca se presentan a continuación:

$$\rho_{calc} = \frac{205.52 \text{ g}}{79.8 \text{ cm}^3} = 2.5754 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

$$\Delta m = 205.52 \text{ g} - 203.51 \text{ g} = 2.01 \text{ g}$$

$$V_{\Delta m} = \frac{2.01 \text{ g}}{2.5754 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}} = V_{\phi_2} = 0.7804 \text{ cm}^3$$

$$V_f = 6.01 \text{ cm}^3 + 0.7804 \text{ cm}^3 = 6.7904 \text{ cm}^3$$

$$\phi_e = \frac{6.7904 \text{ cm}^3}{79.8 \text{ cm}^3} \times 100 = 8.5 \%$$

4.3 Experimento III: Evaluación del ácido seleccionado para la estimulación eficiente de matriz

4.3.1 Estimulación matricial de tapón de dolomita de mayor permeabilidad

Las propiedades petrofísicas del tapón de roca utilizado para llevar a cabo la estimulación de matriz con la disolución de Ácido A al 1 %w se muestran en la Tabla 4.12.

Tabla 4.12 Características del tapón de dolomita antes de la estimulación de matriz con Ácido A

Peso (g)	Porosidad (%)	Permeabilidad (mD)
198.1206	12.22	2.67

La evolución de la permeabilidad del tapón de dolomita con la disolución de Ácido A se muestra en la Figura 4.22. La permeabilidad aumenta desde los 2.67 mD hasta 1000 mD.

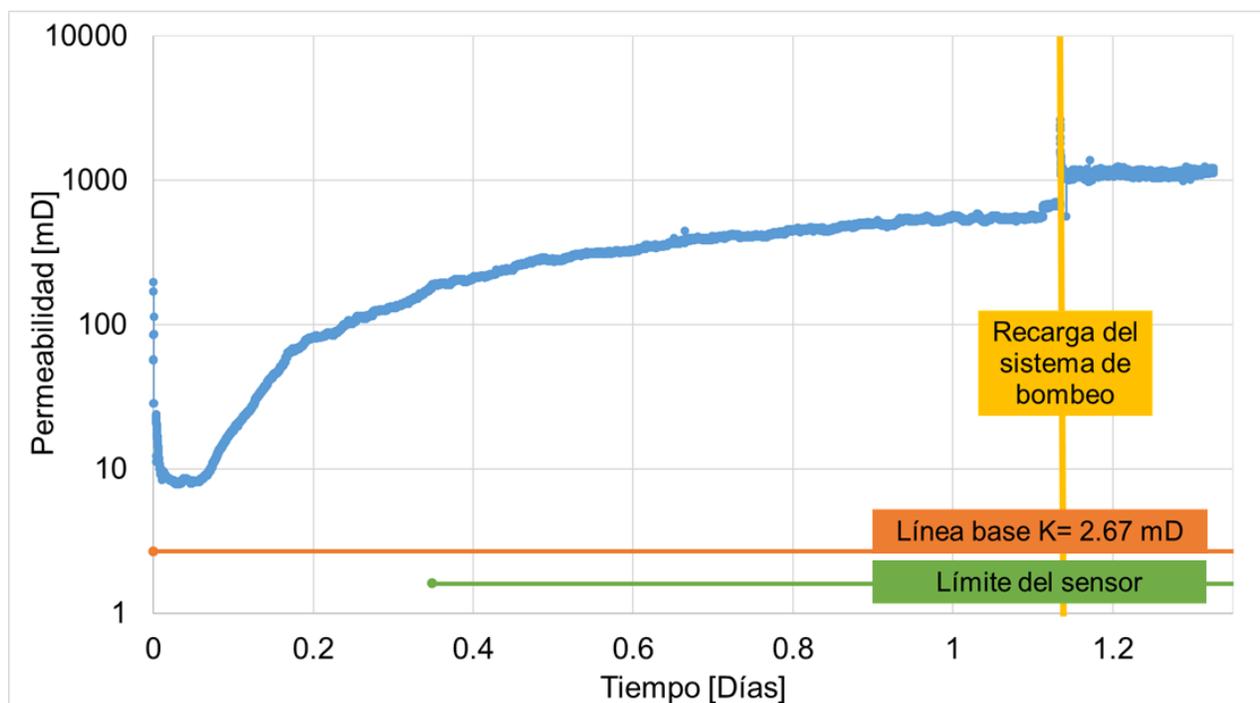


Figura 4.22 Evolución de la permeabilidad respecto al tiempo durante el desplazamiento de la disolución de Ácido A en el tapón de dolomita a 45°C y 10 ml/h

En las Figura 4.23 se muestra la cara de entrada del tapón de roca, antes y después de llevar a cabo la estimulación ácida matricial con la disolución de Ácido A.



Antes

Después

Figura 4.23 Estimulación de la cara de entrada del tapón con Ácido A al 1 %w, 45 °C y 10 ml/h

Después de secar el tapón de roca durante un día en el horno de vacío a 60 °C y 60 bares hasta obtener el peso constante del tapón, se determinó el peso final de la roca reportado en la Tabla 4.13, la cual muestra las características del tapón de roca después se llevar a cabo la estimulación de matriz con Ácido A.

Tabla 4.13 Características del tapón de dolomita después de la estimulación de matriz con HCl

Peso (g)	Porosidad (%)	Permeabilidad (mD)
197.137	12.63	1000 mD

4.3.2 Estimulación matricial de tapón de formación KTI

Las propiedades petrofísicas del tapón de roca utilizado para llevar a cabo la estimulación de matriz con la disolución de Ácido A al 1 %w se muestran en la Tabla 4.14.

Tabla 4.14 Características del tapón de formación KTI antes de la estimulación de matriz con Ácido A

Peso (g)	Porosidad (%)	Permeabilidad (mD)
193.56	6.4	0.11

La evolución de la permeabilidad del tapón de dolomita con la disolución de Ácido A se muestra en la Figura 4.24. El aumento de la permeabilidad va desde los 0.11 mD hasta 2175 mD.

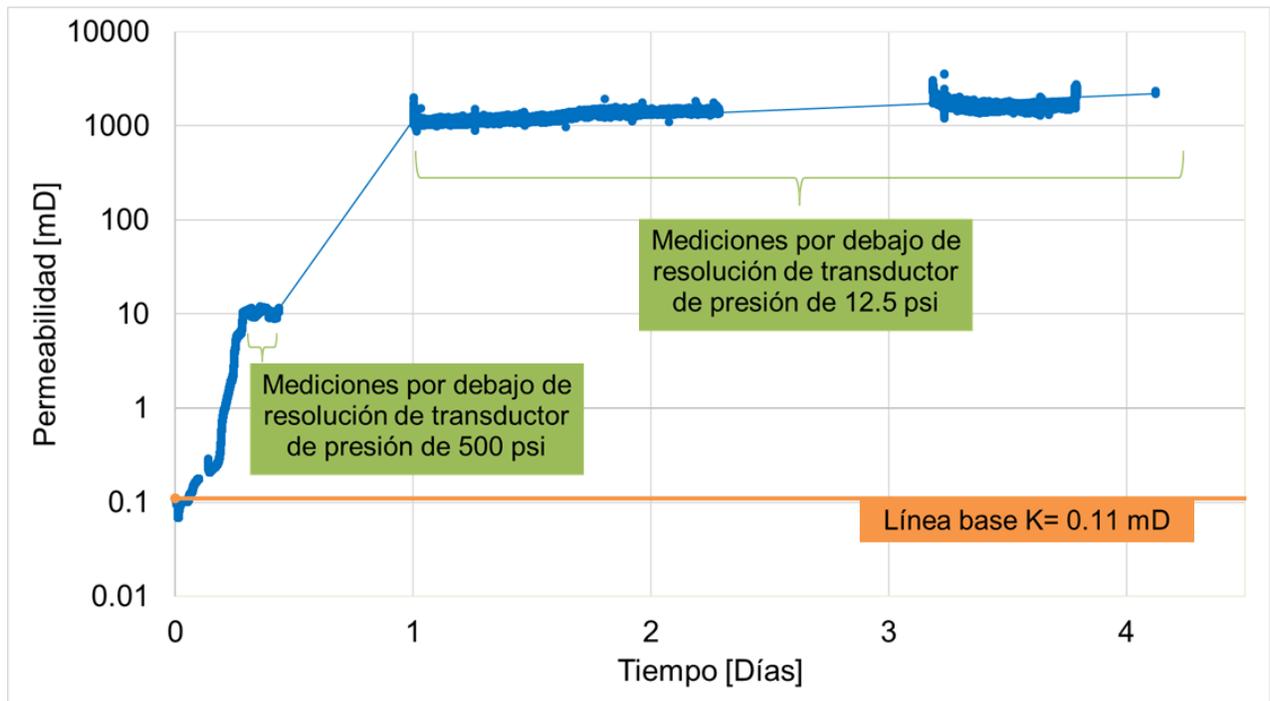


Figura 4.24 Evolución de la permeabilidad respecto al tiempo durante el desplazamiento de la disolución de Ácido A en el tapón de formación KTI a 45°C y 10 ml/h

En la Figura 4.25 se muestra la cara de entrada del tapón de roca, antes y después de llevar a cabo la estimulación ácida matricial con la disolución de Ácido A.



Figura 4.25 Estimulación de la cara de entrada del tapón de formación KTI con Ácido A al 1 %w, 45 °C y 10 ml/h

Después de secar el tapón de roca en el horno de vacío durante un día a 60 °C y 60 bares hasta obtener el peso constante del tapón, se determinó el peso final de la roca reportado en la Tabla 4.15, la cual muestra las características del tapón de roca después se llevar a cabo la estimulación de matriz con Ácido A.

Tabla 4.15 Características del tapón de la formación KTI después de la estimulación de matriz con HCl

Peso (g)	Porosidad (%)	Permeabilidad (mD)
192.65 g	11.09	2175 mD

5. Discusión de resultados

5.1 Experimento I: Velocidad de reacción

En el Experimento I se llevó a cabo el registro de las curvas de pH definidas por 4 reacciones diferentes, en las cuales se determinó la velocidad de reacción de manera cualitativa a fin de evaluar el comportamiento de los ácidos A y HCl al agregar diferentes cantidades de dolomita estándar pulverizada. Dicho experimento se realizó a las condiciones estándar de laboratorio: 11.29 psi y 22.5 °C.

La comparación del pH y la concentración de las disoluciones ácidas preparadas se muestran en la Tabla 5.1. A una concentración de 1 %w el Ácido A posee un pH igual a 2 mientras que la medición de pH del HCl registró un valor de 0.07, por lo cual se considera que el HCl posee un grado de acidez mayor que el Ácido A

La concentración del HCl se disminuyó a 0.036 %w, es decir, 28 veces menor que la concentración del Ácido A para llevar ambas disoluciones al mismo valor de pH y de esta manera comparar el comportamiento de las curvas de pH a partir de la misma cantidad de reactivo limitante (iones hidronio disociados).

Tabla 5.1 Comparación de las características de disoluciones ácidas para el Experimento I

Ácido presente en disolución	Concentración (%w)	pH
Ácido A	1	2
HCl	1	0.07
HCl	0.036	2

En la Figura 5.1 se observa que las curvas de pH que representan la reacción de la disolución de HCl con la dolomita alcanzan valores mayores en tiempos más cortos que las curvas de pH que involucran al Ácido A. Tomando en cuenta que la concentración del Ácido A es aproximadamente 28 veces mayor que la concentración del HCl, se considera que las curvas correspondientes al Ácido A poseen el comportamiento de un ácido débil, debido al suave incremento del pH que provoca el efecto amortiguador de este ácido (resistencia al cambio en pH).

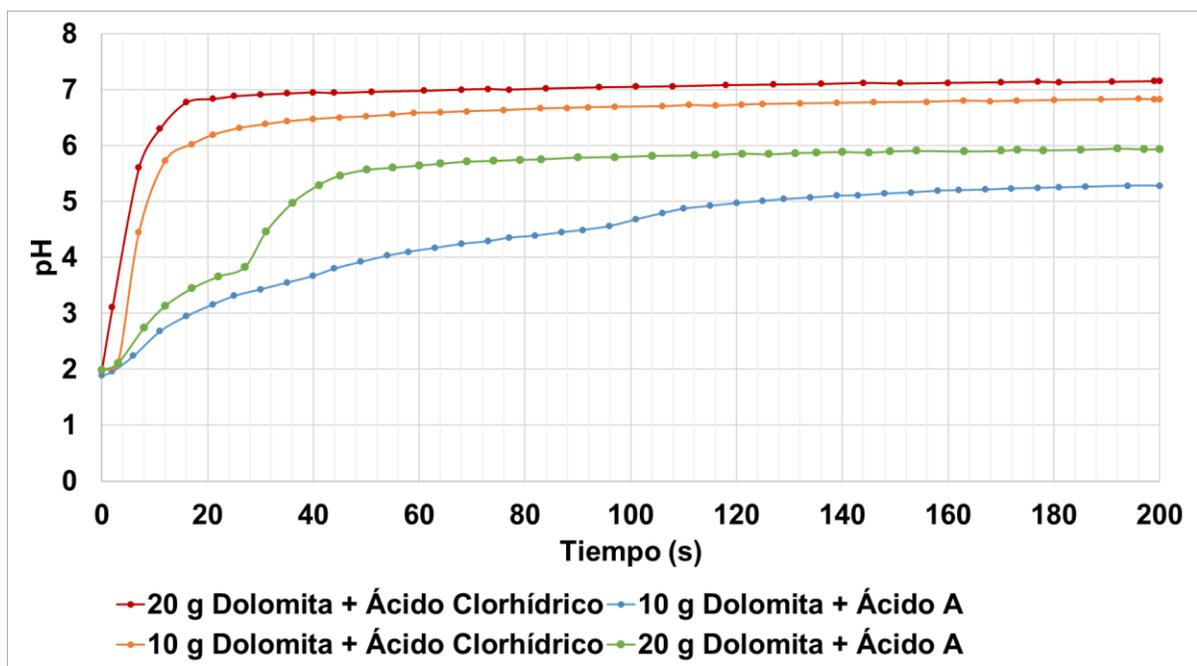


Figura 5.1 Comportamiento de las curvas de pH

En la Figura 5.2. se resalta en amarillo la ubicación aproximada de los puntos de equivalencia de cada reacción. Teóricamente, estos puntos definen el momento en el cual los iones hidronio quedan consumidos por los carbonatos de la roca, sin embargo, en este experimento no fue posible considerarlos como un indicador que limita el tiempo de reacción, ya que los cambios del pH no son significativos para ubicar el punto de equivalencia en la reacción de 10 g de dolomita con Ácido A. Por lo anterior, el final de la reacción se determinó en la zona de exceso de la sustancia básica, donde los valores de pH tienden a ser constantes, ya que dicha zona se identifica con facilidad para todos los casos de las curvas de pH registradas.

En la curva de pH definida por la reacción de 20 g de dolomita con Ácido A, se observan dos puntos de equivalencia, lo cual indica que el Ácido A es un ácido diprótico que forma una segunda especie química durante la reacción con la dolomita.

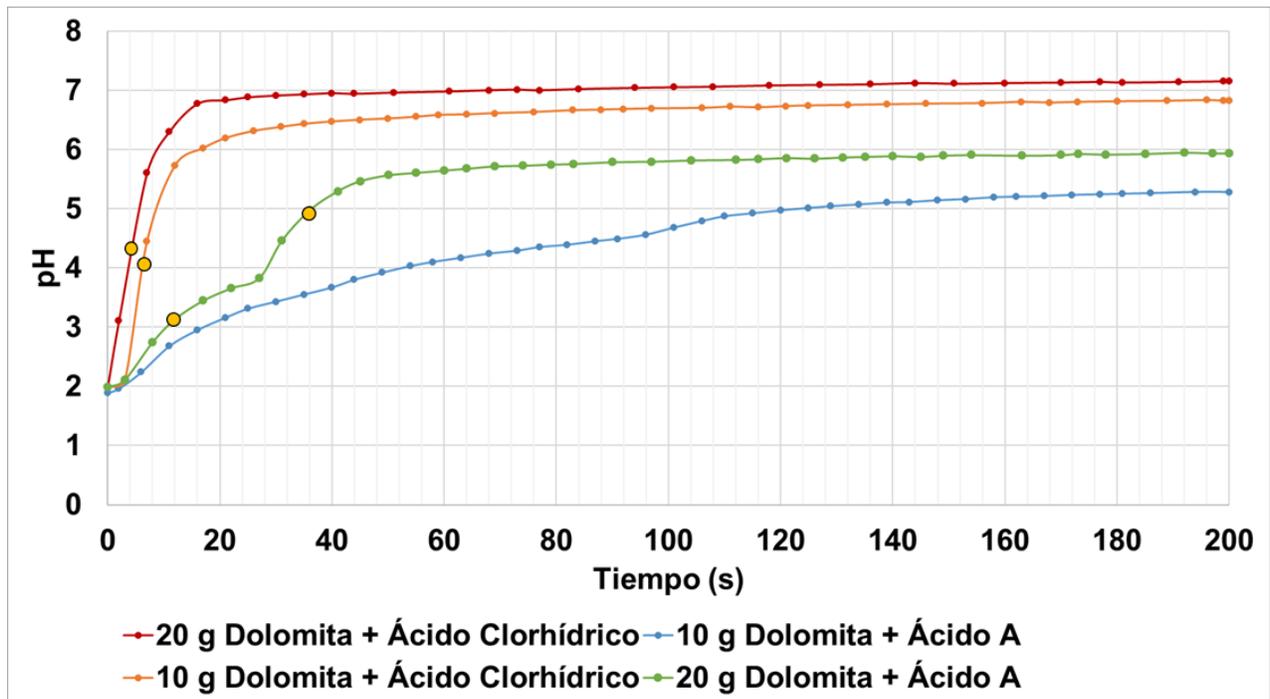


Figura 5.2 Comparación de curvas de pH ubicando sus respectivos puntos de equivalencia

El punto final de la reacción se obtuvo a partir del cálculo de porcentaje de error entre cada valor de pH. Tras un análisis de datos se determinó el valor de 0.5% como el punto límite, ya que en todas las curvas registradas los valores subsecuentes de pH no superan este valor (variación entre 0.17% y 0.45%). El tiempo en el cual se llevó a cabo cada reacción se muestra en la Figura 5.3.

Los tiempos más cortos de reacción corresponden a las curvas de pH que involucran HCl, mientras que los tiempos más largos corresponden a las reacciones con Ácido A, esto se atribuye a la naturaleza amortiguadora de este último, ya que la resistencia al cambio de pH provoca que la reacción tarde más tiempo en llegar al equilibrio.

Comparando los experimentos en los cuales se utilizó el mismo tipo de ácido se obtienen tiempos de reacción más cortos en las curvas que involucran mayor cantidad de roca. Esto sucede debido a que para el mismo volumen de ácido se tiene una mayor cantidad de roca, lo que implica que los carbonatos interactúan en menor tiempo con todos los hidronios disponibles en la disolución ácida. Dichas curvas alcanzan valores mayores de pH debido al aumento de la cantidad de roca, la cual provoca un registro de pH básico al disociarse en agua.

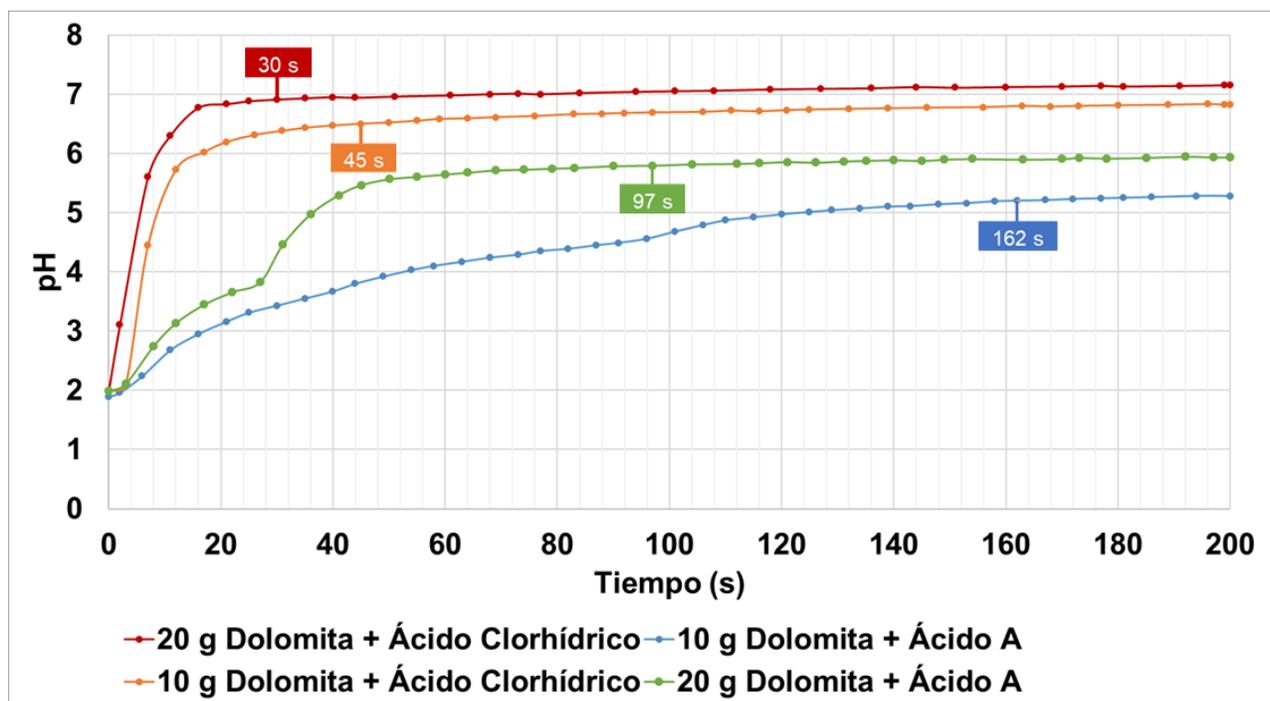


Figura 5.3 Tiempo final determinado para cada una de las reacciones llevadas a cabo en el Experimento I

Tomando en cuenta los resultados obtenidos en el Experimento I se espera que la estimulación de los tapones de dolomita sea más significativa con el desplazamiento de la disolución de Ácido A ya que su capacidad amortiguadora implica un efecto retardado en la reacción, lo que favorece la estimulación de matriz profunda en la roca.

5.2 Experimento II: Estimulación ácida en tapones de dolomita

Desplazamiento de Ácido A

La Figura 5.4 muestra la evolución de la permeabilidad respecto al volumen acumulado de la disolución de Ácido A desplazada en el tapón. La permeabilidad del tapón comenzó a aumentar linealmente después de inyectar 77 ml de la disolución ácida. Se observó un valor de permeabilidad superior a los 10 mD necesarios para llevar a cabo la inyección de álcali, surfactante, y/o polímeros después de inyectar 500 ml.

Después de inyectar 700 ml de la disolución ácida el diferencial de presión se encuentra por debajo de la resolución del transductor de presión, por lo cual se observa mayor variación en la curva de permeabilidad, sin embargo, el porcentaje de error que acarrean dichos datos es de $\mp 1\%$, por lo cual la permeabilidad final obtenida de 156 mD es un dato válido.

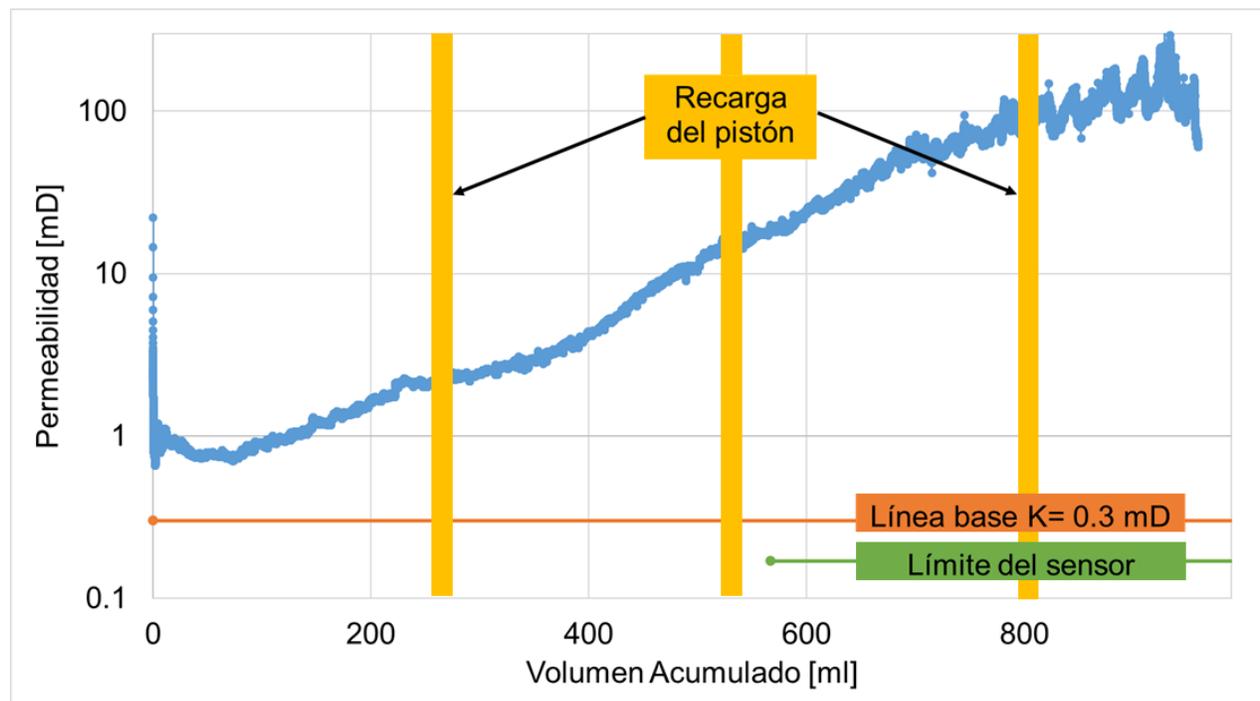


Figura 5.4 Evolución de la permeabilidad con desplazamiento de Ácido A al 1 %w respecto al volumen acumulado a 45 °C y 10 ml/h.

En la Figura 5.5 se muestra la comparación de la cara de entrada del tapón antes y después de llevar a cabo la estimulación de matriz con Ácido. Se observa que el aumento del diámetro y profundidad de dos vóculos.



Figura 5.5 Estimulación con Ácido A en la cara de entrada del tapón de dolomita a 45 °C y 10 ml/h

En la Tabla 5.2 se comparan las propiedades del tapón de roca antes y después de la estimulación de matriz llevada a cabo al desplazar la disolución de Ácido A.

Tabla 5.2 Comparación de propiedades del tapón antes y después de la estimulación con Ácido A

Datos	Valor inicial	Valor final	Diferencia
Roca	Dolomita estándar		
Porosidad	9%	9.62%	0.62%
Volumen poroso	7.18 cm ³	7.68 cm ³	0.5 cm ³
Permeabilidad absoluta	0.3 mD	156 mD	155.7 mD
Peso	206.235 g	204.9455 g	1.2895 g 0.6253 %

Tomando en cuenta la comparación de las propiedades petrofísicas del tapón antes y después de la estimulación de matriz, así como el visible aumento del diámetro de los

poros de la cara de entrada del tapón, se considera que el desplazamiento de la disolución del Ácido A aumentó la comunicación hidráulica entre la cara de entrada y de salida del tapón de roca.

Desplazamiento de Ácido Clorhídrico

Antes de realizar el desplazamiento del HCl se determinó la permeabilidad absoluta del tapón con agua de mar al gasto establecido de 10 ml/h, sin embargo, el registro de la permeabilidad no se mostró estable, por lo cual se decidió utilizar un gasto de 1 ml/h. Lo anterior se debe a un posible acarreo de finos del tapón o por la precipitación de sales contenidas en el agua de mar. En la Figura 5.6 se muestra el registro de la permeabilidad obtenida al desplazar agua de mar a 1 ml/h, respecto al volumen de agua inyectado. El valor de permeabilidad obtenido fue 0.35 mD.

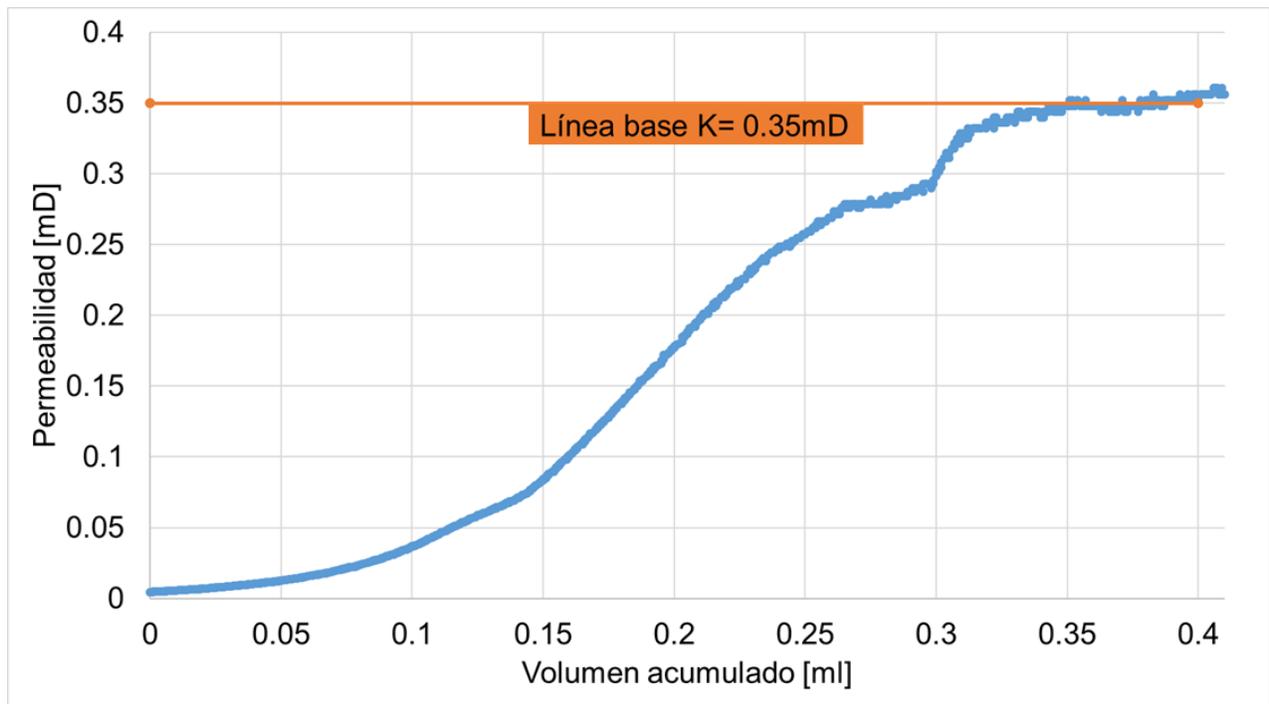


Figura 5.6 Registro de la permeabilidad con desplazamiento de agua de mar respecto al volumen acumulado

El desplazamiento de la disolución de HCl se llevó a cabo a presión de inyección constante debido a los altos diferenciales de presión que se obtenían al mantener un gasto constante.

En la Figura 5.7 se observa el comportamiento del flujo volumétrico respecto al tiempo. Se obtuvo un gasto promedio de 1.26 ml/h en las zonas sombreadas de azul donde se mantiene la presión de inyección constante de 1600 psi.

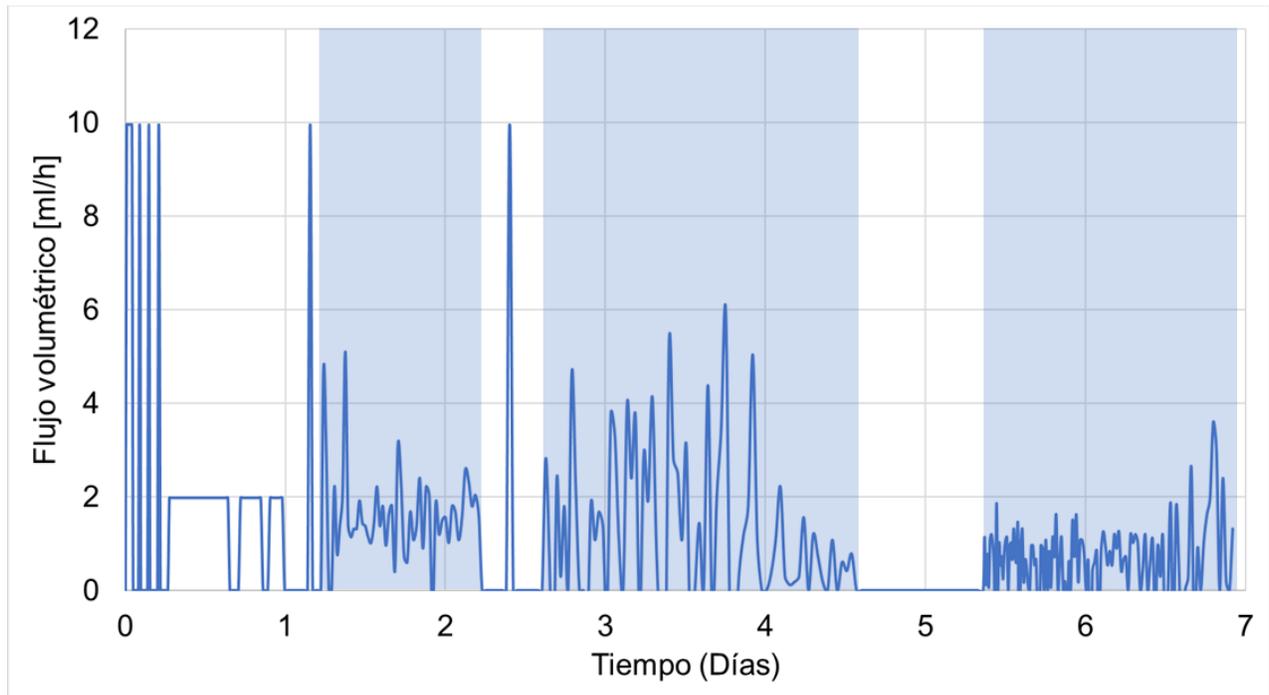


Figura 5.7 Comportamiento del flujo volumétrico respecto al tiempo al desplazar la disolución de HCl al 0.036 %w a 45 °C

Aunque el gasto no se observa estabilizado se calculó la permeabilidad del tapón que se muestra en la Figura 5.8 durante los 7 días de desplazamiento de la disolución ácida. Los resultados muestran la reducción de la permeabilidad de 35 mD hasta 0.005 mD, es decir, que el desplazamiento de la disolución de HCl se provocó un daño en el tapón de dolomita.

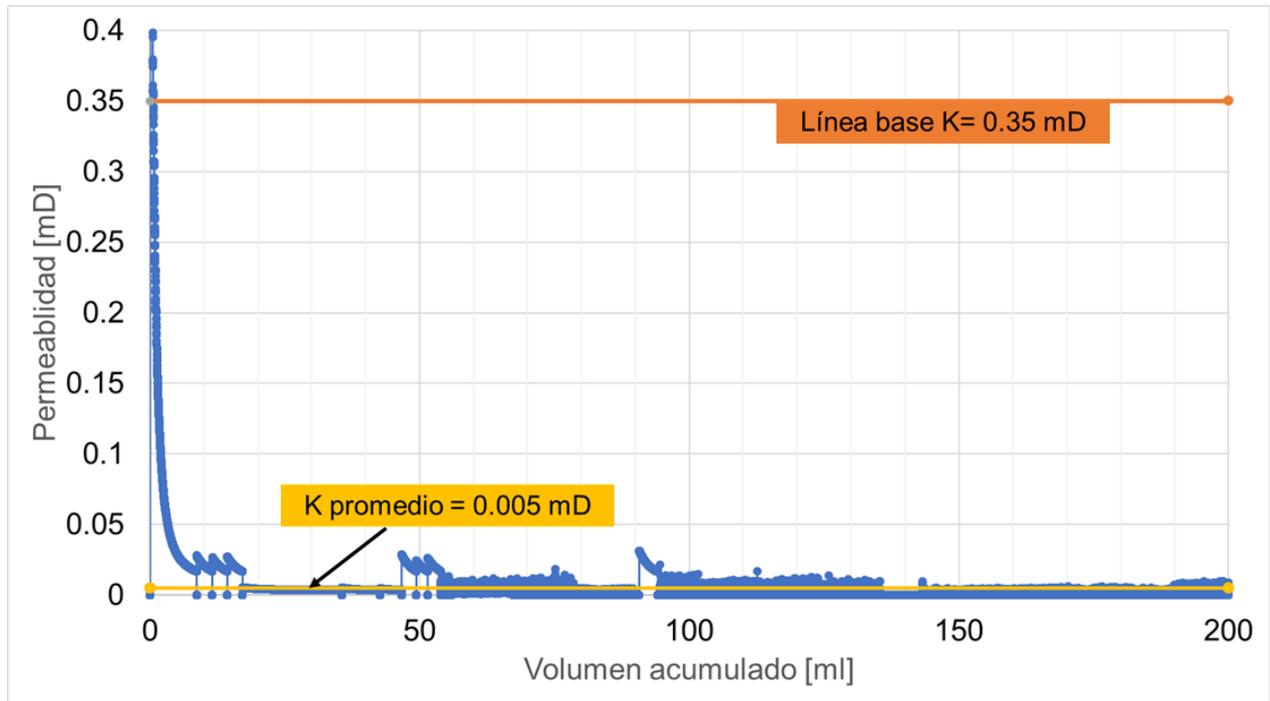


Figura 5.8 Evolución de la permeabilidad respecto al volumen acumulado durante desplazamiento de HCl

Tomando en cuenta que en el primer experimento se desplazó 1 L de la disolución de Ácido A en 4 días, mientras que en este último se desplazaron 200 ml de HCl en 7 días, se decidió detener el experimento y verificar las condiciones del tapón.

En la Figura 5.9 se observa que la disolución ácida disolvió agresivamente solo una parte de la cara de entrada del tapón. Lo anterior se debe al bajo gasto de inyección del ácido que provocó su acumulación en el borde de la dolomita. La superficie en la cual reaccionó la disolución ácida tiene un aspecto pulido, es decir, que redujo el tamaño de los poros de la roca. Por lo anterior, se comprueba que parte de los canales de flujo quedaron obstruidos por el acarreo de finos provocado por la fuerte disolución de la roca.

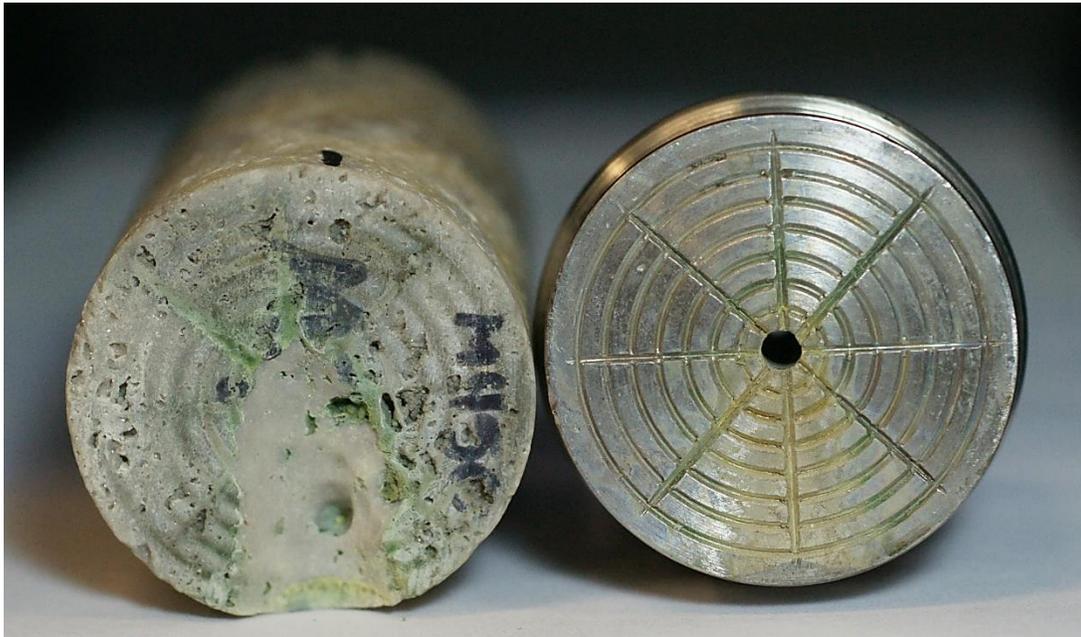


Figura 5.9 Dispersor y cara de entrada después de desplazamiento de HCl

En la Tabla 5.3 se comparan las propiedades del tapón de roca antes y después de la estimulación llevada a cabo al desplazar la disolución de HCl.

Tabla 5.3 Comparación de propiedades del tapón antes y después de la estimulación con Ácido A

Datos	Valor inicial	Valor final	Diferencia
Roca	Dolomita estándar		
Porosidad	7.54%	8.5%	0.96%
Volumen poroso	6.01 cm ³	6.79 cm ³	0.78 cm ³
Permeabilidad absoluta	0.35 mD	0.001 mD	-0.349 mD
Peso	205.52 g	203.51 g	2.01 g 0.9780 %

Analizando los resultados obtenidos después de desplazar ambos tipos de ácidos, los cuales se muestran en la Tabla 5.4, se observa que la disolución de Ácido A aumentó la permeabilidad de la roca al disolver el interior de esta de manera distribuida, mientras que la disolución de Ácido Clorhídrico creó un daño en el tapón de dolomita a pesar de disolver un mayor porcentaje de roca en comparación de los resultados con la disolución de Ácido A.

Tabla 5.4 Comparación de resultados obtenidos del Experimento I

Roca	Porosidad %		Permeabilidad [mD]		Vol. Inyectado [L]	Ácido	%w	Roca Disuelta %
	Inicial	Final	Inicial	Final				
Dolomita estándar	9	9.62	0.29	156	1	Ácido A	1	0.6253
Dolomita estándar	7.54	8.5	0.35	0.001	0.2	HCl	0.036	0.9780

Tal como se comprobó en el Experimento I, la velocidad de reacción con la disolución de HCl es mayor que en la reacción con la disolución de Ácido A. De acuerdo con la literatura una alta velocidad de reacción causa un pronto equilibrio químico y una pobre penetración del ácido en la roca, lo anterior explica los resultados obtenidos después de desplazar la disolución de HCl ya que solo se disolvió una parte de la cara de entrada del tapón debido a la pérdida de su capacidad de disolución antes de penetrar a mayor profundidad en la roca, por otro lado, el desplazamiento de la disolución de Ácido A permitió una estimulación profunda y distribuida en el tapón de roca.

En la Figura 5.10 se muestra la comparación de los tapones de roca antes y después de llevar a cabo la estimulación de matriz, a fin de comparar el poder de disolución de los ácidos evaluados en este experimento. En la parte superior se ubica el tapón estimulado con la disolución de Ácido A, mientras que en la parte inferior se observan las fotografías de la estimulación con la disolución de HCl.



Figura 5.10 Comparación de estimulación de matriz entre disolución de Ácido A (superior) y disolución de HCl (inferior) en la cara de entrada del tapón

5.3 Experimento III: Evaluación del ácido seleccionado para realizar una estimulación de matriz óptima.

Tapón de dolomita de mayor permeabilidad

En la Figura 5.11 se observa que el valor de la permeabilidad de la roca al desplazar 17 ml de la disolución de Ácido A se encuentra por arriba de los 10 mD requeridos para la implementación de los métodos químicos de los procesos de EOR y alcanza una permeabilidad de 1000 mD después de inyectar 320 ml de la disolución ácida.

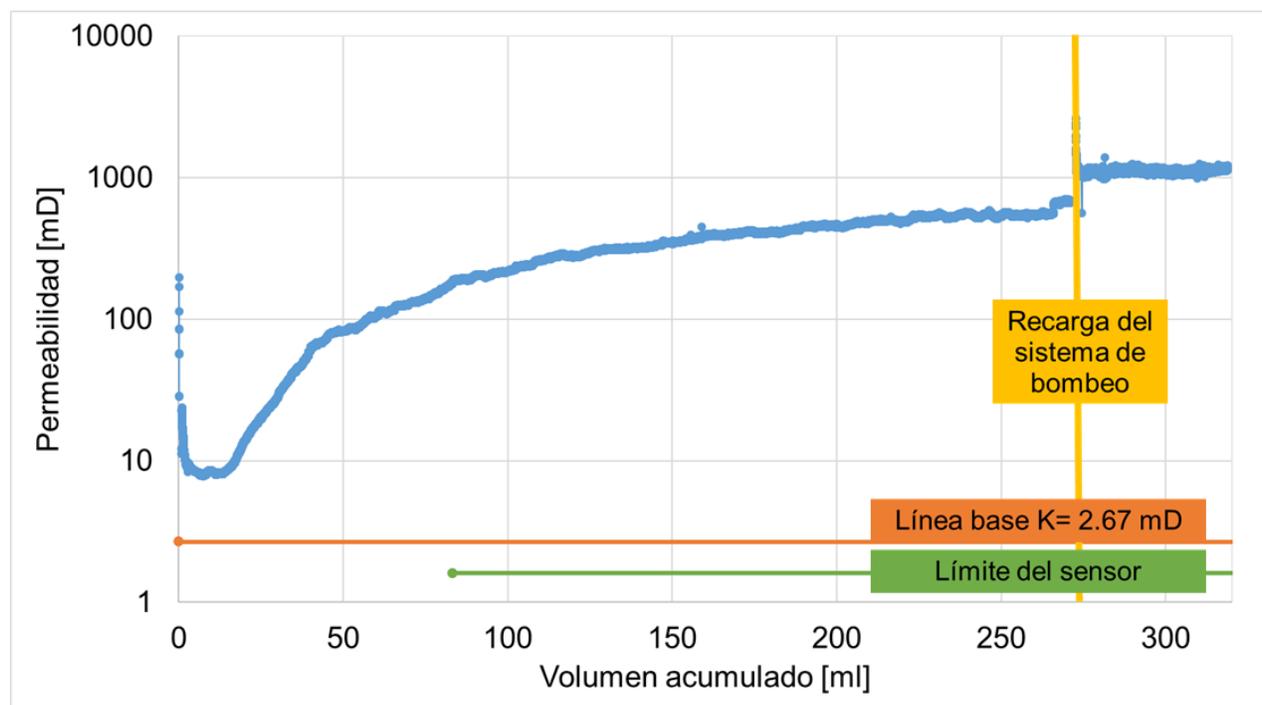


Figura 5.11 Evolución de la permeabilidad al desplazar una disolución de Ácido A al 1 %w, 45 °C y 10 ml/h

En la Figura 5.12 se muestra el aumento significativo de los poros de la roca, así como la creación de nuevos canales preferenciales de flujo.



Figura 5.12 Estimulación con Ácido A al 1 %w en la cara de entrada del tapón de dolomita del Experimento II a 45 °C y 10 ml/h

Tapón de dolomita de formación KTI

En la Figura 5.13 se observa que el valor de la permeabilidad de la roca al desplazar 100 ml de la disolución de Ácido A alcanza los 10 mD requeridos para la implementación de los métodos químicos de los procesos de EOR y alcanza una permeabilidad de 2175 mD después de inyectar 760 ml de la disolución ácida.

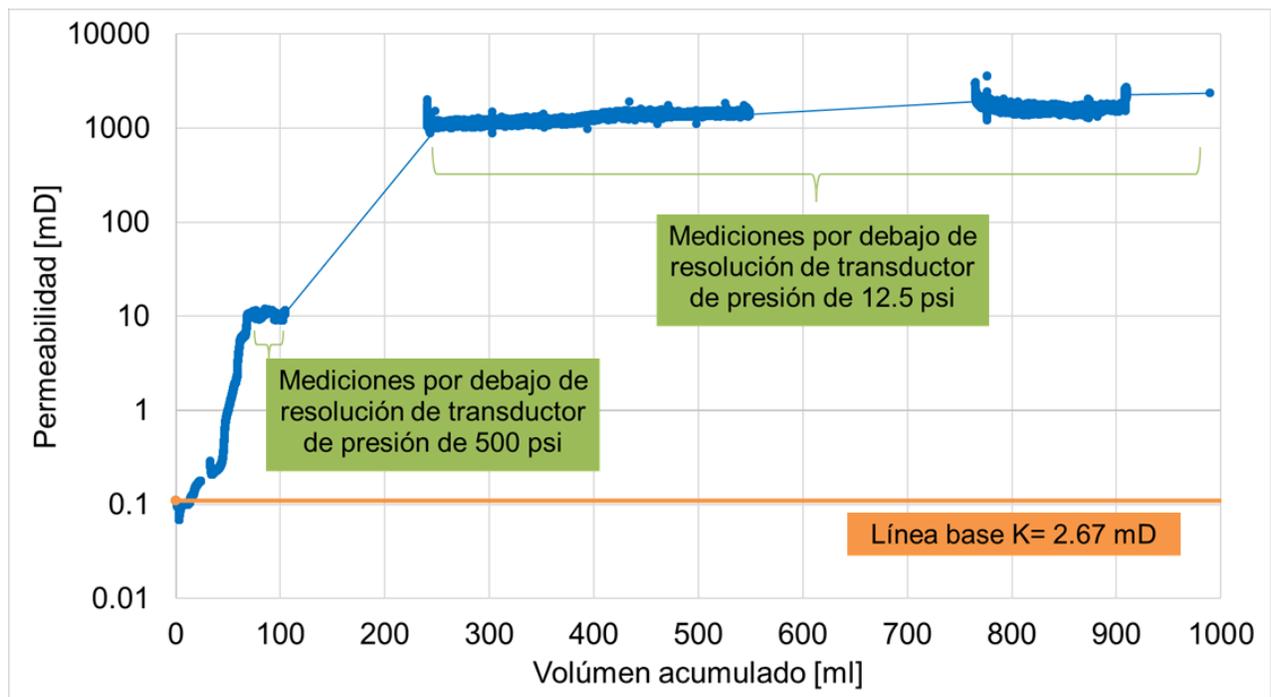


Figura 5.13 Evolución de la permeabilidad al desplazar una disolución de Ácido A al 1 %w, 45 °C y 10 ml/h

En la Figura 5.14 se muestra la disolución de los materiales carbonatados del tapón de la formación KTI.



Figura 5.14 Estimulación en la cara de entrada del tapón de la formación KTI con Ácido A al 1 %w a 45 °C y 10 ml/h

6. Conclusiones

Se evaluó la estimulación de taponos de dolomita utilizando un ácido débil y un ácido fuerte, denominados Ácido A y Ácido Clorhídrico respectivamente, con el propósito de

seleccionar aquel que permita aumentar la permeabilidad absoluta de la roca para incrementar la inyectividad de fluidos viscosos que involucran algunos procesos de EOR. La implementación de procesos de EOR como la inyección de álcali, surfactante y/o polímeros requieren de una permeabilidad superior a 10 mD para admitir los fluidos viscosos al yacimiento sin tener como limitante la presión de fractura de la roca.

Los resultados de las velocidades de reacción obtenidas cualitativamente muestran que para una misma cantidad de roca agregada y de reactivo limitante presente en los ácidos (iones hidronio), la reacción entre la dolomita pulverizada con Ácido Clorhídrico (0.036 %w) ocurre más rápido que con el Ácido A (1 %w). Lo anterior se atribuye al efecto amortiguador que posee el ácido débil, ya que evita los cambios bruscos en el pH durante la reacción y alcanza el equilibrio químico a tiempos más largos.

Durante el desplazamiento de los ácidos en tapones de dolomita con la misma litología y propiedades petrofísicas similares, se observó que la estimulación con Ácido A incrementó la permeabilidad absoluta de 0.3 mD hasta 156 mD, mientras que el desplazamiento del Ácido clorhídrico resultó contraproducente ya que redujo la permeabilidad absoluta de la roca de 0.35 mD a 0.005 mD. El Ácido A estimuló de manera distribuida el tapón de dolomita disolviendo un porcentaje de roca menor que el Ácido Clorhídrico, el cual disolvió de manera puntual la cara de entrada de la roca y causó un daño en el tapón debido al acarreo de finos insolubles provocado por fuerte disolución.

El Ácido Clorhídrico se comportó de acuerdo con lo reportado en la literatura, ya que al ser un ácido más fuerte este alcanza una velocidad de reacción mayor que los ácidos débiles y consecuentemente se gasta antes de penetrar a mayor profundidad en la roca.

Con el propósito de verificar el desempeño del Ácido A en tapones con propiedades petrofísicas diferentes se estimuló un tapón de permeabilidad mayor a los tapones utilizados en el Experimento II y un tapón perteneciente a la formación del Cretácico Tamaulipas Inferior que contiene intercalaciones de caliza, arcilla y pedernal. En ambos tapones se observó una estimulación significativa que aumentó de 2.67 mD hasta 1000 mD para el primer tapón y de 0.11 mD hasta 2175 mD para el segundo tapón.

Bajo las condiciones experimentales establecidas, el Ácido A es el seleccionado para llevar a cabo el acondicionamiento de la roca e implementar posteriormente un proceso de EOR que requiera la inyección de fluidos viscosos al yacimiento como la inyección de álcali, surfactante y/o polímeros.

7. Nomenclatura

K_a	Constante de equilibrio/acidez	
pH	Potencial de Hidrógeno	
M	Concentración molar	$\left[\frac{mol}{L}\right]$
% Pureza	Porcentaje de pureza del ácido	[%]
$[H^+]$	Concentraciones de iones hidronio	$\left[\frac{mol}{L}\right]$
ϕ_e	Porosidad efectiva del tapón	[%]
Vol	Volumen	[ml]
k	Permeabilidad	[mD]
q	Gasto de inyección	$\left[\frac{ml}{s}\right]$
μ	Viscosidad	[cP]
L	Longitud del tapón	[cm]
A	Área del tapón	[cm ²]
ΔP	Diferencial de presión entre la cara de entrada y salida del tapón de roca	[atm]

m_1	Masa inicial del tapón de roca	[g]
V_1	Volumen inicial del tapón de roca	[cm ³]
ρ_{calc}	Densidad del tapón calculada	$\left[\frac{g}{cm^3}\right]$
Δm	Masa disuelta de roca por acción del ácido	[g]
m_2	Masa final del tapón de roca	[g]
$V_{\Delta m}$	Volumen de masa disuelta	[cm ³]
V_{ϕ_2}	Volumen poroso adicional	[cm ³]
V_{ϕ_1}	Volumen poroso inicial	[cm ³]
V_{ϕ_F}	Volumen poroso final	[cm ³]

Anexo A: Ficha técnica de Ácido A/Geo Flow®



GEO FLOW

FICHA TÉCNICA

Disolventes e inhibidores de escamas inorgánicas.

Flamabilidad



Salud Reactividad

Riesgo Específico

Descripción: El producto químico **Geo Flow** ha sido especialmente diseñado para disolver e inhibir escamas inorgánicas.

El producto Geo Flow actúa principalmente con compuestos sólidos a base de Carbonato de Calcio. Está conformado con una mezcla orgánica de ácidos estabilizada cuyo manejo es de menor riesgo comparado con las formulaciones comunes conocidas cuyo contenido principal de ácido clorhídrico. Geo Flow es una formulación que contiene inhibidores de corrosión que asegura el menor daño a las tuberías utilizadas para su transporte y es amigable con diversos materiales poliméricos.

El ácido que constituye al Geo Flow ataca progresivamente el carbonato de calcio transformándolo en sales muy solubles de calcio y descomponiendo el ion carbonato. A diferencia de las formulaciones a base de ácido clorhídrico, el Geo Flow garantiza una descomposición gradual que permite el ingreso del fluido a mayores distancias con mejor acción, a lo largo del sólido que en contacto con la formulación.

Propiedades típicas:

Punto de Ebullición (760 mmHg):	>100°C
Punto de Fusión:	< 0°C
Gravedad Específica (Agua=1):	1.145 (68°F)
Solubilidad en Agua:	Totalmente soluble
Apariencia:	Líquido color ámbar
Viscosidad (cp):	< 16 cP
pH:	5.0

Manejo y almacenamiento:

Medidas de precaución en el manejo y almacenamiento del material:

- Almacenar en lugar seco. Hermeticamente cerrado.
- No hay recomendaciones médicas.

Refiérase a la hoja de datos de seguridad de Geo Flow (MSDS) para cualquier otra información de seguridad y manejo que sean necesarios.

Utilizar los elementos de protección personal así sea muy corta la exposición o la actividad que realizar con la sustancia; mantener estrictas normas de higiene. No fumar ni beber en el sitio de trabajo. Conocer en dónde está el equipo para la atención de emergencias. Leer las instrucciones de la etiqueta antes de usar.

www.geostratos.com

Figura A 1 Ficha técnica del Ácido A/Geo Flow

Anexo B: Ficha técnica de Ácido Clorhídrico

Reactivos Química Meyer

ÁCIDO CLORHÍDRICO A.C.S.	
Hydrochloric Acid	CAT. 0095
HCl	P.M. 36.46
CAS: 7647-01-0	
Apariencia típica:	Líquido claro, fumante.
Uso analítico:	Titulación; acidificación; digestión.
Solubilidad en agua:	Miscible
Densidad:	1.18 g/mL
pKa:	-8
ESPECIFICACIONES	
Ensayo (HCl)	36.5 – 38.0% <i>Máximo permitido</i>
Color (APHA)	10
Residuo después de ignición	5 ppm
Bromuro (Br)	0.005%
Sulfato (SO ₄)	1 ppm
Sulfito (SO ₃)	1 ppm
Sustancias orgánicas extraídas (cerca de 5ppm)	Pasa prueba
Cloro libre	1 ppm
Amonio (NH ₄)	3 ppm
Arsénico (As)	0.01 ppm
Metales pesados (como Pb)	1 ppm
Hierro (Fe)	0.2 ppm
PRESENTACIONES	
NFPA: 3-0-0	500 mL, 1, 2.5, 4, 18 L
	COLOR DE ALMACENAJE: BLANCO

Reactivos Química Meyer, enlace con la ciencia.

Figura A 2 Ficha técnica del Ácido Clorhídrico

Anexo C: Fluorescencia de rayos X de tapones

En la Tabla A 1 se muestran los elementos químicos más significativos que componen las muestras de dolomita utilizadas en el desarrollo experimental de este trabajo.

Tabla A 1 Fluorescencia de rayos X de tapones M444, M445 y M450.

Elemento químico	Cantidad (%)
Calcio	23.64
Magnesio	8.364
Silicio	0.515
Bal*	67.262

*Bal = Compuestos que no se pueden determinar

Anexo D: Análisis Stiff & Davis de Agua de mar (M174k)

INFORME TÉCNICO DE RESULTADOS DEL ANÁLISIS STIFF DAVIS

	Universidad Nacional Autónoma de México Facultad de Química Unidad de Servicios para la Industria Petrolera		
Proyecto: 185183		Solicitud: S315-17	Fecha de entrega: 17/12/2018
Datos de la muestra			
Descripción:	Agua de mar sintética		ID: M174k
Observaciones: Muestra analizada sin acondicionamiento			
Sitio de análisis:		Laboratorios de la USIP	
Metodologías de análisis fisicoquímico			
Parámetro	Normatividad		
Dureza Total	NMX-AA-072-SCFI-2001		
Dureza de Calcio	Standar Methods APHA 3500-Ca/B		
Cloruros Totales	ASTM D 512 (2004)		
Alcalinidad Total	ASTM D 3875 (1997)		
Sulfatos	ASTM D 516 (2002)		
Salinidad	Standar Methods APHA 2520/B		
pH	NMX-AA-008-SFCI-2011		
Temperatura	NMX-AA-007-SCFI-2000		
Densidad Relativa	ASTM D1429-95 (1999)		
Solidos Suspendidos Totales (SST)	NMX-AA-004-SCFI-2000		
Sales Disueltos Totales (SDT)	NMX-AA-034-SCFI-2000		
Solidos Totales (ST)	NMX-AA-004-SCFI-2000		
Resultados del análisis			
Parámetro	Resultado		
Dureza Total (como mg CaCO3/L)	6,431		
Dureza de Calcio (como mg CaCO3/L)	1,835		
Cloruros Totales (como mg Cl/L)	20,446		
Alcalinidad Total (como mg CaCO3/L)	100		
Sulfatos (como mg SO4/L)	2,572.18		
Conductividad (mS/cm)	52.60		
Salinidad	34.31		
pH	7.40		
Temperatura (°C)	20.97		
Densidad Relativa (SG)	1.0292		
Solidos Suspendidos Totales (SST) (mg/L)	30		
Solidos Disueltos Totales (TDS) (mg/L)	40,124		
Solidos Totales (ST) (mg/L)	40,154		
Analista		Firma	
Luis Ruben Cruces Lira			
Recibe		Firma	
Tiffany Abril Ponce Cortés			
Vo.Bo.		Firma	
Simón López Ramírez			

Figura A 3 Análisis Stiff & Davis de Agua de mar (M174k)

INFORME TÉCNICO DE RESULTADOS DEL ANÁLISIS STIFF DAVIS

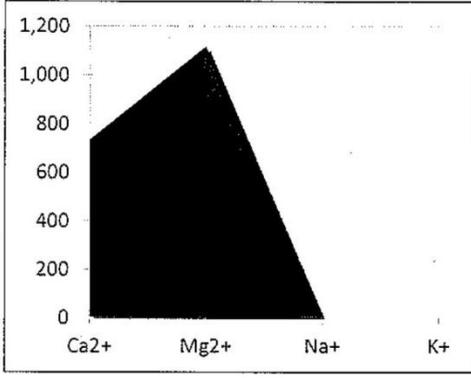
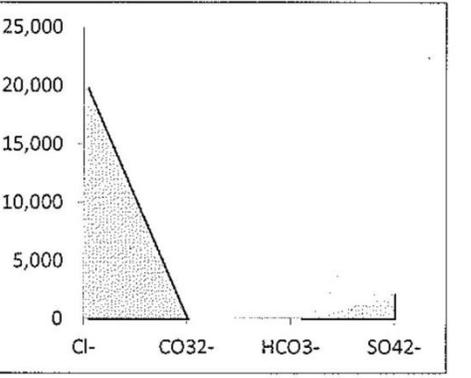
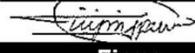
		Universidad Nacional Autónoma de México Facultad de Química Unidad de Servicios para la Industria Petrolera			
Proyecto: 185183		Solicitud: S315-17		Fecha de entrega: 17/12/2018	
Datos de la muestra					
Descripción: Agua de mar sintética				M174k	
ÍNDICE DE ESTABILIDAD DE STIFF & DAVIS (S&DSI)					
Cationes	Concentración (mg/L)		Aniones	Concentración (mg/L)	
Ca ²⁺	735		Cl ⁻	20,446	
Mg ²⁺	1,117		CO ₃ ²⁻	0	
Na ⁺	-		HCO ₃ ⁻	122	
K ⁺	-		SO ₄ ²⁻	2,572.18	
Fuerza iónica		0.46		K	
ρ (g/mL)		1.0271		S&DSI	
				-0.44	
					
OBSERVACIONES					
Si el índice de estabilidad es negativo, existe posibilidad de corrosión. Si el índice de estabilidad es positivo, existe posibilidad de incrustación por precipitación.					
Analista			Firma		
Luis Ruben Cruces Lira					
Recibe			Firma		
Tiffany Abril Ponce Cortés					
Vo.Bo.			Firma		
Simón López Ramírez					

Figura A 4 Análisis Stiff & Davis de Agua de mar (M174k)

Anexo E: Análisis Stiff & Davis de Agua de formación KTI (M768)

INFORME TÉCNICO DE RESULTADOS DEL ANÁLISIS STIFF DAVIS

	Universidad Nacional Autónoma de México Facultad de Química Unidad de Servicios para la Industria Petrolera		
Proyecto: 185183	Solicitud: S391-2	Fecha de entrega: 17/12/2018	
Datos de la muestra			
Descripción:	Agua de formación sintética	ID:	M768
Observaciones: Muestra filtrada con papel de fibra de vidrio de 1.6 µm. (1 ciclo)			
Sitio de análisis:		Laboratorios de la USIP	
Metodologías de análisis fisicoquímico			
Parámetro	Normatividad		
Dureza Total	NMX-AA-072-SCFI-2001		
Dureza de Calcio	Standar Methods APHA 3500-Ca/B		
Cloruros Totales	ASTM D 512 (2004)		
Alcalinidad Total	ASTM D 3875 (1997)		
Sulfatos	ASTM D 516 (2002)		
Salinidad	Standar Methods APHA 2520/B		
pH	NMX-AA-008-SFCI-2011		
Temperatura	NMX-AA-007-SCFI-2000		
Densidad Relativa	ASTM D1429-95 (1999)		
Solidos Suspendidos Totales (SST)	NMX-AA-004-SCFI-2000		
Sales Disueltos Totales (SDT)	NMX-AA-034-SCFI-2000		
Solidos Totales (ST)	NMX-AA-004-SCFI-2000		
Resultados del análisis			
Parámetro	Resultado		
Dureza Total (como mg CaCO ₃ /L)	11,830		
Dureza de Calcio (como mg CaCO ₃ /L)	8,007		
Cloruros Totales (como mg Cl/L)	34,134		
Alcalinidad Total (como mg CaCO ₃ /L)	242		
Sulfatos (como mg SO ₄ /L)	53.87		
Conductividad (mS/cm)	69.43		
Salinidad	46.97		
pH	7.35		
Temperatura (°C)	20.80		
Densidad Relativa (SG)	1.0361		
Solidos Suspendidos Totales (SST) (mg/L)	32		
Solidos Disueltos Totales (TDS) (mg/L)	59,367		
Solidos Totales (ST) (mg/L)	59,399		
Analista		Firma	
Luis Ruben Cruces Lira			
Recibe		Firma	
Tiffany Abril Ponce Cortés			
Vo.Bo.		Firma	
Simón López Ramírez			

Figura A 5 Análisis Stiff & Davis de Agua de formación (M768)

INFORME TÉCNICO DE RESULTADOS DEL ANÁLISIS STIFF DAVIS

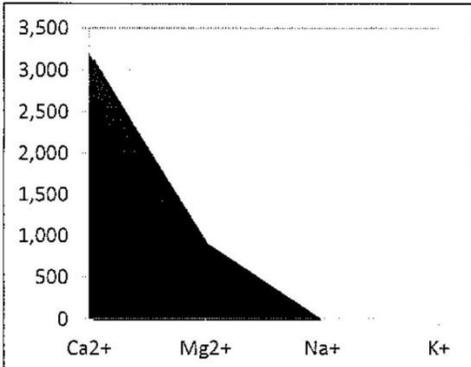
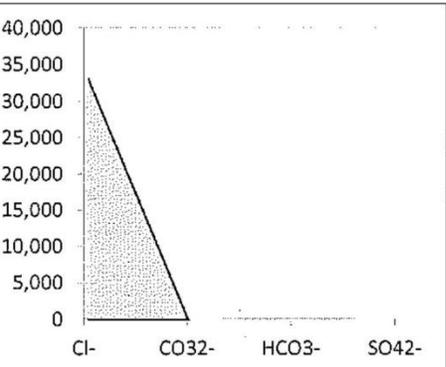
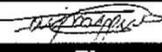
	Universidad Nacional Autónoma de México Facultad de Química Unidad de Servicios para la Industria Petrolera						
				Hoja 2 de 2			
Proyecto: 185183	Solicitud: S391-2	Fecha de entrega:	17/12/2018				
Datos de la muestra							
Descripción:	Agua de formación sintética		M768				
ÍNDICE DE ESTABILIDAD DE STIFF & DAVIS (S&DSI)							
Cationes	Concentración (mg/L)	Aniones	Concentración (mg/L)				
Ca ²⁺	3,206	Cl ⁻	34,134				
Mg ²⁺	929	CO ₃ ²⁻	0				
Na ₊	-	HCO ₃ ⁻	296				
K ⁺	-	SO ₄ ²⁻	53.87				
<table border="1"> <tr> <td>Fuerza iónica</td> <td>0.70</td> </tr> </table>		Fuerza iónica	0.70	<table border="1"> <tr> <td>K</td> <td>3.83</td> </tr> </table>		K	3.83
Fuerza iónica	0.70						
K	3.83						
<table border="1"> <tr> <td>p (g/mL)</td> <td>1.0340</td> </tr> </table>		p (g/mL)	1.0340	<table border="1"> <tr> <td>S&DSI</td> <td>0.09</td> </tr> </table>		S&DSI	0.09
p (g/mL)	1.0340						
S&DSI	0.09						
							
OBSERVACIONES							
Si el índice de estabilidad es negativo, existe posibilidad de corrosión. Si el índice de estabilidad es positivo, existe posibilidad de incrustación por precipitación.							
Analista		Firma					
Luis Ruben Cruces Lira							
Recibe		Firma					
Tiffany Abril Ponce Cortés							
Vo.Bo.		Firma					
Simón López Ramírez							

Figura A 6 Análisis Stiff & Davis de Agua de formación (M768)

Referencias

- Academy, K. (2019). *Khan Academy: Equilibrio Químico*. Obtenido de <https://es.khanacademy.org/science/chemistry/chemical-equilibrium/equilibrium-constant/a/the-equilibrium-constant-k>
- Al-Mutairi, S., Nasr-El-Din, H., & Hill, A. (s.f.). *Droplet size analysis of emulsified acid*.
- Bert B. Williams, J. E. (1979). *Acidizing Fundamentals*. Dallas: Society of Petroleum Engineers of AIME.
- Boyun Guo, Lyons, W. C., & Ghalambor, A. (2007). *Petroleum Production Engineering, a computer-assited approach*. . Elsevier Science & Technology Books.
- Boyun Guo, Xinghui Liu, & Xuehao Tan. (2017). *Petroleum Production Engineering, Chapter 13: Acidizing*. Elsevier.
- Buijse, M., de Boer, P., Breukel, B., Klos, M., & Burgos, G. (2003). *Organic Acids in Carbonate Acidizing*. Netherlands: Society of Petroleum Engineers.
- Chang, F., Nasr-El-Din, & Lindvig, T. (2008). *Matrix acidizing of carbonate reservoirs using organic acids and mixture of hcl and organic acids*. Denver, Colorado: Society of Petroleum Engineers.
- Chang, R., & College, W. (2002). *Química*. México: McGraw-Hill .
- Clark, J. (Noviembre de 2013). *Chemguide*. Obtenido de <https://www.chemguide.co.uk/physical/acidbaseeqia/phcurves.html>
- Davies, S., & Kelkar, S. (2007). *Middle East & Asia Reservoir Review*. Schlumberger.
- Economides, M. J., Hill, A. D., Ehlig-Economides, C., & Zhu, D. (2013). *Petroleum Production Systems, Second Edition*. Westford, Massachusetts.: Prentice Hall.
- Garaicochea, F. (1985). *Apuntes de estimulación de pozos*. Ciudad de México: Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Ingeniería.
- Garritz, A., Gasque, L., & Martínez, A. (2005). *Química universitaria*. Ciudad de México: Pearson Educación.
- Gillespie, Humphreys, Baird, & Robinson. (1990). *Química*. Reverté.
- Hendrickson, A. R., Thomas, R. L., & Economides, M. J. (1992). *Developments in Petroleum Science. Volume 30. Chapter 13: Stimulation of Carboate Reservoirs*. New York.: Elsevier B.V.
- Hendrickson, A., Thomas, R., & Economides, M. (1992). *Developments in Petroleum Sciencie, Chapter 13: Stimulation of carbonate reservoirs*. Elsevier B. V.
- Huner, K. H., & Pshtiwan, M. J. (2018). *Matrix acidizing of carbonate formations: a case study*. Erbil, Irak: International Journal of Engineering and Techniques.

- Jayaraman, A., & Saxena, R. (1996). *Corrosion inhibitors in hydrocarbon systems*. Denver, Colorado: NACE International.
- Kalfayan, L. (2008). *Production enhancement with acid stimulation 2nd ed.* Tulsa, Oklahoma: PennWell.
- Khan Academy. (2 de Julio de 2019). *Khan Academy*. Obtenido de <https://www.khanacademy.org/test-prep/mcat/chemical-processes/titrations-and-solubility-equilibria/a/acid-base-titration-curves>
- Madrid, M. (2017). *Portal del petróleo, Fracturamiento Ácido*. Obtenido de http://www.portaldelpetroleo.com/2016/06/fracturamiento-acido_25.html.
- McLeod, H. O. (2007). *Petroleum Engineering Handbook, Volume IV Production Operations Engineering. Chapter 7: Matrix Acidizing*. Richardson, Texas.: Society of Petroleum Engineers.
- McLeod., H. O. (1989). *Significant Factor for Successful Matrix Acidizing*. New Mexico Tech., Socorro, New Mexico.: SPE 20155.
- Milligan, M. (1994). *Well Stimulation Using Acids*. Canada: The Journal of Canadian Petroleum Technology.
- Mohamed, R., Rabie, A., & Nasr-El-Din, H. (2015). *A new technique to increase the performance of organic acids to stimulate carbonate reservoirs at high acid concentrations*. Texas: Society of Petroleum Engineers.
- Muecke, T. W. (1982). *Principles of Acid Stimulation*. Dallas, Texas, USA.: Society of Petroleum Engineers.
- Mumallah, N. (1991). *Factors influencing the reaction rate of hydrochloric acid and carbonate rock*. Anaheim, California.: Society of Petroleum Engineers.
- Schlumberger. (2019). Obtenido de https://www.slb.com/services/technical_challenges/carbonates.aspx
- Schlumberger. (2019). *Oilfield Glossary*. Obtenido de <https://www.glossary.oilfield.slb.com/Terms/w/wormhole.aspx>
- Schlumberger. (2019). *Oilfield Glossary*. Obtenido de https://www.glossary.oilfield.slb.com/Terms/m/mud_acid.aspx
- Taber, J. J., Martin, F., & Seright, R. (1997). *EOR Screening Criteria Revised-Part 1: Introduction to Screening Criteria and Enhanced Recovery Field Projects*. Tulsa, Oklahoma: SPE.
- Taylor, K., Nasr-EL-Din, H., & Mehta, S. (2006). *Anomalous acid reaction rates in carbonate reservoir rocks*. Tulsa, Oklahoma: Society of Petroleum Engineers.
- Yang, F., Nasr-El-Din, H., & Al-Harbi, B. (2012). *Acidizing sandstone reservoirs using HF and formic acids*. Lafayette, Louisiana: Society of Petroleum Engineers.