

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA



TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**OPTIMIZACIÓN DE LOS COMPONENTES DE UNA FORMULACIÓN ÁLCALI, SURFACTANTE Y
POLÍMERO (ASP) CON POTENCIAL EMPLEO EN RECUPERACIÓN MEJORADA DE UN CRUDO
DEL OCCIDENTE DEL PAÍS**

Trabajo Especial de Grado
presentado ante la ilustre Universidad
Central de Venezuela, por la
Br. Keily M. Mendoza F., para optar
al título de Licenciada en Química

TUTORES: DRA. EGLÉ PIETRI
M.Sc. GIOVANNY ARENAS

CARACAS, OCTUBRE DE 2010.

Los abajo firmantes asignados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del trabajo Especial de Grado titulado: "Optimización de los componentes de una formulación Álcali, Surfactante y Polímero (ASP) con potencial empleo en recuperación mejorada de un crudo del occidente del país". Presentado por la Br. Keily M. Mendoza F., certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciada en Química, opción tecnología.

Dra. Eglé Pietri

(Tutor)

M.Sc. Giovanni Arenas

(Tutor)

Dr. Marcos Rosa-Brussin

(Jurado)

Dr. José Sorrentino

(Jurado)

Este trabajo contiene los resultados obtenidos en las pruebas de emulsificación espontánea de los sistemas ASP. El objetivo de esta investigación, es definir la concentración óptima de álcali, surfactante y polímero, con potencial empleo en la recuperación mejorada de crudo en un yacimiento al occidente del país.

Para dar cumplimiento al objetivo planteado, se realizaron pruebas de comportamiento de fase a 55°C, temperatura de yacimiento, de sistemas crudo, álcali, surfactante, y polímero, observando el intervalo de concentración donde se produce la zona de emulsificación espontánea de la fase acuosa.

Los resultados evidenciaron que la concentración óptima de álcali fue 10000 ppm, surfactante 696 ppm y polímero 2100 ppm, con valores de tensión interfacial crudo/agua de 0,002 mN/m, un valor ultra bajo ideal para establecer condiciones propicias que contribuyan al incremento del recobro de petróleo por el aumento de la evidencia de barrido de crudo en el medio poroso.

Para validar las propiedades de esta formulación ASP, se realizaron pruebas de desplazamiento con núcleos de berea bajo condiciones sucedáneas de yacimiento (temperatura, presión, permeabilidad, porosidad y fluidos acuosos y oleico). La recuperación total de crudo promedio fue de 72,32% con respecto al POES, lo que evidenció una adecuada eficiencia para la recuperación de petróleo, logrando disminuir la saturación de petróleo residual en el medio poroso. Este comportamiento fue debido a la sinergia fisicoquímica de los componentes de la mezcla ASP, las tensiones interfaciales ultra bajas del agua – petróleo y por la favorable relación de movilidad causada con el incremento de la viscosidad de la fase acuosa desplazante.

Finalmente, se evaluó la adsorción de los componentes de la fórmula en el medio poroso en las pruebas de desplazamiento analizando los efluentes obtenidos. Se obtuvieron valores de retención de los componentes ASP en la roca y no se evidenció problemas de incompatibilidad en los fluidos inyectados en la roca, esto contribuyó a definir la proporción final de los componentes de la formulación ASP.

Las pruebas de adsorción de los componentes de la fórmula en el medio poroso mostraron que un 33,45 %m/m de álcali, 34,98 %m/m del polímero y 20,86 %m/m se adsorbieron en la berea. Por otra parte, el 61,16 %m/m del surfactante migró hacia el seno del crudo.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Etapas de explotación y procesos de recuperación mejorada.....	3
Figura 2. Moléculas de surfactantes adsorbidas en una interfase aceite/agua.....	8
Figura 3. Adsorción de surfactantes en diferentes interfases.....	9
Figura 4. Micela: agregado de moléculas de surfactante.....	11
Figura 5. Tensión superficial en función de la concentración de surfactante para determinar la concentración micelar crítica.....	13
Figura 6. Surfactante aniónico SDS.....	15
Figura 7. Proceso de inyección de soluciones alcalinas.....	17
Figura 8. Proceso de inyección de polímeros.....	21
Figura 9. Proceso de inyección de mezclas ASP.....	23
Figura 10. Fuerzas atractivas que actúan sobre las moléculas en el seno de la interfase y del seno de cada líquido.....	25
Figura 11. Diferentes fuerzas a las que están sometidas las moléculas de la interfase y del seno de cada líquido.....	27
Figura 12. Disminución de TIF que permite el contacto entre nódulos de crudo antes aislados.....	28
Figura 13. Placa de Wilhelmy.....	28
Figura 14. Método de la placa de Wilhelmy.....	29
Figura 15. Gota giratoria.....	30
Figura 16. Comportamiento de fases en sistemas ternarios agua/crudo/surfactante.....	33
Figura 17. Curva típica de permeabilidad relativa para un sistema agua/petróleo.....	38
Figura 18. Porosidad de una roca.....	39
Figura 19. Resina de intercambio catiónico purolite C-100.....	52

Figura 20. Tensiómetro Dataphysics DCAT 21.....	53
Figura 21. Tensiómetro de gota giratoria modelo (SVT 20).....	54
Figura 22. Densímetro digital automático DMA 4500M.....	55
Figura 23. Refractómetro digital automático RX-500.....	55
Figura 24. Reómetro physica, MCR-300.....	56
Figura 25. Procedimiento experimental para la determinación de la CMC.....	58
Figura 26. Procedimiento experimental para la determinación de la concentración del álcali.....	59
Figura 27. Comportamiento de fase de sistemas bifásicos crudo/álcali.....	60
Figura 28. Representación esquemática del equipo de desplazamiento utilizado para determinar la concentración de polímero.....	61
Figura 29. Esquema del sistema de desplazamiento roca-fluido empleado en la formulación ASP.....	64
Figura 30. Empacado del núcleo de berea con un cilindro de termo-encogible....	65
Figura 31. Empacado por ajuste térmico del termo-encogible.....	65
Figura 32. Manga protectora del núcleo.....	66
Figura 33. Celda instalada en el horno.....	66
Figura 34. Efluentes obtenidos a través de las pruebas de desplazamiento roca-fluido.....	68
Figura 35. Variación de la coloración durante la titulación con Hyamine 1622.....	70
Figura 36. Determinación de la concentración micelar crítica (CMC).....	76
Figura 37. Sistemas bifásicos crudo/agua con surfactante.....	77
Figura 38. Tensión interfacial crudo/agua en función del surfactante aniónico.....	79
Figura 39. Pruebas de comportamiento de fase en sistemas crudo/agua a 55°C y 24 Horas de equilibrio, variando la concentración de álcali.....	81
Figura 40. Comportamiento de fase de sistemas crudo/agua, variando la concentración de álcali.....	85

Figura 41. Pruebas de comportamiento de fase en sistemas crudo/ASP a 55°C.....92

Figura 42. Viscosidad del polímero en función de la tasa de corte a 55°C a varios tiempos de observación.....95

Figura 43. Tensión superficial agua/aire en soluciones de surfactantes (696) ppm a varios tiempo de observación.....97

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Criterios para aplicación de la tecnología ASP.....	41
Tabla 2. Propiedades fisicoquímicas del crudo.....	49
Tabla 3. Composición del agua del lago de Maracaibo (ALM).....	50
Tabla 4. Reactivos y cantidades necesarias para la preparación de dos litros de la solución ALM.....	51
Tabla 5. Propiedades fisicoquímicas de la resina purolite C-100.....	52
Tabla 6. Especificaciones del tensiómetro de gota giratoria (SVT 20).....	54
Tabla 7. Composición química de los núcleos de berea.....	62
Tabla 8. Clasificación del agua según su dureza.....	73
Tabla 9. Valores de tensión superficial para diferentes concentraciones del surfactante aniónico.....	75
Tabla 10. Valores de TIF crudo/agua variando la concentración del surfactante.....	78
Tabla 11. Valores de TIF crudo/agua, variando la concentración de álcali.....	83
Tabla 12. Valores de TIF de sistemas crudo/agua variando la concentración de surfactante en presencia de 10000 ppm de álcali, a 55°C.....	86
Tabla 13. Propiedades petrofísicas de los núcleos de berea empleados en las pruebas de desplazamiento con polímero.....	89
Tabla 14. Propiedades fisicoquímicas obtenidas de las pruebas de desplazamiento roca-fluido variando la concentración de polímero.....	91
Tabla 15. Valores de TIF de sistemas crudo/ASP a 55°C.....	93
Tabla 16. Valores de viscosidad de solución de polímero a 13,37 seg ⁻¹ y 55°C a varios días de monitoreo reológico.....	96
Tabla 17. Prueba de estabilidad térmica: valores de la tensión superficial agua/aire a varios días de monitoreo en soluciones de surfactantes.....	97

Tabla 18. Condiciones operacionales de las pruebas de desplazamiento roca-fluido empleado en la fórmula ASP optimizada.....	99
Tabla 19. Propiedades fisicoquímicas obtenidas en las pruebas de desplazamiento roca-fluido empleando la formulación optimizada ASP.....	100
Tabla 20. Resultados iniciales de álcali en las pruebas de desplazamiento roca-fluido en la prueba 1.....	102
Tabla 21. Datos de la titulación en efluente de la prueba de desplazamiento roca-fluido para la determinación del álcali eluido (prueba 1).....	102
Tabla 22. Resultados iniciales de álcali en las pruebas de desplazamiento roca-fluido en la prueba 2.....	103
Tabla 23. Datos de la titulación en efluente de la prueba de desplazamiento roca-fluido para la determinación del álcali eluido (prueba 2).....	103
Tabla 24. Resultados iniciales de surfactantes en las pruebas de desplazamiento roca-fluido en la prueba 1.....	105
Tabla 25. Datos de la titulación en efluente de la prueba de desplazamiento roca-fluido para la determinación del surfactante eluido (prueba 1).....	105
Tabla 26. Resultados iniciales de surfactante en las pruebas de desplazamiento roca-fluido en la prueba 2.....	106
Tabla 27. Datos de la titulación en efluente de la prueba de desplazamiento roca-fluido para la determinación del surfactante eluido (prueba 2).....	106
Tabla 28. Adsorción del surfactante en la roca y el crudo de la pruebas de desplazamiento roca- fluido.....	108

I. Introducción

En el estado actual de la tecnología y en las condiciones económicas vigentes, se abandona un yacimiento petrolero cuando éste ha producido un 30% del crudo existente originalmente, quedando aún el 70% del crudo original en el yacimiento. Este crudo está atrapado por las fuerzas capilares y, por lo tanto, no movilizable por las técnicas convencionales de drenaje acuoso.

En los años 70, se realizó un gran esfuerzo de investigación financiado por la industria petrolera para estudiar procedimientos susceptibles para recuperar el petróleo abandonado. Estos métodos llamados de recuperación asistida o mejorada del petróleo (RMP en español, EOR en Inglés), implican la inyección de fluidos destinados a desplazar el petróleo. Uno de los métodos químicos de los más prometedores desde el punto de vista de la recuperación mejorada, pero de los más complejos desde el punto de vista técnico, es la inyección de surfactantes para generar tensiones interfaciales ultra bajas.

En los procesos de recuperación mejorada de crudos, mediante la inyección de aditivos químicos, surge la necesidad de comprender cada vez mejor la naturaleza de las interacciones entre las sustancias que se inyectan al yacimiento y los fluidos presentes en él. Esta es una necesidad imperiosa ya que muchos de los componentes que se incorporan a estas formulaciones químicas, pueden mostrar comportamientos anómalos o incompatibilidades frente a los fluidos del yacimiento bajo las condiciones de temperatura y presión que predominen en el área. Gran parte de las formulaciones desarrolladas para el recobro de crudo son el resultado de estudios integrales de laboratorio, los cuales involucran la evaluación de interacciones fluido-fluido y fluido-roca. La evaluación de las interacciones fluido-fluido constituye uno de los primeros pasos hacia la selección del sistema químico con la factibilidad para ser probado dentro del medio poroso. Desde hace aproximadamente diez años, los estudios realizados para procesos de recuperación mejorada mediante inyección de sustancias químicas han reconocido el potencial de la inyección de las mezclas álcali-surfactante-polímero

(ASP). La tecnología ASP es un método de recuperación mejorada terciaria que se beneficia de las propiedades fisicoquímicas de cada uno de los componentes. Estas mezclas actúan principalmente sobre las fuerzas capilares, las cuales son las principales responsables de la retención del crudo en yacimientos. La mezcla ASP disminuye la tensión interfacial (TIF) entre el crudo y el agua, promueve la activación de surfactantes naturales y mejora la capacidad desplazante del fluido inyectado (control de movilidad).

Se ha desarrollado y aplicado en estos últimos años inyecciones de mezclas ASP para aumentar el factor de recobro entre 10 y 20% sobre la inyección de agua, y a su vez un incremento en la producción promedio por pozo. Es por ello, que surge la necesidad de realizar este trabajo de investigación, ya que, se estima que la formulación óptima de una mezcla de álcali, surfactante y polímero puede originar una condición de equilibrio trifásico con un crudo del occidente del país de tal manera que aumente en el valor del número capilar, y por tanto, su empleo como método químico de recuperación mejorada.

II. Revisión Bibliográfica

1. RECUPERACIÓN MEJORADA.

La recuperación mejorada de petróleo se define como la “extracción de petróleo por inyección de materiales no presentes normalmente en el yacimiento”^[1]. Esta definición fue asumida por la Industria Petrolera Venezolana en el año 1998, cuando se realizó el primer Congreso de Recuperación Mejorada de PDVSA en Caraballeda, donde se llegó a la definición:

“La Recuperación Mejorada de Petróleo involucra a todos los procesos que incrementen económicamente el recobro de hidrocarburos, mediante la inyección de fluidos y energía al yacimiento”.

Los métodos de recuperación de crudos se dividen en tres grandes grupos: primaria, secundaria y terciaria (figura 1).

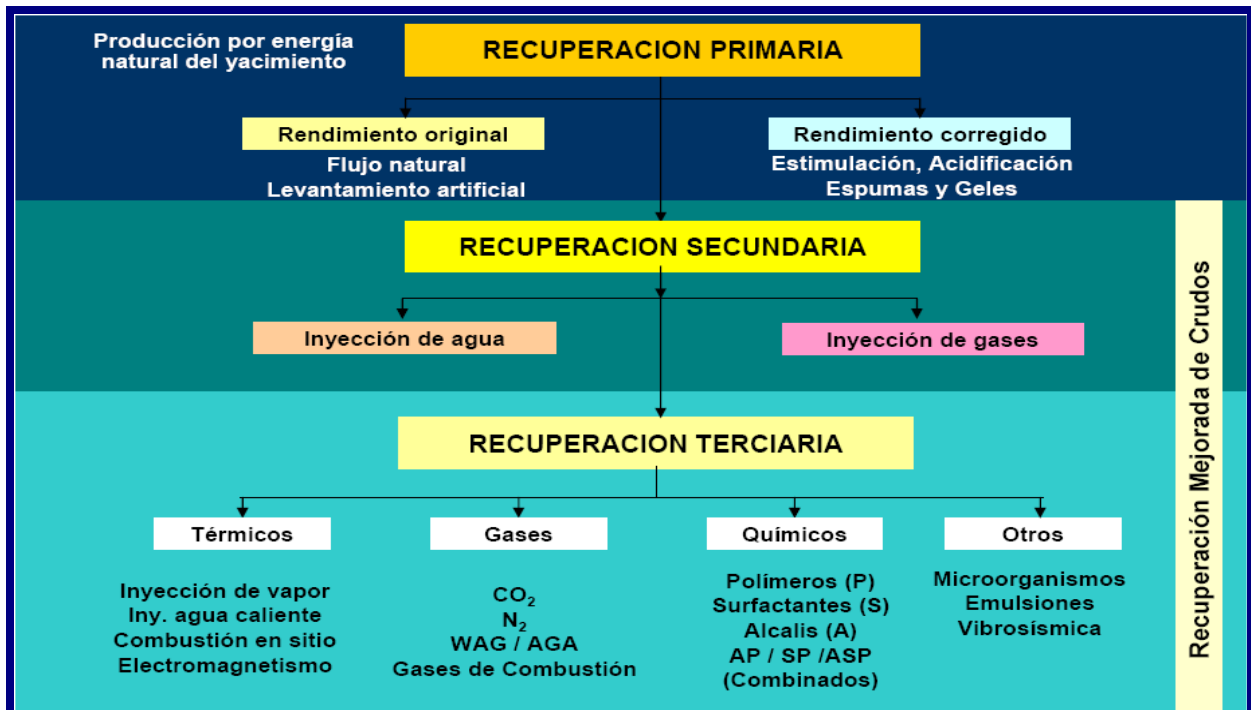


Figura 1. Etapas de explotación y procesos de recuperación mejorada ^[2].

1.1. Recuperación Primaria

Durante este período, el petróleo se drena naturalmente hacia los pozos bajo el efecto del gradiente de presión existente entre el fondo de los pozos y el seno del yacimiento.

En muchos yacimientos profundos la presión es mayor que la presión hidrostática, lo que hace que el petróleo llegue a la superficie con el solo aporte energético del yacimiento.

Cuando el pozo no es eruptivo, o cuando la presión se ha reducido, se necesita un aporte externo de energía para disminuir la presión en el fondo del pozo. O bien se bombea el crudo desde el fondo del pozo, o bien se utiliza el método del levantamiento con gas; este consiste en inyectar gas en el fondo del pozo de tal forma que el fluido producido sea una mezcla de gas y petróleo de densidad suficientemente baja para llegar a la superficie a través del efecto de la presión del yacimiento.

El período de recuperación primaria tiene una duración variable, pero siempre se lleva a cabo, ya que permite recoger numerosas informaciones sobre el comportamiento del yacimiento, las cuales son de primera importancia para la planificación de la explotación.

La recuperación primaria finaliza cuando la presión del yacimiento ha bajado demasiado, o cuando se están produciendo cantidades demasiado importantes de otros fluidos (gas, agua). El porcentaje de recuperación primaria es en promedio del orden de 10-15% pero puede ser tan bajo como 5% en yacimientos sin gas disuelto o alcanzar 20% y aún más en yacimientos que poseen una baja permeabilidad.

En el pasado se explotaba el yacimiento en recuperación primaria hasta que los gastos de explotación se vuelvan prohibitivos, en cuyo momento se pasaba a los métodos de recuperación secundaria. Hoy en día se inician las

operaciones de recuperación secundaria mucho antes de llegar a este punto, y la escogencia del método de explotación en un yacimiento o en una parte de un yacimiento obedece a criterios de optimización [2].

1.2. Recuperación Secundaria

Los métodos de recuperación secundarios consisten en inyectar al yacimiento un fluido menos costoso que el petróleo para mantener un gradiente de presión. Estos fluidos se introducen en los pozos inyectoros, y se desplazan en el medio poroso arrastrando parte del petróleo hacia los pozos productores.

Hasta el principio de los años 70, el bajo precio del crudo hacía que los únicos fluidos susceptibles de inyectarse económicamente eran el agua, y en algunos casos el gas natural.

El drenaje por agua permite elevar la recuperación del original oil in-situ hasta un promedio de 25-30%, con variaciones desde 15 hasta 40% según los casos [2].

1.3. Recuperación Terciaria.

Después de las recuperaciones primaria y secundaria, el yacimiento contiene todavía 60-80% (promedio 70%) del crudo originalmente en sitio. Esto se debe a que la eficiencia de los métodos de recuperación primaria y secundaria está limitada por dos factores:

- A nivel de poros, el crudo alcanza una saturación residual suficientemente baja para encontrarse en forma de esferas discontinuas, atrapadas por las fuerzas capilares.
- A nivel del yacimiento, existen ciertas zonas en las cuales el fluido inyectado durante la recuperación secundaria no penetra, por la baja permeabilidad de estas zonas, porque siguen caminos preferenciales, o porque la geometría de implantación de los pozos no es favorable.

Con el aumento del precio del crudo en la década de los 70, es rentable inyectar otros fluidos aparte del agua con el propósito de aumentar la recuperación final y se han realizado numerosas investigaciones en este sentido.

Entre los métodos cuyo propósito es mejorar la eficiencia del desplazamiento mediante una reducción de las fuerzas capilares, se pueden citar el uso de solventes miscibles con el crudo y la obtención de baja tensión interfacial con soluciones de surfactantes o soluciones alcalinas. Para mejorar la eficiencia de barrido se puede reducir la viscosidad del crudo mediante calentamiento, aumentar la viscosidad del agua con polímeros hidrosolubles, u obstruir los caminos preferenciales por ejemplo con espumas ^[2].

Los métodos actualmente propuestos para la recuperación mejorada involucran uno o varios de estos aspectos. En lo que se refiere al uso de surfactantes, se destacan los siguientes:

- Drenaje miscible con micro emulsiones.
- Drenaje inmisible con soluciones de surfactantes y polímeros (y a veces álcali).
- Inyección de vapor con surfactante – espumas.

La recuperación mejorada se refiere a los procesos aplicados para incrementar el recobro en las etapas posteriores a la recuperación primaria de manera que abarca tanto las técnicas de recuperación secundaria como terciaria ^[2].

2. MÉTODOS DE RECUPERACIÓN MEJORADA EMPLEANDO MÉTODOS QUÍMICOS

Esta categoría dentro de los métodos de recuperación mejorada actualmente empleados a nivel mundial incluye los métodos en los cuales la estimulación al yacimiento es realizada mediante la inyección de aditivos químicos. Los métodos químicos han sido ampliamente estudiados por su eficacia, sin embargo, han sido desechados en ocasiones en las que el precio del petróleo es bajo, donde el principal argumento señalado es la baja rentabilidad del proceso, debido principalmente a los costos de los aditivos químicos ^[2].

Los métodos de recuperación mejorada por métodos químicos incluyen:

- Procesos de inyección de surfactante.
- Inyección de soluciones poliméricas.
- Inyección de soluciones alcalinas.

2.1. Surfactantes.

2.1.1. Definición de surfactante.

Los surfactantes son sustancias químicas que se adsorben o se concentran en una superficie o una interfase líquido/líquido, alterando notablemente las propiedades interfaciales. “surfactante” es un término normalmente utilizado para designar en forma abreviada los “compuestos con actividad interfacial”; también conocidos como anfífilos o tensoactivos, son sustancias que poseen una doble afinidad, que desde el punto de vista fisicoquímico, se podría definir como una dualidad polar – apolar ^[3].

Químicamente, los surfactantes se caracterizan por tener una estructura molecular que contiene un grupo que posee poca ó nula atracción por el agua, conocido como grupo lipofílico o hidrofóbico, junto a otro grupo que tiene fuerte atracción por el agua, llamado el grupo hidrofílico. Normalmente, el grupo hidrofóbico es una cadena de carbonos lineal o ramificada, conocida como “cola”, mientras que la porción hidrofílica es un grupo con determinado carácter polar, conocida como “cabeza de la molécula” [4] (figura 2).

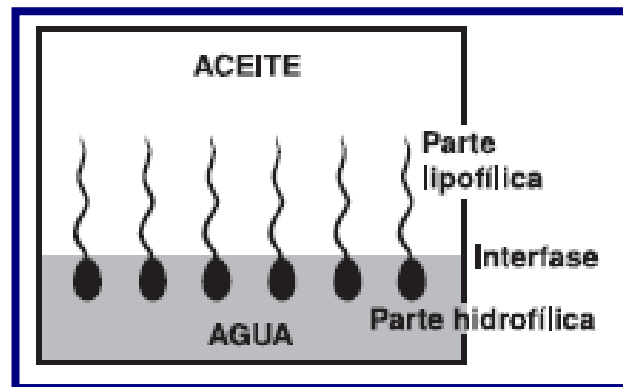


Figura 2. Moléculas de surfactantes adsorbidas en una interfase aceite/agua [3].

2.1.2. Propiedades del surfactante.

Todos los usos de los surfactantes provienen de dos propiedades fundamentales: su capacidad de adsorberse a las interfases (adsorción) y su tendencia a asociarse para formar estructuras organizadas (asociación).

2.1.2.1. Adsorción

La dualidad polar-apolar de las moléculas de surfactantes, les confiere propiedades muy particulares. Para satisfacer su doble afinidad, las moléculas de surfactantes se ubican en la interfase (frontera entre dos fases inmiscibles) de tal forma que su grupo polar se orienta hacia la fase acuosa y su grupo apolar se oriente hacia la fase oleica [5].

La adsorción es un fenómeno espontáneo impulsado por la disminución de energía libre del surfactante al ubicarse en la interfase y satisfacer total o parcialmente su doble afinidad polar-apolar. La adsorción de un surfactante en una superficie gas-líquido o en una interfase líquido-líquido, produce en general una reducción de la tensión superficial o interfacial. La tensión es responsable de la curvatura de las interfases, de la formación de gotas, de un gran número de inestabilidades capilares y de numerosos fenómenos de estabilización de interfases. Las fuerzas capilares involucradas pueden ser considerables y se pueden encontrar aplicaciones en la fabricación de adhesivos, la recuperación mejorada de petróleo, la colocación de una monocapa protectora, la contracción de capas de petróleo flotando, entre otros [5].

El descenso de la tensión favorece la deformación y la ruptura de una interfase, la formación de sistemas dispersos como las emulsiones o las espumas, la movilización del petróleo residual, la limpieza industrial, entre otros.

La adsorción de surfactantes no se limita a las interfases fluido-fluido. Ella se produce también en las interfases líquido-sólido, y eventualmente gas-sólido. La fuerza motriz de la adsorción en una interfase líquido-sólido puede incluir uno o varios de los efectos siguientes: atracción polar por la presencia de cargas eléctricas en el sólido, efecto hidrófobo, formación de estructuras de baja energía, así como algunos otros efectos de menor interés (figura 3).



Figura 3. Adsorción de un surfactante en diferentes interfases [4].

Cualquiera sea el caso, siempre es la presencia de una capa (en general monocapa) de surfactante a la interfase que es responsable de un determinado número de fenómenos utilizados en las aplicaciones.

La adsorción de surfactantes iónicos permite producir un efecto antiestático. Si el balance de cargas adsorbidas no alcanza la neutralidad, las superficies tienden a repelerse, lo cual constituye un mecanismo de estabilización de sistemas dispersos. El impedimento estérico producido por moléculas de surfactante adsorbidas puede ser también responsable de la estabilización de muchos sistemas dispersos [6].

La adsorción de surfactantes en las interfases puede modificar los equilibrios trifásicos sólido-fluido-fluido y conducir a la extensión en forma de una monocapa o al cambio de mojabilidad de una superficie, fenómenos que son ampliamente utilizados en procesos industriales tales como la hidrofiliación y la hidrofobación, la flotación, el secado, la lubricación, la detergencia, entre otros [6].

Los estudios de adsorción normalmente pretenden determinar: la velocidad de adsorción del surfactante, la concentración de moléculas adsorbidas, la forma u orientación que las moléculas del surfactante adquieren cuando se adsorben en una interfase, los cambios de energía libre interfacial que ocurren y las características que adquieren las interfases en presencia de un surfactante.

En los procesos de recuperación mejorada de crudos, en los cuales se utilizan surfactantes, se pretende siempre disminuir la tensión interfacial, del sistema crudo/agua, a valores ultra bajos (10^{-3} dinas/cm, muy baja energía libre interfacial) con las mínimas concentraciones posibles de surfactante [7].

2.1.2.2. Asociación

La asociación que ocurre entre las moléculas de surfactantes en una solución acuosa se llama micelización, y los agregados son llamados micelas (figura 4).

Las micelas son polímeros de asociación en los cuales el surfactante alcanza una energía libre menor. En general, las micelas son agregados más o menos esféricas que se forman cuando el grado de saturación del surfactante es tal que no hay más área disponible en la interfase para la adsorción de moléculas del agente tensoactivo, y en tal caso, se agrupan orientando la parte estructural afín hacia al solvente, y la parte estructural no afín hacia el interior de la micela. En solución acuosa la fuerza motriz principal que favorece la formación de micelas es el efecto hidrófobo, es decir, la sustracción de la parte apolar del surfactante del contacto con las moléculas de agua y la formación de un contacto más favorable desde el punto de vista energético con las partes apolares de otras moléculas de surfactante ^[3, 6, 8]. En esta solución, las micelas pueden agrupar varias decenas y aún algunos centenares de moléculas; la dimensión y la geometría de estos conglomerados dependen esencialmente de la estructura del surfactante y del ambiente físico-químico ^[9].

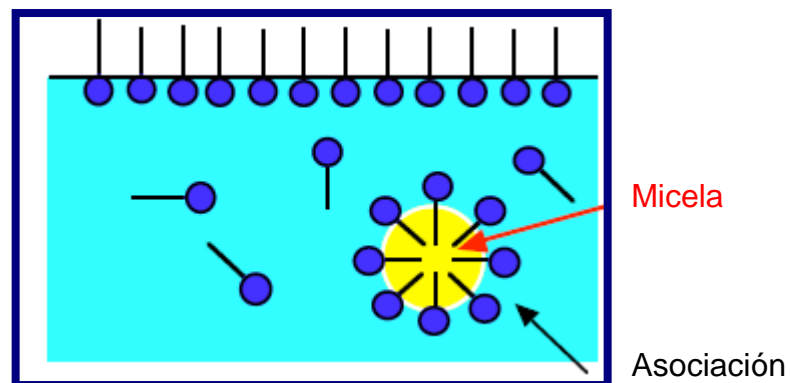


Figura 4. Micela: agregado de moléculas de surfactante ^[8].

La concentración mínima de surfactantes necesaria para formar micelas se denomina concentración micelar crítica (CMC); mucha de las propiedades físicas de las soluciones de surfactantes cambia abruptamente en las cercanías de la CMC, sin embargo, puede determinarse por la medición de algunas propiedades como la tensión superficial ^[10]. Se pueden obtener diferentes tipos de agregados de surfactante, o micelas, aumentando la concentración de agentes tensoactivos y ajustando las propiedades fisicoquímicas del sistema como la temperatura, pH, y la presencia de varios electrolitos ^[8, 10].

La figura 5 muestra la variación de la tensión superficial en función de la concentración del surfactante. A partir del valor que corresponde al agua pura (72 mN/m ó dina/cm), se observa una disminución de la tensión superficial con el aumento de la concentración de surfactante; en esta primera zona (I), la gran mayoría de las moléculas de surfactante se adsorben en la superficie agua-aire, y la concentración superficial crece rápidamente ^[8].

A partir de un cierto valor, la superficie está ocupada por una primera y luego por una segunda capa monomolecular de surfactante, y la tensión decrece linealmente con el logaritmo de la concentración; según la isoterma de Gibbs, esto indica que la concentración superficial permanece constante. En esta segunda zona (II) la superficie es por lo tanto saturada y las moléculas de surfactante que se añaden se solubilizan en la fase acuosa, lo que es poco favorable desde el punto de vista energético, por la presencia del grupo no-polar^[8].

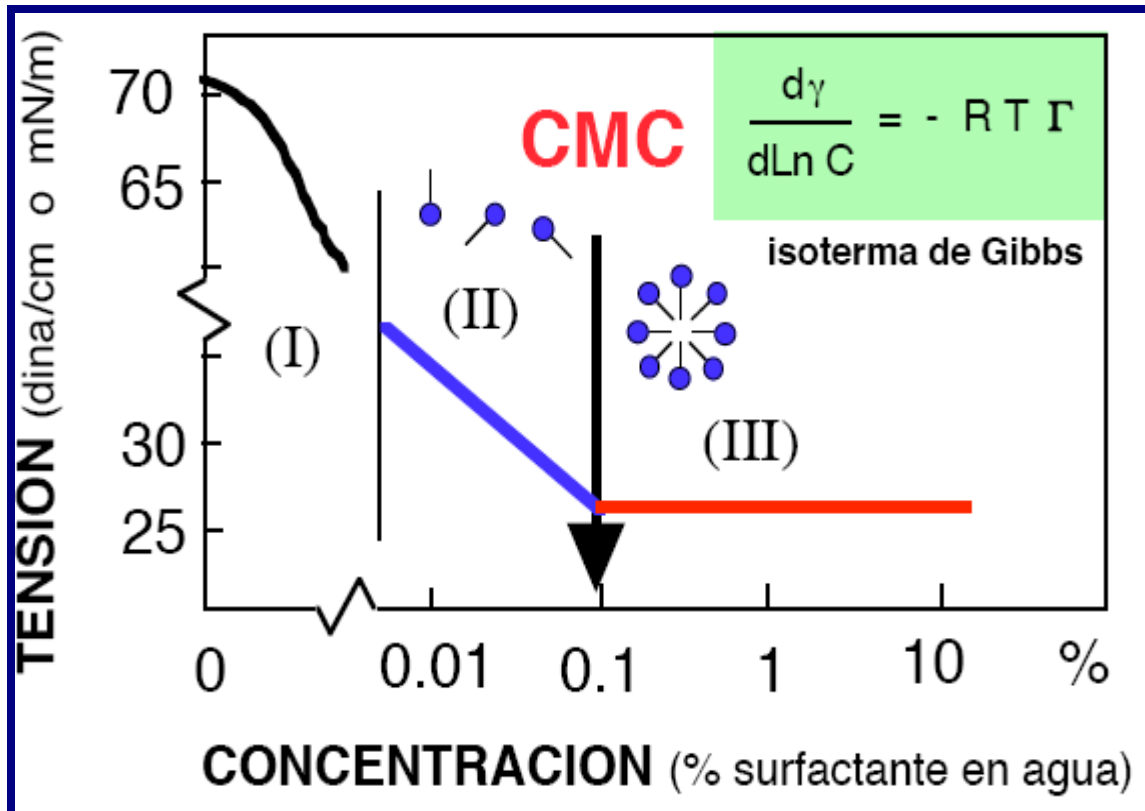


Figura 5. Tensión superficial en función de la concentración de surfactante para determinar la concentración micelar crítica [8].

A partir de una determinada concentración, la interfase se satura con moléculas de surfactantes, y se observa el cambio a la tercera zona (III) de la figura 5, en la cual la tensión superficial permanece prácticamente constante. En esta región, cualquier molécula suplementaria de surfactante se encuentra encima de la CMC, y su solubilización ocurre en agregados de tipo coloidal llamados micelas [8].

Lo anterior es debido a que a partir de cierta concentración, las interacciones hidrófobas entre moléculas de surfactantes se tornan suficientemente importantes respecto a las interacciones hidrofílicas surfactante/agua para que se forme espontáneamente una asociación.

El valor de la CMC se determina matemáticamente mediante la intersección de las dos líneas rectas tangentes entre las zonas II y III. Este valor

puede estar asociado a un intervalo de concentraciones tan amplio como mayor sea la diferencia entre las especies químicas presentes, en el caso de una mezcla de varios surfactantes. A partir de la CMC, se observa un cambio en la curva, en el que la tensión permanece prácticamente constante ^[5].

La CMC se ve afectada por electrolitos, aditivos orgánicos presentes en la solución, la temperatura y la estructura del surfactante. En cuanto al efecto de la estructura del surfactante se puede resumir que:

1. La CMC disminuye al incrementarse la longitud de la cadena alquílica.
2. La CMC de los surfactantes no-iónicos es menores que la de los iónicos.
3. Los surfactantes catiónicos por lo general tienen un valor de CMC mayor a la de los aniónicos.
4. Para los no-iónicos, del tipo oxietilado, se incrementa ligeramente la CMC a medida que aumenta el grupo polar.
5. La presencia de cadenas ramificadas, doble enlaces, grupos aromáticos y otros grupos de carácter polar en su parte hidrofóbica genera un cambio en la CMC; la perfluorinación de la cadena alquílica produce una gran disminución en la CMC. La fluorinación parcial produce un aumento de la CMC. Este comportamiento de los surfactantes fluorinados parcialmente se debe a interacciones desfavorables entre los grupos hidrocarbonados y los fluorocarbonados ^[11].

Por lo general, la micelización es un proceso exotérmico y la CMC aumenta con la temperatura, aunque no es así en todo los casos, por ejemplo la CMC del dodecil benceno sulfato de sodio (SDS) en agua, tiene un mínimo de temperatura entre 20 °C y 25 °C. ^[12]. El incremento de la temperatura disminuye la hidratación del grupo hidrofílico, lo que favorece la micelización ^[13].

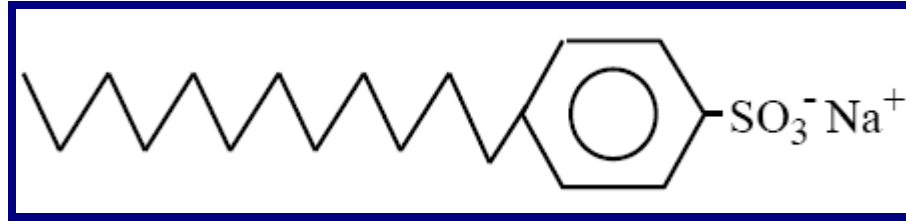


Figura 6. Surfactante aniónico SDS [8].

Por último el efecto de electrolitos se hace más notable en la CMC de los surfactantes iónicos, la cual puede disminuir con la adición de sales siendo mayor este efecto en surfactante de cadenas largas. Para surfactante no-iónicos la CMC varía poco con la adición de la sal, aumenta su efecto a mayores concentración [14].

2.1.3. Clasificación de los surfactantes.

De acuerdo a su ionización en agua los surfactantes se clasifican en:

- **Aniónicos**: se disocian en un anión anfífilo y en un catión, es decir, su parte hidrofílica es un estersulfato, sulfonato o carboxilato, y el catión en general es un metal alcalino o un catión cuaternario. A este tipo de surfactante pertenecen los detergentes sintéticos como los aquil-benceno-sulfonatos, los sulfonatos de petróleo, los jabones (sales sódicas de ácidos grasos), los agentes espumantes como el lauril sulfato, humectantes de tipo sulfosuccinato, y los dispersantes del tipo lignosulfonatos, entre otros [15].
- **Catiónicos**: se disocian en solución acuosa generando un catión orgánico anfífilo y un anión, generalmente del grupo halogenuro. La gran mayoría de estos surfactantes son compuestos nitrogenado del tipo sal de amina grasa o de amonio cuaternario. Este tipo de surfactante tiene aplicaciones particulares debido a su alto costo, por lo tanto su producción y uso son bastante limitados, como por ejemplo el área farmacéutica [15].
- **No-iónico**: son aquellos que en solución acuosa no se ionizan, debido a que ellos poseen grupo de tipo alcohol, fenol, éter o amina. Una alta

producción de estos surfactantes pueden tonarse relativamente hidrófilos por la presencia de una cadena poliéster del tipo polióxido de etileno. El grupo hidrófobo es generalmente un radical alquilo o alquil benceno y a veces una estructura de origen natural como un ácido graso. En el caso de los agentes no iónicos, es la presencia de grupo polares ionizados, hidratados con menos fuerza pero en presencia abundante, lo que permite la solubilización ^[15].

2.1.4. Selección de los surfactantes.

Para escoger el sistema tensoactivo a utilizar deben ser considerados muchos aspectos relacionados con el yacimiento de interés, variables que por lo general no pueden ser modificadas. La temperatura y presión del yacimiento, la composición del agua de formación y las características del crudo a recuperar son factores que deben considerarse para la selección del surfactante. Este debe reducir la tensión interfacial crudo/agua a valores ultra bajos en las condiciones del yacimiento de interés. El aspecto económico también debe ser considerado, y es actualmente una de las mayores limitaciones para el uso de surfactantes en recuperación mejorada ^[5].

Varias técnicas han sido propuestas para facilitar la selección de un sistema tensoactivo adecuado. Las más utilizadas son las medidas de tensión interfacial crudo/agua, el estudio del comportamiento de fases que incluyen barridos de salinidad y temperatura, y la determinación de la temperatura, que serán discutidos en la sección fluido-fluido. Estos ensayos se completan con pruebas de desplazamiento roca-fluido en laboratorio, preferiblemente con núcleos preservados del yacimiento de interés, para investigar posibles efectos de adsorción, retención y separación cromatográfica, antes de realizar la prueba piloto o de campo ^[5].

2.2. Álcali

Las sustancias alcalinas (hidróxido de sodio, silicato de sodio, carbonato de sodio, entre otras) no son por sí solas tensoactivas, pero al estar en contacto con los ácidos orgánicos presentes en el petróleo generan surfactantes naturales en concentraciones que se incrementan conforme mayor sea el número ácido del crudo (medida de la concentración de ácidos orgánicos que debe ser para este caso superior a 0,2 mg de KOH por gramo de petróleo). [16].

El uso de álcalis para la reducción de la tensión interfacial amerita concentraciones que varían entre 2 a 5 %, en volúmenes que van desde 20 a 50% del volumen poroso efectivo del yacimiento tratado.

Los procesos químicos y físicos que ocurren durante la inyección alcalina no son completamente entendidos. Los fluidos inyectados reaccionan con los componentes ácidos del petróleo, disminuyendo la tensión superficial en la fase crudo/agua. Otros procesos que contribuyen a la recuperación de petróleo incluyen emulsificación y entrapamiento de petróleo en la fase acuosa y cambios en la mojabilidad de la roca. Estos mecanismos facilitan el movimiento de crudo a través del medio poroso del yacimiento hacia los pozos productores [17]. En la figura 7 se muestra un esquema de inyección de soluciones alcalinas.

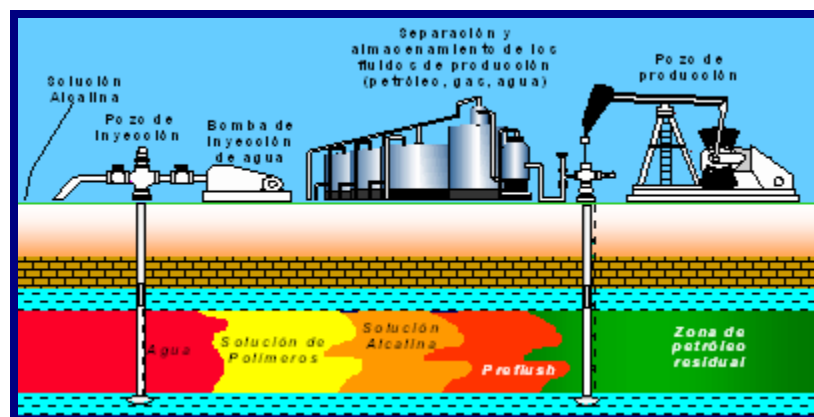


Figura 7. Proceso de inyección de soluciones alcalinas [17].

El petróleo debe contener componentes ácidos para que reaccione con la solución de inyección alcalina. La acidez del petróleo se especifica como “número ácido” y se define como el número de miligramos (mg) de hidróxido de potasio requerido para neutralizar un gramo de petróleo. El número ácido debe ser determinado sobre una muestra de petróleo que este libre de cualquier aditivo químico^[17].

La inyección alcalina puede utilizarse con solución polimérica de mayor viscosidad que la del frente álcali/crudo para obtener un barrido más eficiente y uniforme en la formación, método que se conoce como inyección álcali/polímero (AP).

La inyección de álcali puede ser una técnica de recuperación de crudo económicamente atractiva. No obstante, el diseño apropiado de este método dependerá de la determinación de algunas propiedades del yacimiento, que usualmente no se consideraban en el pasado, cuando se creía que el método era eficiente para crudos con altos contenidos de ácidos^[17].

Durante la recuperación mejorada de crudo, dependiendo de las condiciones (permeabilidad, porosidad, entre otras), el álcali y otros componentes del fluido de inyección podrían ser absorbidos durante su recorrido a través del yacimiento, antes de llegar al área en que se requiere su acción, evitando un máximo aprovechamiento de éste e incrementando los costos. Para solventar este inconveniente, se han desarrollado y continúan desarrollándose en la actualidad tecnologías para la incorporación de ciertas sustancias en los fluidos de inyección, que al ser absorbidas preferentemente por la roca, evitan o reducen la absorción de algunos otros componentes, recibiendo el nombre de agente sacrificante. Sin embargo, en recuperación mejorada, el álcali actúa principalmente como un agente sacrificante en presencia de un surfactante, debido a que se adsorbe en la matriz rocosa más fácilmente, reduciendo significativamente la adsorción de este último. El álcali a su vez puede también actuar como activador de las moléculas ácidas presentes en determinados crudos, las cuales han sido llamadas surfactantes naturales por poseer propiedades

tensoactivas. De esta manera, las sustancias alcalinas contribuyen a la reducción en los valores de TIF de los sistemas crudo/agua, por lo que su efecto debe mejorar la eficiencia de desplazamiento (Ed). La presencia de sustancias alcalinas en el yacimiento puede adicionalmente alterar la mojabilidad de las rocas presentes en la formación ^[17].

2.3. Polímeros.

La materia está formada por moléculas que pueden ser de tamaño normal o moléculas gigantes llamadas polímeros. Los polímeros se producen por la unión de cientos de miles de moléculas pequeñas denominadas monómeros que forman enormes cadenas de las formas más diversas.

Los polímeros son usados en la recuperación mejorada como un agente viscosificante en agua de inyección, dando como resultado el mejoramiento de la relación movilidad (M) (desplazamiento del fluido) y, por lo tanto, el incremento de la eficiencia volumétrica (es la relación entre el espacio poroso contactado por el fluido desplazante y el volumen poroso del yacimiento). En un proyecto de recuperación mejorada con polímeros, se debería alcanzar el mismo factor de recobro que en un proyecto de inyección de agua convencional pero en mucho menos tiempo ^[18].

La combinación álcali/surfactante, tiene la capacidad de reducir las fuerzas capilares que atrapan al crudo en el medio poroso y, por lo tanto, reducen la saturación residual, incrementando la eficiencia de desplazamiento. Cuando se pretendió masificar el uso de las mezclas álcali/surfactante, los operadores de campo encontraron que a pesar de lograr disminuciones muy significativas de la saturación residual, sobre todo en las inmediaciones del pozo inyector, faltaba algún agente que movilizara este petróleo hacia los pozos inyectores, es decir, era necesario mejorar la relación de movilidad, incrementando de manera efectiva la eficiencia volumétrica de barrido; una propuesta viable fue la viscosificación del agua con polímero de manera simultánea con la solución

álcali/surfactante, a la combinación se le llamó mezcla ASP (álcali-surfactante-polímero) ^[18].

En algunos yacimientos, ciertos polímeros solubles en agua, pueden modificar el comportamiento de los fluidos en un proceso de inyección de agua. De hecho, la inyección de soluciones poliméricas mejora la relación de movilidad entre el crudo y el agua por el efecto que tiene el polímero de aumentar la viscosidad. Esta mejora en la relación de movilidad produce aumento de la eficiencia de barrido del agua dentro de la formación, lo que repercute en un incremento en la producción.

Hasta el presente dos tipos de polímeros que han sido utilizados en recuperación mejorada son biopolímeros, como la goma xantato, y polímeros sintéticos como son las poliacrilamidas parcialmente o no hidrolizadas.

La viscosidad de una solución acuosa con polímero, como por ejemplo la poliacrilamida parcialmente hidrolizada, depende de la extensión de las cadenas poliméricas en solución, lo cual a su vez depende de la interacción de éstas con las moléculas de solvente (agua). Así mismo, al solubilizar una poliacrilamida parcialmente hidrolizada, ésta tiene un comportamiento de un polielectrolito lo cual hace que los segmentos de cadena se extiendan en el espacio de la solución, por la repulsión electrostática de los grupos iónicos. De esta forma, existe una fuerte interacción entre las ramificaciones de la cadena polimérica y el agua, estas quedan solvatadas dando lugar a altas viscosidades. Al agregar las sales, los iones de carga opuesta al grupo iónico del polímero rodean a este grupo causando una anulación parcial de la carga, esto conduce a que la cadena polimérica modifique su fuerza de repulsión y, por lo tanto, la extensión de la misma disminuye causando una disminución en la viscosidad de la solución ^[18].

Efecto esperado de la inyección de polímeros es el incremento de la viscosidad a partir de la adición de un polímero soluble en el agua, lo cual conduce a una mejoría en la relación de movilidad crudo/agua y de esta manera mejora la eficiencia de barrido y, por tanto, un mayor porcentaje de recuperación.

En la siguiente figura se presenta el proceso de inyección de polímeros

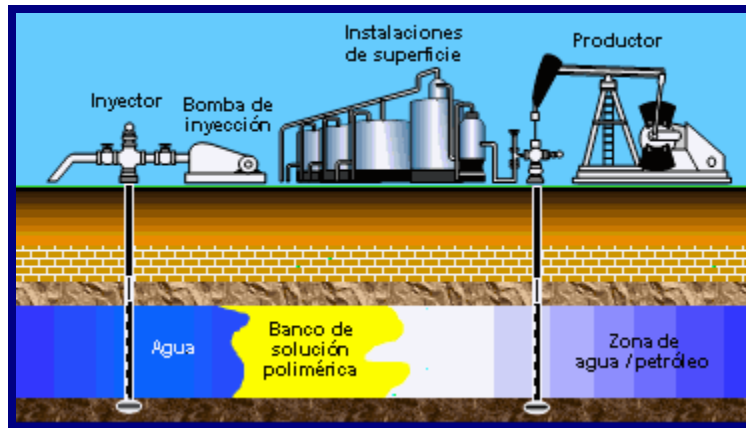


Figura 8. Proceso de inyección de polímeros ^[18].

A bajas salinidades, las poliacrilamidas presentan una mayor relación de movilidad por medio del incremento de la viscosidad del agua y de la disminución de la permeabilidad al agua de la formación. Los biopolímeros son menos sensibles a los efectos de salinidad, sin embargo son más costosos en virtud de los procesos de pretratamiento que requieren.

En definitiva, se deben escoger polímeros que a bajas concentraciones y a condiciones de yacimiento mantengan su viscosidad, no sean susceptibles de degradación y sean estables térmicamente. Se debe tomar en cuenta que la movilidad disminuye con el aumento de la salinidad del agua, producto de la alta concentración de iones divalentes como Ca^{2+} y Mg^{2+} . En lo que se refiere a la degradación, su principal efecto es una reducción de la viscosidad que trae como consecuencia directa una alteración de la movilidad y de la eficiencia de barrido del yacimiento ^[18].

2.4. Álcali/surfactante/polímero (ASP)

El proceso de inyección de mezclas álcali-surfactante-polímero (ASP) es un método que puede ser económicamente rentable para el recobro de crudo. Los proyectos de inyección de polímero sólo mejoran la eficiencia de barrido

volumétrico. El proceso ASP combina los beneficios de la inyección de soluciones poliméricas basado en la tecnología de inyección de soluciones alcalinas, debido a que el costo de los álcalis es menor que el de los surfactantes sin afectar considerablemente del factor de recobro ^[17].

La esencia del método de inyección de ASP es la reacción del agente alcalino con los ácidos orgánicos, presentes naturalmente en los crudos, para formar surfactantes naturales en sitio, especies que interactúan con los surfactantes inyectados para generar reducciones de las tensiones interfaciales a valores ultra bajos ($<10^{-3}$ dinas/cm) y que aumentan significativamente el número capilar aun en yacimientos con crudos de bajos número de ácidos.

Otra ventaja del empleo de álcali en este tipo de formulaciones, es incrementar las cargas negativas en las superficies de los minerales que conforman el medio poroso, minimizando de esta forma la pérdida de surfactantes o polímeros por adsorción en la roca. Las soluciones alcalinas pueden inyectarse directamente agregada con el surfactante y el polímero.

Una mezcla típica de ASP contiene concentraciones en peso de aproximadamente 0,5 a 1,0% de surfactante; 1,0 a 2,5% de álcali y 1% de polímero. El volumen del tapón de ASP a inyectar está frecuentemente entre el 10 y 50% del volumen poroso del yacimiento a tratar, lo cual puede implicar magnitudes significativas, razón por la cual, la economía de este proceso debe ser cuidadosamente calculada y deben tomarse en cuenta factores claves como costo de químicos, precio de venta del petróleo, incremento en costos de operación y volúmenes de crudo a ser recuperados ^[18].

La aplicación de sistemas acuosos ASP en procesos de recuperación mejorada de crudos medianos y livianos puede garantizar el máximo recobro de petróleo en un yacimiento, al disminuir la tensión interfacial de los sistemas agua-crudo como se mencionó previamente, y a su vez incrementar la viscosidad del agua. Ahora bien, las concentraciones óptimas de cada componente hará que ellos surtan el efecto deseado, a la vez que garantizaran el adecuado uso de los recursos disponibles, por lo que es de suma importancia la determinación de los

valores de concentración óptima de los componentes álcali, surfactante y polímero en la mezcla ASP a ser inyectada [19].

El proceso de inyección de ASP está diseñado para ser utilizado después de un proceso de inyección de agua. Éste consiste en cambiar las propiedades del agua inyectada, añadiendo algunos químicos. El objetivo principal de estos químicos es disminuir la tensión interfacial entre el crudo/agua, e incrementar la viscosidad del agua para mejorar la relación de movilidad. Usualmente el primer fluido inyectado es una predescarga de agua, utilizada para acondicionar el yacimiento (salinidad ajustada). Luego se inyecta la solución ASP, seguido por una solución de polímero, para remover el petróleo y controlar la movilidad de los químicos. Por último, se inyecta el agua de empuje la cual moviliza el petróleo hacia pozos productores.

En general, el proceso de inyección en combinación de ASP se realiza para obtener el mejor uso de las propiedades individuales de cada aditivo, minimizando la cantidad de químicos inyectados y maximizando el recobro de petróleo [19]. En la siguiente figura se muestra un proceso de inyección de mezclas de ASP.

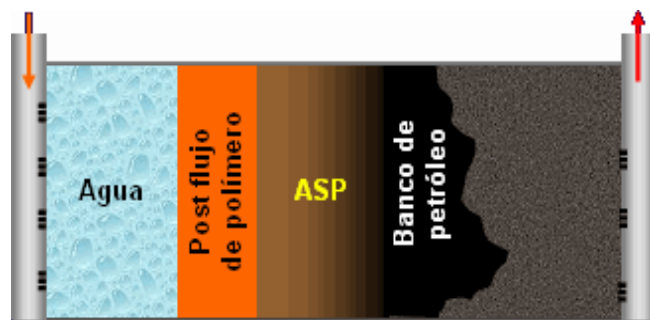


Figura 9. Proceso de inyección de mezclas ASP [19].

El principio físico – químico de la mezcla ASP es el siguiente [20]:

Álcali:

- Altera mojabilidad de la roca.

- Reduce la tensión interfacial crudo/agua debido a la reacción con ácidos orgánicos del crudo formando surfactantes naturales.
- Emulsificación del crudo, lo cual contribuye al control de la movilidad.
- Actúa como agente sacrificante para disminuir las pérdidas por adsorción del surfactante y del polímero en el medio poro

Surfactante:

- Coadyudante en la reducción de la tensión interfacial crudo/agua.
- Emulsificación del crudo/agua, lo cual mejora la eficiencia de barrido.
- Solubilización del crudo, generando miscibilidad.

Polímero:

- Incrementa la viscosidad de la fase desplazante (agua), lo cual disminuye su movilidad en la formación, mejorando así la eficiencia de barrido.

2.4.1. Prueba fluido-fluido

Las interacciones fluido-fluido está relacionado con la capacidad de reacciones del crudo con los fluidos de inyección, por ejemplo, la interacción crudo-gas puede ocasionar la precipitación de asfáltenos en el medio poroso, afectando la porosidad y la permeabilidad de la roca.

Estas interacciones también pueden ocurrir durante los procesos de estimulación ácida. En este caso los ácidos inyectados para remover los daños de la formación reaccionan con los compuestos básicos presentes naturalmente en los crudos.

Las incompatibilidades entre las aguas de inyección y las fases acuosas presentes en el yacimiento se producen debido a la mezcla de fluidos de distinta composición, los cuales pueden causar la precipitación de fases carbonatadas y sulfatos. Estos compuestos pueden originar daños en la formación, causando reducción en la porosidad y permeabilidad por la precipitación de sólidos en el medio poroso ^[21].

Durante la inyección de soluciones alcalinas, la reactividad del crudo se evidencia a través de la activación de los surfactantes aniónicos naturales o la formación de emulsiones en sitio. Sin embargo, para que ocurra este tipo de interacciones, los números ácidos de los crudos deben estar en el rango de los observados en crudos medianos a pesados (0,5 mg KOH/g crudo) ^[21].

Las interacciones de los crudos con los fluidos de inyección en un amplio intervalo de pH tienen gran influencia sobre la mojabilidad de la formación y los procesos de disolución y precipitación de los minerales que constituyen los medios porosos de un yacimiento ^[21].

2.4.1.1. Tensión superficial

Una molécula en el seno de un líquido está sometida a la acción de fuerzas atractivas de cohesión (fuerzas de tipo de Van Der Waals) en todas las direcciones, siendo la resultante de todas ellas una fuerza nula. Pero si la molécula está situada en la superficie del líquido (figura 10) estará sometida a la acción de fuerzas de cohesión que no están balanceadas cuya resultante es una fuerza perpendicular a la superficie dirigida hacia el interior del líquido ^[22].

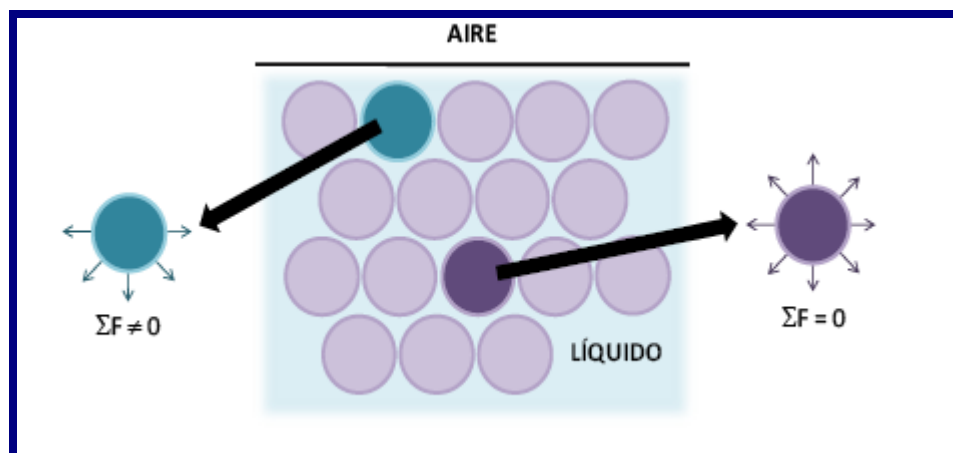


Figura 10. Fuerzas atractivas que actúan sobre las moléculas en el seno de un líquido y en la superficie libre ^[22].

Se define entonces cuantitativamente la tensión superficial como el trabajo que debe realizarse para llevar moléculas en número suficiente desde el interior del líquido hasta la superficie para crear una nueva unidad de superficie.

2.4.1.2. Tensión interfacial (TIF)

Cuando se pone en contacto dos líquidos inmiscibles, el sistema estará formado por las dos fases líquidas y la interfase de contacto entre ellas. Las moléculas de la interfase entre los dos líquidos estarán sometidas a fuerzas de magnitudes diferentes a las que están sometidas las moléculas del seno de cada uno de los líquidos; lo que da como resultado una fuerza en las moléculas de la interfase que va dirigida al interior de su respectiva fase líquida. Existen otras interacciones como las del tipo de tipo Van Der Waals con las moléculas del otro líquido en la interfase, lo que conducirá a que la tensión en la interfase presente un valor intermedio entre las tensiones superficiales de los dos líquidos condensados ^[22]

El efecto de los surfactantes sobre la tensión interfacial se puede apreciar cuando dos líquidos inmiscibles entran en contacto entre sí, se pone en manifiesto tres tipos de interacciones de atracción entre las moléculas que componen el sistema (figura 11):

- a) $L_1 \leftrightarrow L_1$ interacciones entre moléculas del líquido 1.
- b) $L_2 \leftrightarrow L_2$ interacciones entre moléculas del líquido 2.
- c) $L_1 \leftrightarrow L_2$ interacciones entre moléculas de los líquidos 1 y 2.

En las cuales las interacciones a y b presentan mayor magnitud que las interacciones del tipo c, lo que conduce al hecho de que las moléculas tiendan a dirigirse al seno de su respectivo líquido, pero cuando se agrega al sistema una pequeña cantidad de surfactante (S), éste migra a la interfase produciendo dos nuevas interacciones:

- d) $S \leftrightarrow L_1$ interacción del surfactante con el líquido 1.
- e) $S \leftrightarrow L_2$ interacción del surfactante con el líquido 2.

Estas interacciones presentan valores de magnitud intermedia entre las interacciones tipo c y las de los tipos a, b. De esta manera, disminuye la diferencia energética entre las moléculas ubicadas en la interfase y las que se encuentran en el seno del líquido, lo que conlleva directamente a una disminución del trabajo necesario para trasladar las moléculas del interior del líquido hacia la interfase, o lo que es lo mismo, a una disminución de la tensión interfacial entre ambos líquidos [22].

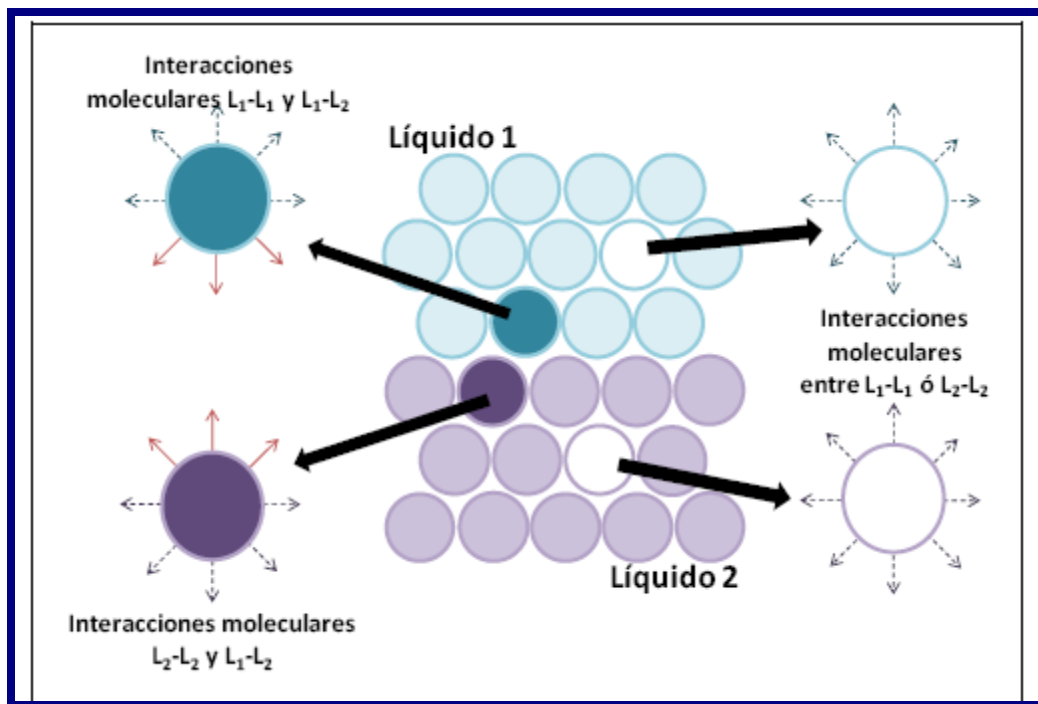


Figura 11. Diferentes fuerzas a las que están sometidas las moléculas de la interfase y del seno de cada líquido [22].

Cuando se trata de un método en donde se añade un tensoactivo o surfactante, sustancia capaz de solubilizar fases inmiscibles gracias a la dualidad polar-apolar que posee en su estructura, se logra la disminución de la tensión interfacial. Dicha disminución se alcanza ya que las sustancias surfactante se ubican en la interfase crudo/agua, y la TIF puede ser modificada mediante la presencia de sustancias adsorbidas en la interfase [2].

Como consecuencia de la reducción en TIF a valores en el orden de 10^{-4} a 10^{-2} mN/m, el crudo que se encuentra en forma de glóbulos desconectados pasa a formar un banco de crudo (figura 12), aumentando el número capilar y la eficiencia de desplazamiento y, en consecuencia, el factor de recobro ^[23].

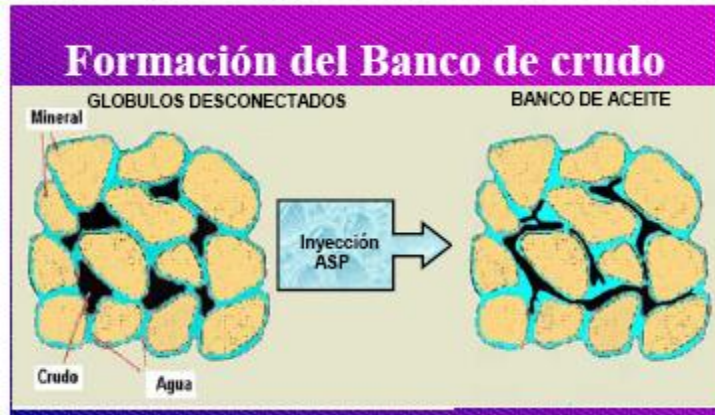


Figura 12. Disminución de TIF que permite el contacto entre nódulos de crudo antes aislados ^[23].

2.4.2. Medidas de la tensión superficial por el método de la placa (Wilhelmy)

En este método se mide la fuerza dirigida hacia abajo que ejerce sobre una placa lisa una superficie o interfase a la cual se le desea determinar la tensión, cuando esta tiene contacto físico con dicha superficie o interfase ^[24].

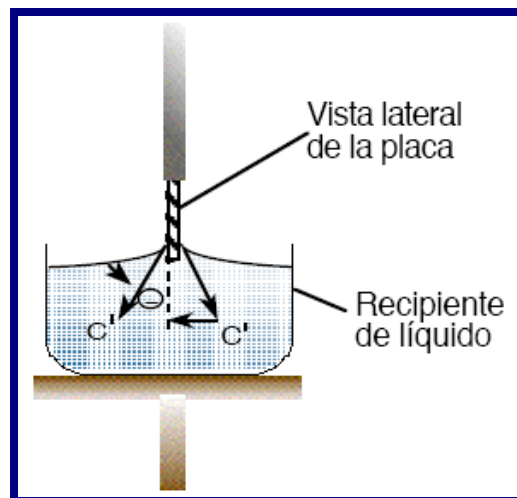


Figura 13. Placa de Wilhelmy ^[24].

Se utiliza una placa de platino muy fina y su geometría rectangular se conoce exactamente (mide típicamente 29,9 mm de largo y 0,1 mm de espesor, en cuyo caso el perímetro completo es de 60 mm) suspendida verticalmente a una balanza de precisión (figura 14). El lado inferior de la placa se pone en contacto (horizontalmente) con la superficie del líquido para que se moje (2). Luego se ejerce una fuerza vertical sobre la placa para levantarla. La placa se levanta poco a poco, y de cada lado se forma una interfase curva (3); se levanta la placa hasta que se produzca el arranque (4) [29].

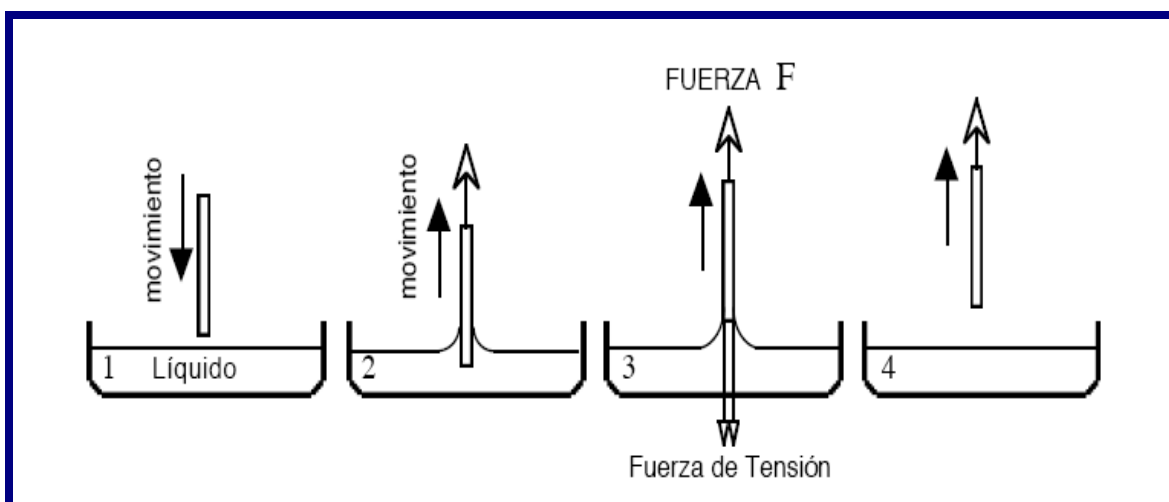


Figura 14. Método de la placa de Wilhelmy [29].

La medida de la fuerza se hace uniendo la placa a una balanza sensible de torsión, con alguna clase de dispositivo de elevación para bajar la placa hacia la superficie del líquido o elevar la superficie del líquido hacia la placa. En ciertos modelos (automáticos) es un motor que asegura el levantamiento, y un sistema registrador monitorea la fuerza [29].

Por otra parte, este método no produce una superficie nueva al momento de producirse la medición. En la práctica se puede colocar el líquido dentro del recipiente varias horas antes y dejar equilibrarse la superficie. Por lo tanto, este método es particularmente bien adaptado a los sistemas que contienen sustancias surfactantes cuyo tiempo de adsorción puede ser largo.

Este aparato es muy versátil, en particular para medir tensiones superficiales de soluciones acuosas, en el rango 70 dina/cm (agua pura) - 30 dina/cm (soluciones de detergentes); permite obtener fácilmente una reproductibilidad del orden de 2%, lo que es suficiente para determinar la concentración micelar crítica de una solución de surfactante en superficie agua/aire [29].

Este método no requiere correcciones por hidrostática, como otros métodos por ejemplo, el del anillo. No se puede emplear para medidas de tensión interfacial y es un método sencillo, de precisión moderada (0,1 dina/cm) [24].

2.4.3. Medidas de la tensión interfacial por el método de la gota giratoria (Spinning Drop Tensiometer).

Este método consiste en colocar una gota de líquido menos denso dentro de un tubo lleno de otro líquido más denso e inmiscible, y se hace girar el tubo sobre su eje de tal forma que la fuerza centrípeta exceda considerablemente la gravedad natural, obteniendo un sistema en el cual el vector gravedad apunta del eje hacia la pared del tubo. En tal sistema la fuerza de gravedad tiende a reunir el fluido menos denso cerca del eje, lo que resulta en un alargamiento de la gota, mientras que la fuerza de tensión tiende a reducir el área interfacial de la gota, lo que resulta en un encogimiento [29].

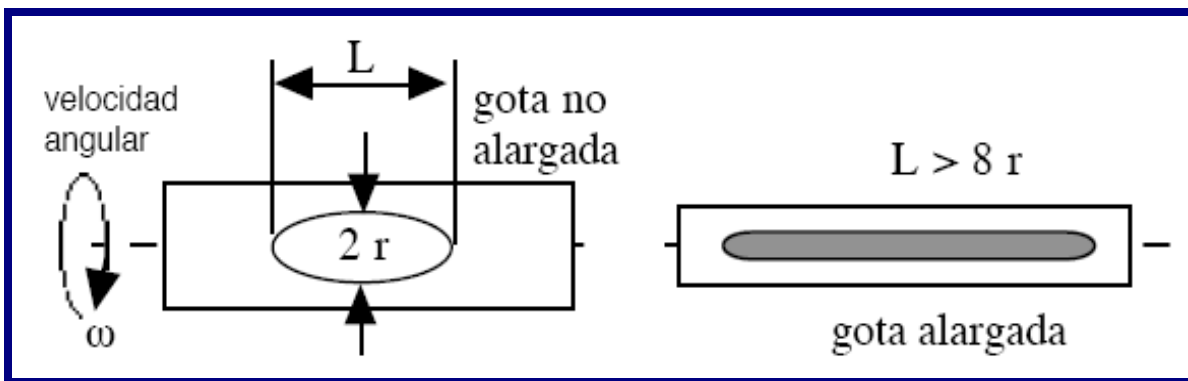


Figura 15. Gota giratoria [29].

La figura 15 muestra un esquema general, si la gota es muy alargada ($L > 8r$), entonces se puede considerar que su forma se aproxima a aquella de un cilindro con extremidades esféricas. En tal caso es fácil medir la curvatura tanto en el centro de la gota como en las extremidades, donde r es el radio de la gota (lo cual se puede medir con bastante precisión) y ω es la velocidad angular del tubo.

Se requieren tubos especiales con espesor de pared extremadamente constante para evitar cualquier deformación durante la medición del diámetro de la gota, que es el valor experimental más crítico.

Este método permite medir tensiones interfaciales ultra bajas, hasta 0,0001 dina/cm. Ciertos fabricantes pretenden que se pueden alcanzar valores aún menores, pero realmente es solo en casos particularmente favorables. El tensiómetro de gota giratoria es el aparato a escoger cuando se desea medir tensiones debajo de 0,01 dina/cm, ya que es de uso simple, y no hay problema de ángulo de contacto: es imprescindible que la fase más densa sea transparente ^[29].

Se usa frecuentemente para estudiar la variación de la tensión en función del tiempo, ya que obviamente la superficie se forma en el momento de introducir la gota de fase menos densa dentro del tubo ^[29].

2.4.4. Comportamiento de fase

Las mezclas de soluciones acuosas de electrolitos, hidrocarburos y surfactantes, han sido objeto de una investigación bastante exhaustiva ^[24], especialmente aquellos sistemas que forman micro emulsiones. El término micro emulsión fue introducido inicialmente por Hoar y Shulman ^[25] para describir sistemas transparentes o traslúcidos, obtenidos al titular una emulsión con apariencia lechosa, con un alcohol de cadena intermedia tal como el pentanol o el hexanol, hasta obtener una solución clara. A estos alcoholes se les conoce como “cosurfactantes”.

Cuando se mezclan agua, aceite y un surfactante, y se permite que el sistema alcance el equilibrio, normalmente se forman dos o más fases y en muchos casos, casi todo el surfactante se disuelve en una de las fases junto con cantidades variables de aceite o agua. La fase en donde se encuentra el surfactante, se conoce como solución micelar, o también se puede llamar microemulsión.

Los comportamientos de fase de sistemas que contienen tres o más componentes, a presión y temperatura constante, se representan en diagramas ternarios, estos diagramas muestran en forma simple los comportamientos de fase ^[3].

Winsor ^[26] definió tres tipos de diagrama de fases en equilibrio (figura 16): tipo I, cuando se forma una microemulsión en contacto con una fase oleica (representada como II- ó 2); tipo II, cuando se forma una microemulsión en contacto con una fase acuosa (representada como II+ ó 2) y tipo III cuando se presentan tres fases en equilibrio (representada como III ó 3). Si la fase intermedia (microemulsión) contiene la misma cantidad de agua y aceite, la formulación se denomina formulación óptima ^[27, 28]. Cambiando las condiciones de forma tal que la microemulsión contenga más aceite que agua, se modifica el sistema a condiciones por encima del óptimo, o se tiende a un ambiente de fases (II+). Por el contrario, si la tendencia es a producir una microemulsión con más agua que aceite, se cambia el sistema a condiciones por debajo del óptimo, en un ambiente de fases (II-).

La condición óptima para un sistema en particular puede encontrarse mediante la implementación de barridos de cada uno de los componentes de la formulación. Estos barridos consisten en cambiar alguna propiedad (salinidad, propiedades del surfactante, concentración o tipo de cosurfactante, temperatura, peso molecular del aceite, etc.) manteniendo las demás constantes, con el fin de conseguir la condición óptima para esta variable. Las condiciones a las cuales el sistema presenta un ambiente de fase tipo III determinarán cuándo y cómo éste podrá ser utilizado en operaciones de recuperación mejorada.

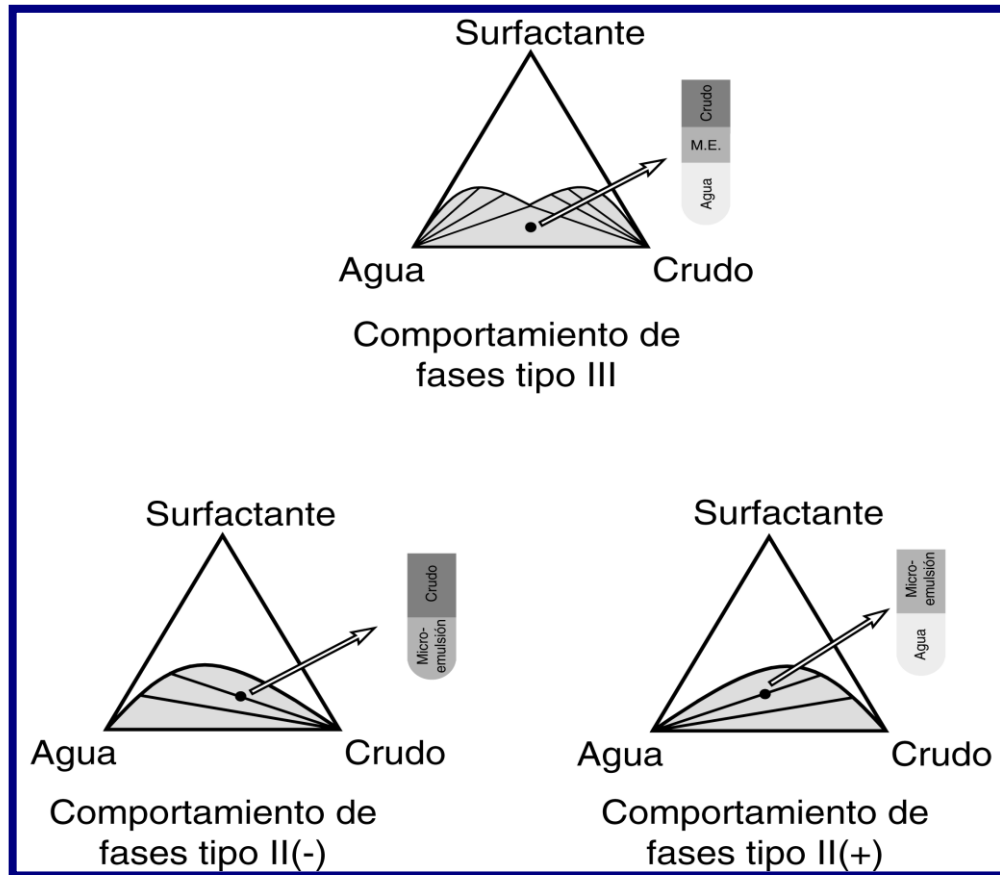


Figura 16. Comportamiento de fases en sistemas ternarios agua/crudo/surfactante [26]

2.4.5. Barrido de formulación.

Los barridos de formulación tienden a requerir mucho tiempo, puesto que el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio en sistemas con multicomponentes puede ser muy largo: en casos extremos pueden requerirse varios meses para alcanzar el equilibrio. Una posibilidad es medir lo que se conoce como temperatura de inversión de fases (TIF), temperatura a la cual el sistema multicomponente emulsionado cambia de fase continua crudo (agua/crudo) a fase continua agua (crudo/agua). La transición, que ocurre muy cerca del punto de formulación óptima, se detecta fácilmente mediante medidas de conductividad eléctrica, puesto que ésta cambia varios ordenes de magnitud

en el punto de inversión. Los resultados obtenidos con este método suelen estar muy cercanos a lo obtenido de formulación, siempre y cuando la cantidad de agua y crudo utilizados sean similares.

Como se mencionó anteriormente, una vez seleccionado el sistema tensoactivo a utilizar, este debe ser ensayado en núcleos reales, con el fin de determinar si existen problemas de absorción en la superficie mineral. [5]

3. PRUEBA ROCA-FLUIDO

Cuando se estudia un yacimiento es imprescindible tener en cuenta todas las características y propiedades de las rocas que lo conforman y los fluidos que se encuentran presentes en su espacio poroso, así como también es fundamental el estudio de las interacciones roca-fluido. Estas investigaciones son de gran importancia para los procesos de inyección de aditivos químicos (surfactantes, polímeros, soluciones alcalinas y combinaciones de éstos), ya que los métodos de recobro requieren que los aditivos mantengan su función y efectividad a través del yacimiento hasta contactar e interactuar con el crudo de la formación, disminuir las tensiones interfaciales, o de los frentes de desplazamiento estables que aumenten la eficiencia de barrido y por ende el recobro del petróleo [21].

Los fluidos de inyección pueden reaccionar con los minerales que conforman la roca de yacimiento, las interacciones más comunes incluyen: precipitación y recristalización de minerales y reacciones de intercambio catiónico. Todas estas reacciones pueden producir cambios importantes en la porosidad y en la permeabilidad, así como el arenamiento de una formación por pérdidas o disolución del material cementante del medio poroso [21].

Por ejemplo, la inyección de aguas que contengan cationes, como el potasio y el magnesio, y disponga su inyección en una formación cuya composición mineralógica incluya minerales como la caolinita y la calcita, lo que puede conducir es a la precipitación de illita y dolomita. La magnitud de este tipo de interacciones está fuertemente influenciada por las condiciones de pH, temperatura y la presencia de crudo en el medio de reacción.

Los métodos de recuperación con aditivos alcalinos (álcali, álcali-polímero, álcali-surfactante o álcali-surfactante-polímero) originan condiciones capaces de producir fuertes interacciones fluido-fluido y fluido-roca que pueden afectar negativamente la eficiencia de esos métodos.

El estudio de las interacciones roca-fluido que ocurren en procesos de recuperación es muy complejo, ya que éstas pueden variar significativamente de un yacimiento a otro debido a las diferencias y las heterogeneidades en la mineralogía, tipo de crudo y las condiciones de reacción de cada formación. Es por esta razón que se dedican grandes esfuerzos al estudio de las interacciones roca-fluido en el medio poroso previo a la implantación de un proceso de recuperación en el campo ^[21].

3.1. Propiedades de la roca

Las rocas son agregados de minerales con propiedades físicas y químicas originadas en forma natural.

En esta sección, se estudiarán únicamente las propiedades físicas para comprender el rol de las interacciones roca-fluido en la recuperación de petróleo, entre las cuales podemos mencionar: porosidad, permeabilidad, presión capilar, entre otras.

3.1.1. Permeabilidad.

Esta propiedad se puede definir como la capacidad que tiene las rocas para permitir que un fluido lo atraviese con facilidad y sin alterar su estructura interna, mediante un gradiente de presión ^[30]. La roca es más o menos permeable dependiendo sobre si ella permite el paso de fluidos en mayor o menor facilidad. Muchas rocas son impermeables al desplazamiento de agua, petróleo o gas aunque tienen una alta porosidad. Algunas de estas son arcillas, anhidrita y algunas arenas altamente cementada ^[30].

La permeabilidad se ve afectada por factores como: tamaño del grano, empaque del medio, forma de los granos, distribución de tamaño, grado de cementación y consolidación.

La permeabilidad se determina experimentalmente como la relación entre la velocidad de desplazamiento de un fluido y la pérdida de carga (cambio de presión) producida. La ley correspondiente, llamada ley de **Darcy**, enuncia una relación lineal, la cual está satisfecha a las bajas velocidades involucrada.

$$u = \frac{k}{\eta} \frac{dP}{dL} \quad (\text{Ec. 1})$$

El parámetro **u** es la velocidad específica o velocidad de filtración, es decir, el flujo volumétrico por unidad de área del medio atravesado, **η** es la viscosidad del fluido, **dP/dL** es el gradiente de presión y **k** es la permeabilidad del medio. Cuando **u** se expresa en cm/seg, **η** en centipoise, **dP/dL** en atmósfera por cm, **k** se expresa en Darcy ^[31].

La mayoría de las rocas almacén poseen una permeabilidad del orden de una fracción de Darcy. Se dice que una roca tiene una permeabilidad de un Darcy cuando un fluido con una viscosidad de un centipoise avanza a una velocidad de un centímetro por segundo bajo un gradiente de presión de una atmósfera por centímetro ^[30].

Existen tres tipos de permeabilidades:

- Permeabilidad absoluta o específica
- Permeabilidad efectiva
- Permeabilidad relativa

3.1.1.1. Permeabilidad Absoluta

Si la totalidad del espacio poroso interconectado de una roca, se encuentra saturado de un fluido cualquiera, y si se imponen caídas de presión a través del mismo, el fluido se desplazará. En las condiciones bajo las cuales, el espacio poroso interconectado está totalmente saturado por un solo fluido, se define una propiedad de la roca denominada permeabilidad absoluta. Para gases a presiones muy bajas, la permeabilidad absoluta de la roca es una propiedad de la misma y no del fluido que pase a través de ella, siempre y cuando el fluido sature el 100% del espacio poroso disponible ^[33]

3.1.1.2. Permeabilidad Efectiva

La permeabilidad efectiva de un fluido es la respuesta de la propiedad de la roca o formación de ser atravesada por ese fluido en presencia de uno o varios otros líquidos. Esta permeabilidad depende de las características de las rocas y de las proporciones o porcentajes respectivos de los distintos fluidos presentes. Para un sistema multifásico, la permeabilidad efectiva se aplica a la permeabilidad de cada fase a una saturación específica, cuando están presentes dos o más fluidos, es decir, es la permeabilidad para un fluido particular (petróleo, gas o agua). Este parámetro refleja la facilidad que ofrece el medio poroso interconectado para el movimiento de un fluido dado en presencia de al menos otro fluido en el sistema^[2]

3.1.1.3. Permeabilidad Relativa

La permeabilidad relativa corresponde a la relación entre permeabilidad absoluta y efectiva. Para un fluido dado, varía en función directa con la saturación de ese fluido en la roca, y se expresa en tanto por uno de movilidad de un fluido respecto a otro ^[31]

En un sistema agua-crudo, la permeabilidad relativa del crudo es máxima, y muy próxima a 1, cuando la saturación del crudo es máxima (100 a 70-80%), y es mínima, mientras que la del agua se hace máxima, para baja saturación en crudo.

Como expresa la figura 14, la permeabilidad relativa del crudo decrece rápidamente con la disminución de la saturación en éste, pero la del agua permanece muy baja nula hasta saturación en agua del orden del 45%. A partir de ese momento, crece muy rápidamente hasta alcanzar el valor 1 para una saturación del 100%. En términos de producción, esto se traduce en que en un yacimiento petrolífero con bajo contenido inicial en agua, se podrá extraer petróleo sin agua; al ir aumentando el grado de extracción, al alcanzar una saturación en crudo del orden del 50-55%, se extraerá una mezcla de crudo y agua, en la que la proporción de la segunda irá aumentando progresivamente, hasta un valor de saturación en agua del 80-90%, momento en que solamente se extraerá agua (figura 17). [32]

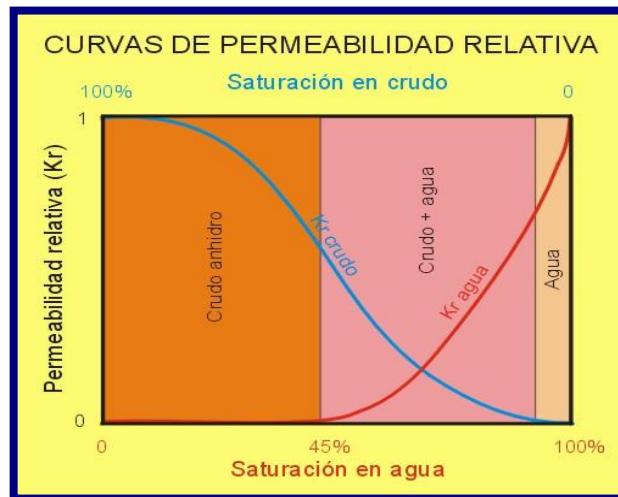


Figura 17. Curva típica de permeabilidad relativa para un sistema agua/petróleo [32].

3.1.2. Porosidad

Los granos que conforman las rocas arenosas de los yacimientos petrolíferos, tienen formas irregulares y el grado de irregularidad o de redondez es evidencia de los procesos de transformación sufridos a través del tiempo. Los choques violentos o la acción del roce entre rocas, hacen que los granos tengan formas muy irregulares. Los granos de las arenas que

conforman los lechos de los yacimientos nunca calzan perfectamente, aunque la sobrecarga de la presión aplicada sobre las rocas de estos lechos sea de gran magnitud. Es por ello que existen espacios vacíos entre los granos que son denominados espacios de poro o intersticios. En los intersticios las rocas es donde se acumulan petróleo, gas, y agua, siendo la porosidad la medida cuantitativa de la habilidad característica de absorber y acumular fluidos ^[33].

La porosidad de un material representa un porcentaje que relaciona el volumen que ocupan los poros en un volumen unitario de roca; esto es si la porosidad es del 50 % significa que la mitad de la roca está constituida por poros y la otra mitad por partículas sólidas. Pero no nos habla de cómo están de conectados los poros, para ello recurrimos a la porosidad eficaz, que se refiere a la porosidad representada por aquellos espacios por los que puede circular el agua, es decir aquellos que están comunicados. Como sabemos, la permeabilidad de un material es la capacidad que este tiene de transmitir un fluido, en este caso agua. Un material será más permeable cuando sea poroso y estos poros sean de gran tamaño y estén conectados (figura 18)

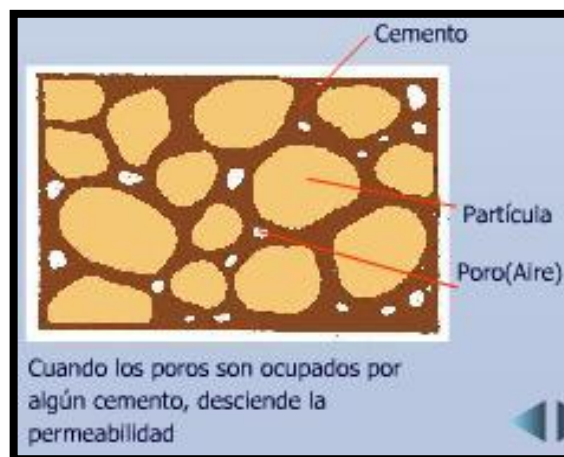


Figura 18. Porosidad de una roca ^[33]

3.1.3. Presión Capilar

Los yacimientos petroleros contienen en general más de una fase fluida, por ello existen fuerzas interfaciales y presiones que afectan los estados de equilibrio estático y dinámico. Casi todas las propiedades de sistemas saturados con dos o más fluidos inmiscibles, depende de la presencia de una superficie de contacto o interfase entre fluidos adyacentes. Cuando esta interfase tiene cierta curvatura, existe una diferencia de presión entre los fluidos que la separan, siendo esta mayor a medida que los radios de curvatura se hagan menores. Este fenómeno es muy común en tubos o canales de dimensiones capilares, por lo que la diferencia de presión citada es denominada presión capilar. El conocimiento de la presión capilar para un sistema agua/petróleo/roca es importante para la predicción del potencial de recuperación de hidrocarburos de un yacimiento ^[34]

3.2. Mojabilidad

La mojabilidad se refiere a la tendencia de un fluido a adherirse a una superficie sólida en presencia de otro fluido inmiscible, tratando de ocupar la mayor área de contacto posible. En un yacimiento de petróleo, la mojabilidad es una medida de la afinidad de la superficie de la roca por la fase petróleo o por la fase acuosa y determina la ubicación relativa de cada una de estas fases dentro del medio poroso. El conocimiento de la manera como el petróleo se adhiere de la roca, permite al ingeniero de yacimientos diseñar las estrategias para obtener una mejor recuperación ^[35].

La característica de mojado de una superficie mineral, depende de la composición química del crudo, presión, temperatura, naturaleza de las paredes de los poros de las rocas y la química del agua.

4. VENTANAS DE APLICACIONES PARA ASP

Como toda tecnología de recuperación mejorada, la tecnología ASP tiene una ventana de aplicación dentro de la cual se ubican las mayores probabilidades de éxito, la tabla 1, resume algunas de ellas ^[39].

Tabla 1. Criterios para aplicación de la tecnología ASP ^[39]

<p>Crudo:</p> <p>Gravedad API > 20°</p> <p>Viscosidad < 35 cp a C.Y.</p> <p>Yacimiento:</p> <p>So (% VP) > 30</p> <p>Litología Areniscas preferiblemente</p> <p>K (mD) > 100</p> <p>Temp. (°F) < 200</p> <p>Rel. Movilidad 2 a 40</p> <p>Salinidades < 20000 ppm</p> <p>Dureza (Ca²⁺/Mg²⁺) < 500 ppm</p>		<p>Condiciones favorables:</p> <p>Yacimientos homogéneos</p> <p>Barrido por agua > 50%</p> <p>Alta relación ϕ / h</p>
		<p>Cond. desfavorables:</p> <p>Fracturamiento extensivo</p> <p>Acuíferos activos</p> <p>Presencia de capas de gas</p> <p>Altos contrastes de permeab.</p> <p>Problemas de inyectividad</p> <p>Alto contenido de arcillas</p> <p>Adsorción de aditivos (S y P)</p>

Del análisis de estos criterios de aplicación se desprende que este tipo de tecnología esta orientada a crudos medianos y livianos, donde la relación de movilidad no supere el valor de 40. La permeabilidad debe ser suficientemente alta como para que el polímero no afecte negativamente la inyectividad y la temperatura no debe exceder aquella que altere las propiedades reológicas del polímero ^[39].

La salinidad y dureza de las aguas de inyección y formación, es un factor a cuidar en este tipo de aplicación dado que cualquier agente externo tiende a alterar el equilibrio químico, y se pueden inducir anormales volúmenes de sólidos

en precipitación, que incidirían negativamente en la permeabilidad del yacimiento y en las instalaciones de Inyección-Producción, razón por la cual, se requieren cuidadosas pruebas del laboratorio para sintetizar una mezcla específica ASP para cada yacimiento. En algunos casos la aplicación de la muestra puede requerir tratamiento o “suavizado” del agua de inyección (disminución de Ca^{+2} y Mg^{+2}) [39].

Por lo general, todo yacimiento donde se dan condiciones favorables para proyectos de inyección de agua, es un buen candidato a ASP, salvo en los casos donde exista un acuífero activo (peligro de pérdida por dilución de químicos inyectados) o en yacimientos carbonatados donde las interacciones fluidos-roca, pueden causar serios problemas de taponamiento y/o pérdida de aditivos químicos [39].

II. Antecedentes

Son muchos los estudios que se han realizado con la finalidad de extraer el crudo que queda atrapado en las rocas, es por ello que las Industrias Petroleras dedican gran esfuerzo al desarrollo de métodos y técnicas que permitan incrementar el factor de recobro. En esta sección, se presenta un resumen de los trabajos más recientes relacionados con esta investigación:

- PAZ F.; SALEEM S. y MARIN A. (1989) ^[40], trabajadores de INTEVEP, conjuntamente con LAGOVEN, realizaron una prueba piloto a nivel de campo de inyección de soluciones acuosas de polímeros en un yacimiento. Para su implantación, realizaron estudios de laboratorio con la finalidad de seleccionar una poliacrilamida comercial que soporte las condiciones de temperatura y salinidad. El estudio se basó en los efectos sobre la viscosidad de una solución polimérica, la salinidad del agua de inyección de formación y mezclas de los mismos; la temperatura, el esfuerzo de corte, entre otros. Asimismo, se evaluó la inyectividad de soluciones poliméricas a través de prueba de filtración e inyectividad de disco de berea. Los resultados preliminares arrojaron tres polímeros con un alto valor de viscosidad, con gran estabilidad térmica y que no se degradan por efecto de la temperatura del yacimiento (60°C). En cuanto a la salinidad, el efecto de suavizar el agua de inyección del lago de Maracaibo (disminuir Ca^{+2} y Mg^{+2}) tuvo aumento en la viscosidad inicial de la solución polimérica. Finalmente, las pruebas de inyectabilidad en disco de Berea, determinaron que uno de los polímeros con respecto a los restantes posee fracciones de mayor peso molecular, lo que podría causar el taponamiento progresivo cuando se inyecta al medio poroso.
- MANRIQUE E. y colaboradores (1995) ^[41], caracterizaron las aguas de formación y los crudos de diferentes yacimientos del occidente del país, así como, la reactividad de estos crudos frente a diferentes soluciones alcalinas. Estudiaron el efecto del tipo de álcali en las interacciones fluido-fluido

(activación de surfactantes naturales) con crudos de diferentes números ácidos, a través de pruebas de emulsificación espontánea y de la caracterización de los ácidos orgánicos transferidos desde el crudo hacia la fase acuosa durante las reacciones de neutralización llevadas a cabo en condiciones estáticas y a 75°C. Adicionalmente, se evaluó el consumo de álcali de núcleos de Berea con diferentes soluciones alcalinas en muestras saturadas con agua de formación (sin crudo) a las mismas condiciones de temperatura y una presión de confinamiento de 3000 lpc.

- MEZA B. y MANRIQUE E. (1996) ^[42], determinaron la reactividad de crudos, frente a soluciones alcalinas no convencionales. Para ello, se estudió experimentalmente el comportamiento interfacial de sistemas crudo/soluciones acuosas de etilendiamina, acetato de sodio, hidróxido de sodio y mezclas de etilendiamina/cloruro de sodio, etilendiamina/hidróxido de sodio y acetato/hidróxido de sodio, todas a 70°C, para lo cual se realizaron pruebas de comportamiento de fase variando la concentración y tipo de álcali en el medio.
- MEZA B. y MANRIQUE E. (1996) ^[43], determinaron la concentración óptima de álcali en sistemas AS y ASP para crudos. Realizaron pruebas de comportamiento de fase a 70°C, temperatura de yacimiento, con sistemas crudo/formulaciones AS y ASP, variando la concentración de álcali en el sistema y observando el intervalo de álcali en donde se produce la zona de emulsificación espontánea de la fase acuosa.
- ROMERO C.; AMORIN A. y DER FEGHALY, J. (1997) ^[44], estudiaron el uso de surfactantes catiónicos como modificadores de permeabilidades relativas en las vecindades de un pozo productor, para incrementar el recobro de crudo y disminuir la producción de agua asociada. Una vez elegido el surfactante catiónico, estudiaron la adsorción de éste sobre minerales como el cuarzo y la caolinita. Determinaron la concentración micelar crítica (CMC) a temperatura ambiente y a temperatura de yacimiento en agua de inyección del lago de

Maracaibo. Realizaron pruebas de adsorción estática en función de la concentración y el pH y pruebas de desplazamiento en un núcleo de Berea para evaluar el recobro adicional y la inyectividad del tratamiento.

- BLANCO F. y CHACON L. (2001) ^[45], realizaron la evaluación de la interacción polímero/surfactante en mezclas ASP mediante metodologías de cálculo de química computacional para complementar y comprender aún más la fenomenología presente en el proceso. Las energías de interacción la tomaron como base para discernir si los componentes son compatibles en medio acuoso (agua destilada). Los valores de energía de interacción indicaron que el surfactante y el polímero, no presentan problemas de compatibilidad, cuando ambos se encuentran en solución, y en el medio se encuentran sales de carácter alcalino tipo carbonato de sodio. Con el uso de esta herramienta pudieron predecir el comportamiento de sistemas químicos, lo que representa una contribución importante al área de conocimiento de formulaciones para recuperación mejorada.
- HERNANDEZ C. y MELENDEZ J. (2001) ^[5], determinaron la mezcla óptima de álcali-surfactante (AS) para la formulación álcali-surfactante-polímero (ASP), como potencial para ser empleado en un yacimiento. Analizaron cualitativamente la compatibilidad de 14 surfactantes seleccionados, con agua del lago de Maracaibo (ALM) para comprobar su estabilidad a 25 °C y 60 °C. Posteriormente, midieron la tensión superficial a las soluciones de cada uno de dichos surfactantes, preparados a diferentes concentración (2–1000 ppm) en ALM. Aparte analizaron la capacidad de emulsificación entre el crudo y compuestos alcalinos preparados en ALM suavizada y sin suavizar (dependiendo del álcalis empleado) a 25 °C y a 60 °C. Luego de 30 días seleccionaron el intervalo óptimo de emulsificación (siendo este diferente para los álcalis seleccionados). Midieron la tensión interfacial entre el crudo y las soluciones de dicho intervalo.

- BIOMORGI J.; SEQUERA C. y HERNANDEZ S. (2006) ^[46], evaluaron la corrosividad de la mezcla ASP y cada uno de sus componentes, sobre materiales de tubería (Aceros) utilizados para la completación de pozos. Para ello, realizaron inicialmente una caracterización metalúrgica de los aceros evaluados, para asegurar que cumplieran con los requerimientos establecidos por las especificaciones PDVSA EM 18-00/01 y 18-00/08; y posteriormente realizaron ensayos de corrosión por pérdida de peso utilizando cupones fabricados a partir de los aceros en estudio, a objeto de evaluar la corrosividad de la mezcla ASP y de cada uno de sus componentes por separado. Determinaron las propiedades de los materiales con los cuales se realizaron los ensayos de corrosión y se pudo observar que ninguno de ellos presentó desviaciones respecto a lo establecido por las especificaciones PDVSA. Con respecto a las soluciones evaluadas, la solución de polímero y el agua suavizada fueron las que ejercieron mayor influencia sobre la corrosión, seguido del surfactante (en muy baja proporción) y finalmente las soluciones álcali y la mezcla ASP, las cuales no parecen tener un efecto corrosivo sobre ninguno de los materiales evaluados.

- CABRERA M.; ARENAS G. y GUTIERREZ L. (2007) ^[47], realizaron un estudio de tensión interfacial a cinco sistemas de formulaciones ASP y crudo, como parte del estudio de validación de la formulación ASP óptima a ser aplicada en la prueba piloto de inyección ASP; con la finalidad de masificar la aplicación de la tecnología ASP e incrementar el factor de recobro de los yacimientos. Para cada sistema evaluado se estudió un barrido de concentraciones de álcali, manteniendo constante en todos los casos el contenido de polímero. Finalmente, encontraron una concentración de surfactante que alcanza valores ultra bajos de tensión interfacial, ideales en el proceso de recuperación de petróleo.

- RODRIGUEZ D.; GUTIERREZ L. y CASTILLO M. (2008) ^[48], realizaron un conjunto de evaluaciones fluido-fluido para la validación de la mezcla de los

componentes álcali, surfactante y polímero (ASP) posible a ser inyectada en la prueba piloto de inyección ASP como método de recuperación mejorada. Dichas evaluaciones comprendieron las caracterizaciones realizadas a una mezcla comercial con propiedades tensoactivas, tales como la determinación del contenido de materia activa de la especie surfactante en dicha mezcla y el valor de la concentración micelar crítica (CMC). Las evaluaciones realizadas a la mezcla ASP consistieron en la determinación de la compatibilidad de dicha mezcla con las aguas involucradas en el proceso (agua de formación y agua de inyección) y la determinación de las propiedades fisicoquímicas de la mezcla, tales como comportamiento de fases en sistemas crudo/agua del Lago de Maracaibo y medidas de tensión interfacial para dicho sistema.

- ARENAS G. y colaboradores (2008)^[49], evaluaron y seleccionaron surfactantes y mezclas de ellos para emplearlos en la inyección de agua mejorada. Este requerimiento surgió debido a que la inyección de agua en dicho campo presenta un factor de recobro muy por debajo de lo esperado y se espera que el uso de la inyección de surfactante permita una reducción significativa en el Sorw (saturación de crudo residual). Realizaron una selección acorde con las características del yacimiento, para un posterior estudio con pruebas de laboratorio (tensiometría TIF y de desplazamiento) de aquellas especies que presentan las características potenciales más tensoactivas, de modo que contribuya al aumento del factor de recobro.

III. Objetivos

3.2 Objetivo general.

Establecer las concentraciones óptimas de los componentes de una formulación tensoactiva tipo ASP a ser empleada en la recuperación mejorada de crudo en un yacimiento al occidente del país.

3.3 Objetivos específicos.

- Caracterizar las propiedades fisicoquímicas de los fluidos a inyectar: números ácidos del crudo, ° API, saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos (SARA), composición del agua de inyección, agua de formación y caracterización reológica del polímero.
- Obtener las condiciones de estabilidad de los fluidos a la temperatura del yacimiento.
- Determinar la concentración micelar crítica (CMC) del surfactante.
- Definir las concentraciones de A, S y P óptima para la mezcla ASP, mediante pruebas de comportamiento de fases en sistemas crudo/agua.
- Relacionar los cambios de TIF en la interfase crudo/agua con las dosificaciones de A y S.
- Confirmar que las concentraciones de A, S y P óptima para la mezcla ASP, contribuyen al incremento del factor de recobro, mediante pruebas de desplazamiento roca-fluido.
- Conocer la adsorción de los componentes de la formulación ASP en el medio poroso, a partir de los efluentes acuosos de las pruebas de desplazamiento roca-fluido.

IV. Parte experimental

4. Propiedades fisicoquímicas de los fluidos.

4.1. Propiedades fisicoquímicas del crudo.

Una vez seleccionado el yacimiento candidato para la inyección de la mezcla ASP, se deben determinar las características de los fluidos del yacimiento. En la tabla 2 se muestran las propiedades fisicoquímicas del crudo usado en este trabajo.

Tabla 2. Propiedades fisicoquímicas del crudo.

Características	Valor
Número ácido crudo natural (mgKOH/g)	1,81
Número ácido crudo deshidratado (mgKOH/g)	1,59
Gravedad API	17,80
Viscosidad a 55°C (cps)	71,00
Densidad (g/ml)	0,95
Saturados (% p/p)	31,49
Aromáticos (% p/p)	40,19
Resinas (% p/p)	22,19
Asfaltenos (% p/p)	6,12

4.1.1. Preparación del agua del lago de Maracaibo (ALM)

Para la preparación de las soluciones alcalinas, poliméricas y de surfactantes, se utilizó el agua sintética del lago de Maracaibo, la cual, se preparó según la siguiente composición:

Tabla 3. Composición del agua del lago de Maracaibo (ALM).

Ión	Concentración (ppm)
Ca^{2+}	41,3
K^{+}	80,3
Mg^{2+}	128,0
Na^{+}	763,3
CO_3^{2-}	10,0
HCO_3^{-}	54,0
Cl^{-}	1694,0
SO_4^{2-}	223,7

ppm= mg/L

Esta composición fue determinada por la técnica de plasma inductivamente acoplado en el departamento de química analítica de PDVSA-Intevep, sobre muestras tomadas en el yacimiento de estudio.

4.1.2. Preparación del agua del lago de Maracaibo suavizada (ALMS)

Para la preparación sintética del ALMS, se utilizó la composición del agua del lago de Maracaibo que se muestra en la tabla 3. Se pesaron y disolvieron los reactivos químicos mostrados en la tabla 4 en agua desionizada. Una vez

aforados al volumen de interés, se hace pasar dicha solución a través de una columna que contiene una resina de intercambio iónico, con la finalidad de suavizar la mezcla salina (ALM), es decir, disminuir la concentración de iones calcio y magnesio en la mezcla del ALM preparada originalmente. El ALMS se emplea para la preparación de las soluciones a estudiar.

Tabla 4. Reactivos y cantidades necesarias para la preparación de dos litros de la solución de ALM.

Reactivos	Masa (g)
NaHCO₃	0,1487
Na₂SO₄	0,6618
CaCl₂·2H₂O	0,3035
MgCl₂·6H₂O	2,1418
KCl	0,3068
NaCl	3,8679

Para el suavizado del agua se utilizó una resina de intercambio catiónico Purolite C-100, marca Bayer (figura 19), caracterizada por poseer una alta capacidad de intercambio para la remoción de los cationes Ca²⁺ y Mg²⁺ del medio acuoso, previamente regenerada y activada con una solución de cloruro de sodio al 16%. Una vez tratada el agua se verificó nuevamente el contenido de Ca²⁺ y Mg²⁺, con el indicador negro de eriocromo T, donde una coloración azul resultante descarta cualitativamente la presencia de estos cationes.

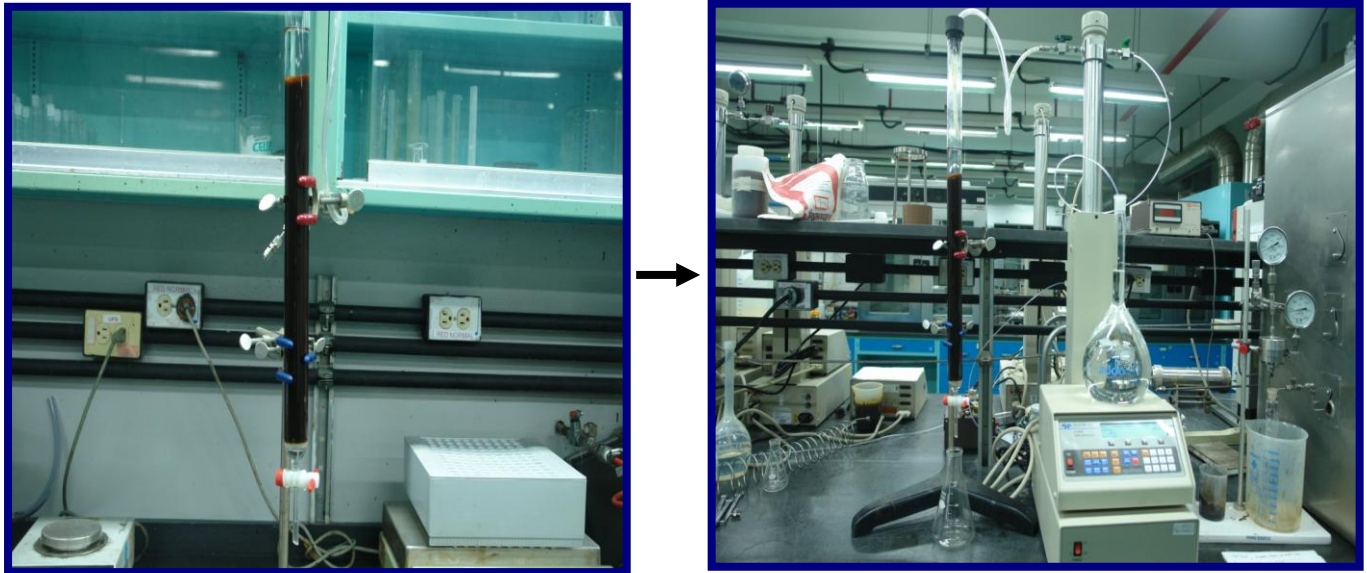


Figura 19. Resina de intercambio catiónico Purolite C-100

Las características físicas y químicas de la resina empleada, son mostradas en la tabla 5.

Tabla 5. Propiedades fisicoquímicas de la resina Purolite C-100 ^[51].

Propiedades fisicoquímicas	
Grupos funcionales	R-SO₃⁻
Ión de intercambio	Na⁺
Shipping weight (aproximado)	859 g/l
Hinchazón de Na⁺ a H⁺ o de Ca²⁺ a Na⁺	Máximo 5%
Capacidad de intercambio total en peso	2 eq/L mínimo
Temperatura de operación	Máximo 150 °C
Expansión en retrolavado	50 a 70%
Rango de pH para ciclo Na⁺	6 - 10
Retención de humedad	44 - 48%

4.2. Equipos

4.2.1. Tensiómetro Superficial.

Para la determinación de la concentración micelar crítica (CMC) del surfactante aniónico y estabilidad térmica del mismo, se utilizó un tensiómetro superficial marca Dataphysics, modelo DCAT21, que se muestra en la figura 20.



Figura 20. Tensiómetro Dataphysics DCAT21 ^[47].

4.2.2. Tensiómetro interfacial.

Para la determinación de las concentraciones óptimas de álcali y surfactante para la mezcla ASP, y para el estudio de los cambios en las propiedades interfaciales (TIF) por la presencia de agentes tensoactivos, se empleó un tensiómetro de gota giratoria (Spinning Drop Tensiometer), modelo SVT20, que se muestra en la figura 21 y cuyas especificaciones se describen en la tabla 6. La temperatura de ensayo corresponde con la temperatura de yacimiento, ($55^{\circ} \pm 0,5$) °C.



Figura 21. Tensiómetro de gota giratoria (modelo SVT20).

Tabla 6. Especificaciones del tensiómetro de gota giratoria (SVT 20) ^[50]

Especificación	Rango
Rango de medición Rango de velocidad de rotación	1×10^{-6} a 2×10^3 mN/m 0-20000 rpm Resolución: $\pm 0,001$ rpm
Ángulo de inclinación (Celda de medición) Diámetro del capilar Rango de temperatura	± 10 °C Resolución: 0,0023° Externo 12 mm. interno 8 mm -10 – 130 °C

4.2.3. Densímetro digital

Antes de medir la tensión interfacial es necesario conocer la densidad de los fluidos (mezcla ASP y crudo), por lo que se empleó el densímetro digital automático DMA 4500M. En la figura 22 se muestra el equipo.



Figura 22. Densímetro digital automático DMA 4500M^[47]

4.2.4. Refractómetro digital

El índice de refracción de las soluciones acuosas se determinó a través del refractómetro digital automático RX-500 α , como se muestra en la figura 23.



Figura 23. Refractómetro digital automático RX-500 α ^[47]

4.2.5. Reómetro.

Los ensayos reológicos del polímero fueron realizados en un reómetro marca Physica, modelo MCR-300, utilizando la geometría de cilindros concéntricos, CC-27, ya que éste, proporciona a la solución polimérica un movimiento rotacional en el espacio intersticial de dos cilindros concéntricos que giran a diferente velocidad (normalmente uno fijo y otro móvil) y la temperatura de ensayo corresponde con la temperatura de yacimiento, 55° C (figura 24).



Figura 24. Reómetro Physica, MCR-300.

4.3. Metodología experimental.

La metodología experimental de este estudio se encuentra dividida en tres partes: la primera, fue destinada para determinar las concentraciones óptimas de álcali, surfactante y polímero para la mezcla (ASP). La segunda, se dedicó a realizar una prueba de desplazamiento roca-fluido para confirmar que las concentraciones determinadas en la primera parte, pueden aumentar el factor de recobro de un crudo del occidente del país, y en la tercera parte se determinó la adsorción de los componentes de la formulación ASP en el medio poroso a partir de los efluentes acuosos de las pruebas de desplazamiento roca-fluido.

Parte I. Determinación de las concentraciones óptima de álcali, surfactante y polímero para la mezcla (ASP).

I.4.3.1. Procedimiento experimental para la determinación de la concentración del surfactante.

Para determinar la concentración micelar crítica (CMC), se realizaron mediciones de tensión superficial en las soluciones de surfactantes por el método de la placa de Wilhelmy, en dichas medidas se hicieron barridos de concentración de surfactantes, preparados por diluciones sucesivas a partir de una solución madre ^[47].

Se utilizó un surfactante aniónico, de la familia de los sulfonato de petróleo.

La metodología que se utilizó es indicada en la figura 25.

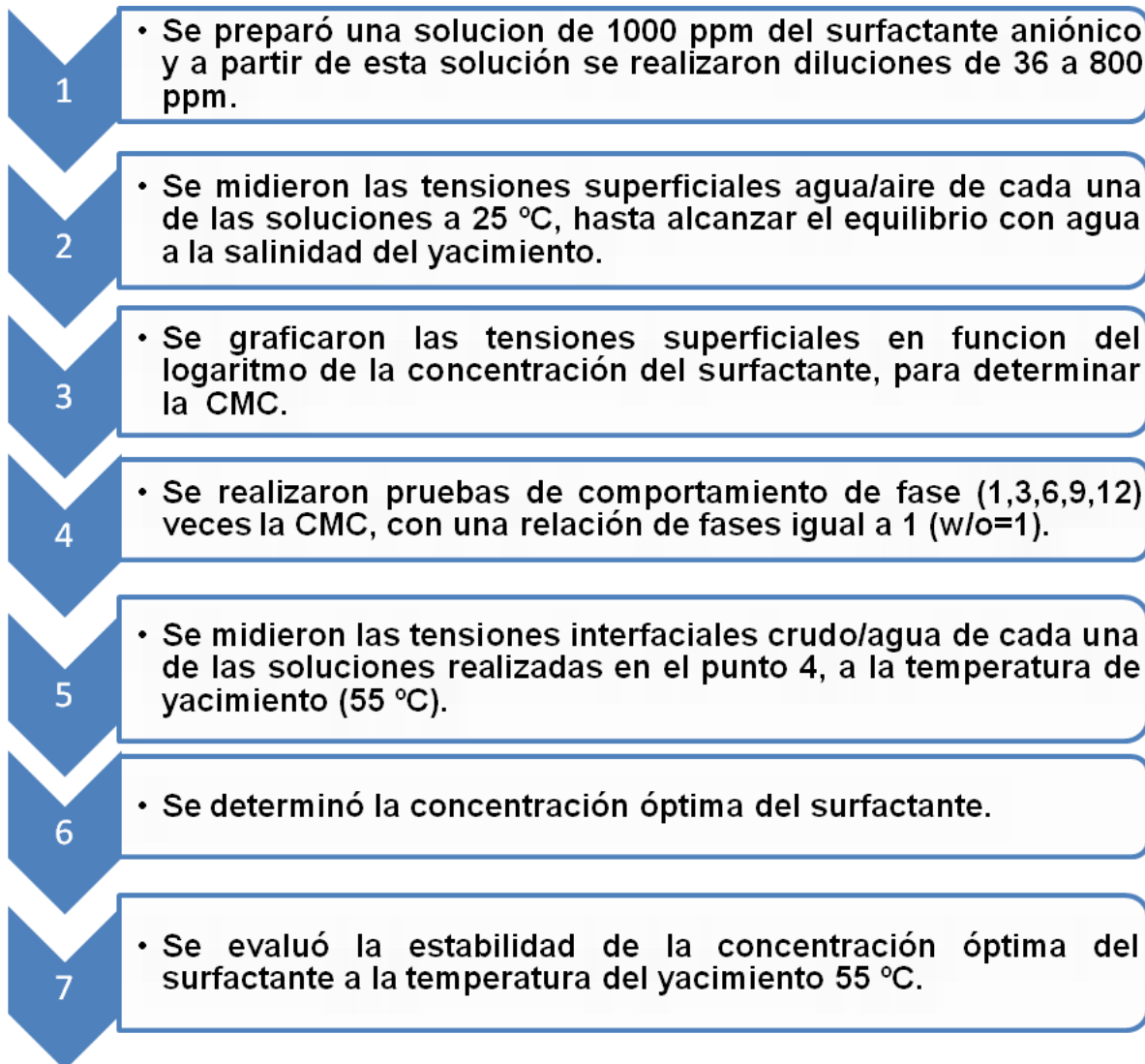


Figura 25. Procedimiento experimental para la determinación de la CMC.

En el punto 2, las soluciones fueron evaluadas a 25°C, con la finalidad de observar la variación de la tensión superficial en función de la concentración. Luego, las muestras acuosas de surfactantes se dejaron 3 horas en equilibrio antes de medirlas en el equipo Dataphysics ^[47].

Una vez determinado el valor de la CMC, las soluciones preparadas en el punto 4, fueron colocadas en botellas con crudo en igual proporción y luego en un horno a la temperatura del yacimiento 55°C por tres días. Posteriormente se les

midió las tensiones interfaciales, para seleccionar, el mejor valor de tensión interfacial (ultra baja).

Finalmente, determinada la concentración óptima del surfactante, se evaluó la estabilidad térmica, la cual consistió, en colocar en un horno a la temperatura del yacimiento 55 °C, cuatro soluciones de concentración óptima y ser medidas una por semana para estudiar la tensión superficial y por consiguiente la estabilidad.

I.4.3.2. Procedimiento experimental para la determinación de la concentración del álcali.

Para determinar la concentración del álcali, se siguió la siguiente metodología.

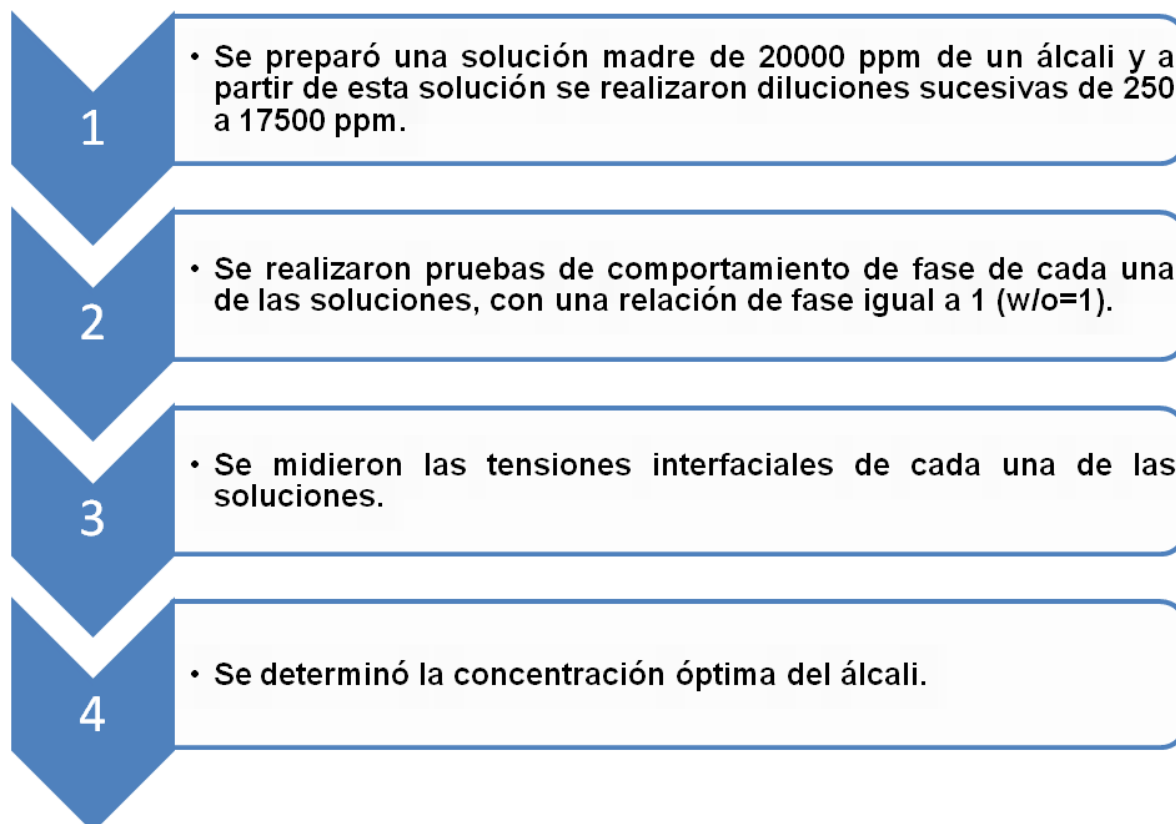


Figura 26. Procedimiento experimental para la determinación de la concentración del álcali.

Se realizaron barridos de 250 a 17500 ppm de álcali, con la finalidad de observar la variación de la tensión interfacial respecto al cambio de concentración. Para ello, se prepararon sistemas bifásicos crudo/soluciones acuosas de álcali en tubos hidroneumáticos, con una relación de fases igual a 1 ($W/O = 1$), es decir, 10 ml de álcali y 10 ml de crudo, los cuales permanecieron por tres días de equilibrio en un horno a la temperatura del yacimiento 55°C , para posteriormente determinar la tensiones interfaciales, como se muestra en la figura 27 [47].

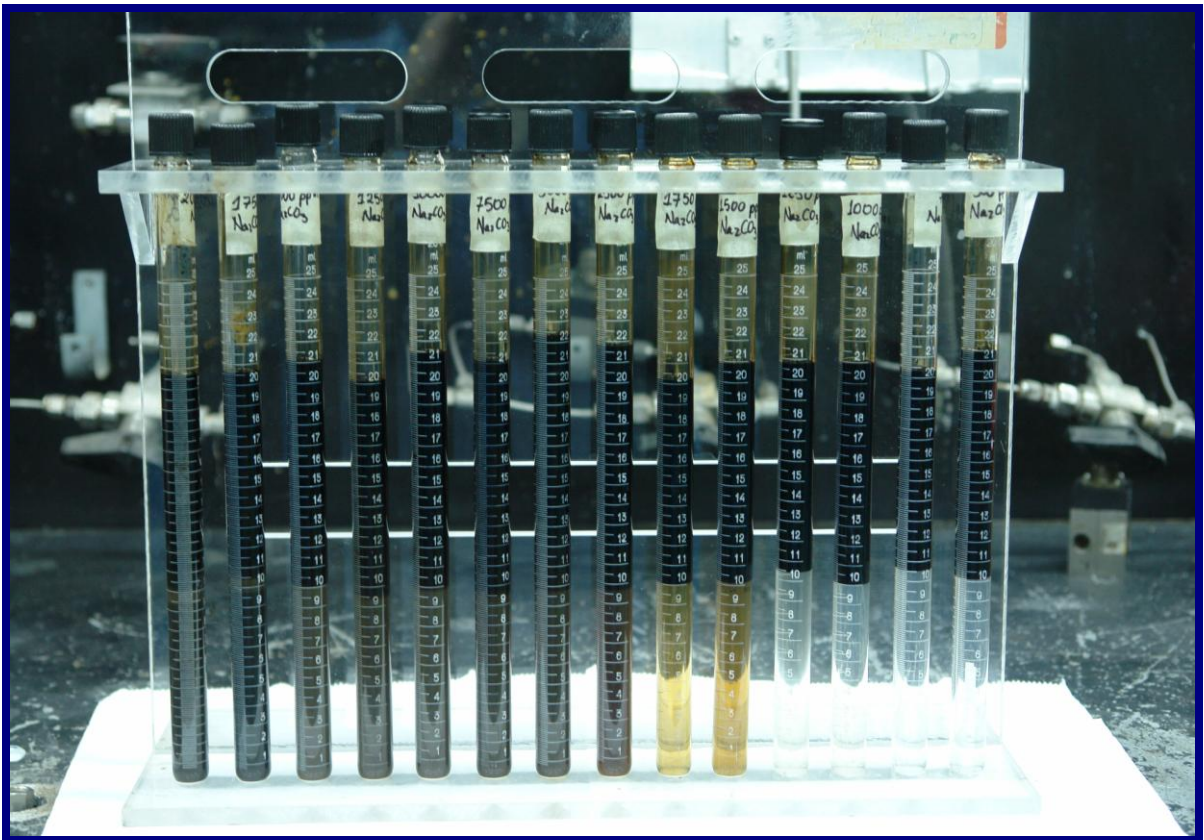


Figura 27. Comportamiento de fase de sistemas bifásicos crudo/álcali [47]

Los sistemas que se midieron por TIF se construyeron siguiendo la misma metodología de las pruebas de comportamiento de fase. Luego se extrajeron alícuotas de las fases de cada sistema y se les midió los índices de refracción (sólo a la fase acuosa) y las densidades de fases acuosa y orgánica, dichos valores fueron introducidos en el software del tensiómetro de gota giratoria como

parámetros operacionales empleados en el cálculo y correlación que usa el equipo para las mediciones de TIF, con el tensiómetro de gota giratoria SVT20N.

I.4.3.3. Procedimiento experimental para la determinación de la concentración de polímero.

Para la determinación de la concentración de polímero requerida para proveer control de movilidad durante el desplazamiento de crudo, se realizaron pruebas de desplazamiento. Estas pruebas fueron realizadas en un equipo como se muestra en la figura 28.

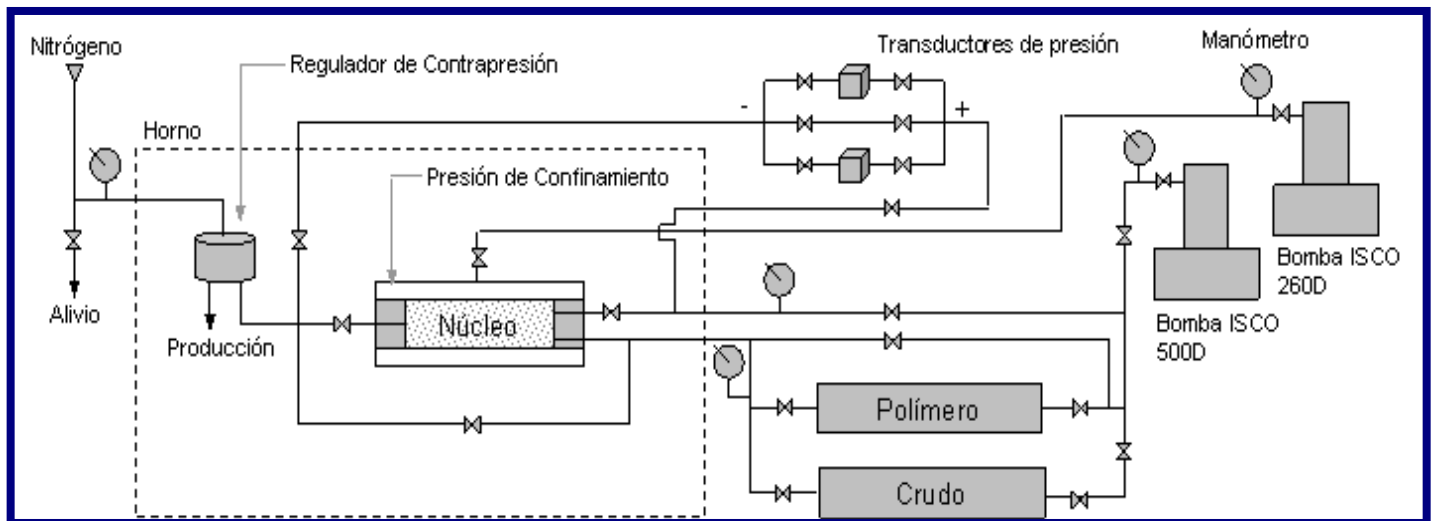


Figura 28. Representación esquemática del equipo de desplazamiento utilizado para determinar la concentración de polímero

Las pruebas de desplazamiento se llevaron a cabo en núcleos de Berea de la marca Berea Sandstone provistos por la compañía Cleveland Quarries y cuya composición química se muestra a continuación.

Tabla 7. Composición química de los núcleos de berea ^[52]

Compuesto químico	Contenido, %
Sílice, SiO ₂	93,13
Alumina, Al ₂ O ₃	3,86
Óxido Férrico, Fe ₂ O ₃	0,11
Óxido Ferroso, FeO	0,54
Óxido de Magnesio, MgO	0,25
Óxido de Calcio, CaO	0,10

En este caso, la selección del núcleo de Berea se realizó por ensayo y error midiendo las propiedades petrofísicas de varios tapones, con la finalidad de utilizar un medio poroso con permeabilidad similar a la permeabilidad de la zona de interés. El procedimiento utilizado para realizar las pruebas de desplazamiento se describe a continuación ^[52] :

1. Fue cortado un tapón de 10 cm de la Berea, introducido dentro de una celda de desplazamiento y le fue aplicada una presión de confinamiento de 1600 Lpc.
2. Fue medida la permeabilidad absoluta al aire y el volumen poroso del tapón de núcleo.
3. La celda fue conectada al resto del equipo de desplazamiento y el regulador de contrapresión colocado en 500 Lpc.
4. Se desplazó agua de formación a través del tapón del núcleo a tasas de 1, 2, 3, 4 y 5 mL/min. Se esperó estabilización del diferencial de presión para cada tasa y la permeabilidad absoluta al agua de formación fue calculada mediante la ecuación de Darcy.
5. Se elevó la temperatura del horno a 55 °C.
6. Una vez alcanzada la temperatura del yacimiento, se inició un proceso de drenaje del agua desplazando con petróleo muerto a una tasa de 0,2

mL/min hasta que cesó la producción de agua y se alcanzó la saturación de agua crítica (S_{wc}). El volumen de agua desplazado fue medido para calcular saturación de agua inicial (S_{wi}) y petróleo original en sitio (POES). Se esperó estabilización de los diferenciales de presión a 0,2 mL/min y a tasas de 0,4; 0,6; 0,8 y 1 mL/min y se calculó la permeabilidad efectiva al petróleo.

7. Se simuló un proceso de inyección de agua desplazando con agua de inyección a una tasa de 0,2 mL/min hasta alcanzar la saturación residual de petróleo (S_{row}). Los volúmenes de petróleo producido fueron cuantificados para realizar los cálculos de factor de recobro mediante inyección de agua (FRw). La tasa de inyección fue variada de 0,2 a 0,4; 0,6; 0,8 y 1 mL/min y los diferenciales de presión estabilizados fueron documentados para calcular la permeabilidad relativa al agua (K_{rw}) y los factores de resistencia.
8. Fueron inyectados dos volúmenes porosos (2 VP) de una solución de poliacrilamida parcialmente hidrolizada a una concentración de 2500 mg/L. Fue monitoreado el diferencial de presión durante el proceso de inyección para realizar cálculos de recuperación de petróleo.

El procedimiento fue repetido tres veces desplazando en el paso número 8 con concentraciones de polímero de 2100 mg/L, 1500 mg/L y 1000 mg/L ^[52]

I.4.3.4. Comportamiento reológico del polímero.

Se preparó 10 soluciones de la poliacrilamida parcialmente hidrolizada a la concentración óptima determinada en agua suavizada del lago de Maracaibo. Las soluciones preparadas fueron colocadas en botellas selladas y en un horno a una temperatura de 55 °C. Posteriormente, fueron evaluadas una semanalmente para establecer su comportamiento viscoso a través del tiempo.

A estas soluciones poliméricas se les agregó 52,5 ppm de un estabilizante, ya que en estudios anteriores con muestras de polímero similares, demostraron

que existía una reducción considerable de la viscosidad de las soluciones cuando eran sometidas a temperatura a través del tiempo.

Finalmente, fueron medidas en el reómetro para evaluar la estabilidad del polímero con respecto al tiempo y a la temperatura.

Parte II. Prueba Coreflood o de desplazamiento roca-fluido.

Con las pruebas coreflood o de desplazamiento es posible la masificación de la tecnología de recuperación mejorada en los yacimientos y con ello prolongar la vida productiva de los mismos.

Las investigaciones realizadas para el proyecto piloto de inyección ASP tienen como finalidad proponer formulaciones adecuadas que permitan lograr el incremento del factor de recobro esperado con esta tecnología [36]. En la figura 29 se muestra un esquema del equipo de desplazamiento empleado.

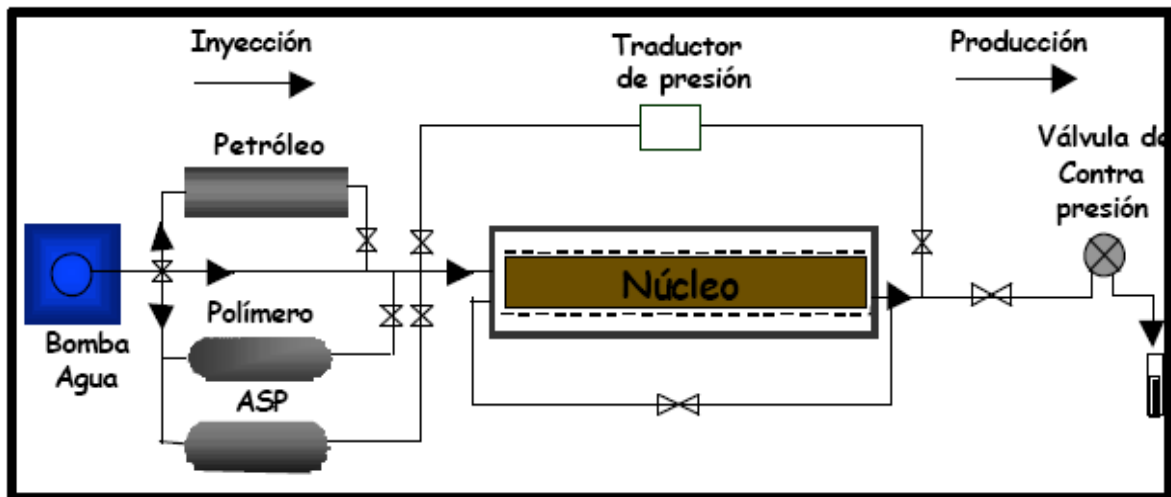


Figura 29. Esquema del sistema de desplazamiento roca-fluido empleado en la formulación ASP.

II.4.3.1. Metodología de pruebas de desplazamiento.

Para realizar una prueba de desplazamiento es necesario seguir una serie de pasos que permitan adecuar el núcleo a condiciones semejantes a las de yacimientos, para así obtener resultados representativos. A continuación se describen la metodología llevada a cabo en las pruebas del presente estudio ^[36]:

a) Empaque o preparación del núcleo

Se utilizaron núcleos de berea, de permeabilidad similar a la del yacimiento candidato. Estos fueron recubiertos con un material Termo-encogible (figura 30 y 31), que por sus características deformables y completa adherencia a la roca y los topes de inyección, evita la formación de canales preferenciales en las paredes del núcleo y dicho empaque. El conjunto compuesto por el núcleo y topes, es colocado dentro de una manga de vitón (figura 32), para dar más robustez al conjunto tope- núcleo, finalmente todo es colocado dentro de una celda porta núcleo tipo Hassler, cuyo espacio anular es ocupado por agua y que servirá a su vez para aplicar presión alrededor del núcleo (presión de confinamiento), simulando la presión de sobre carga que existe en la profundidad de la arena del yacimiento. La presión aplicada en este caso fue de 1600 lpc.



Figura 30. Empacado del núcleo de berea con un cilindro de termo-encogible



Figura 31. Empacado por ajuste térmico del termo-encogible.



Figura 32. Manga protectora del núcleo

b) Montaje del núcleo

Una vez empacado el núcleo y colocado dentro de la celda de confinamiento a la presión de confinamiento (1600 lpc), es expuesto a presión de vacío con el fin de realizar las estimaciones del volumen poroso (VP), esto se hace midiendo la cantidad de agua de formación que absorbe el núcleo. Por último se introduce en el horno para luego iniciar el desplazamiento de los fluidos ^[36] (figura 33).

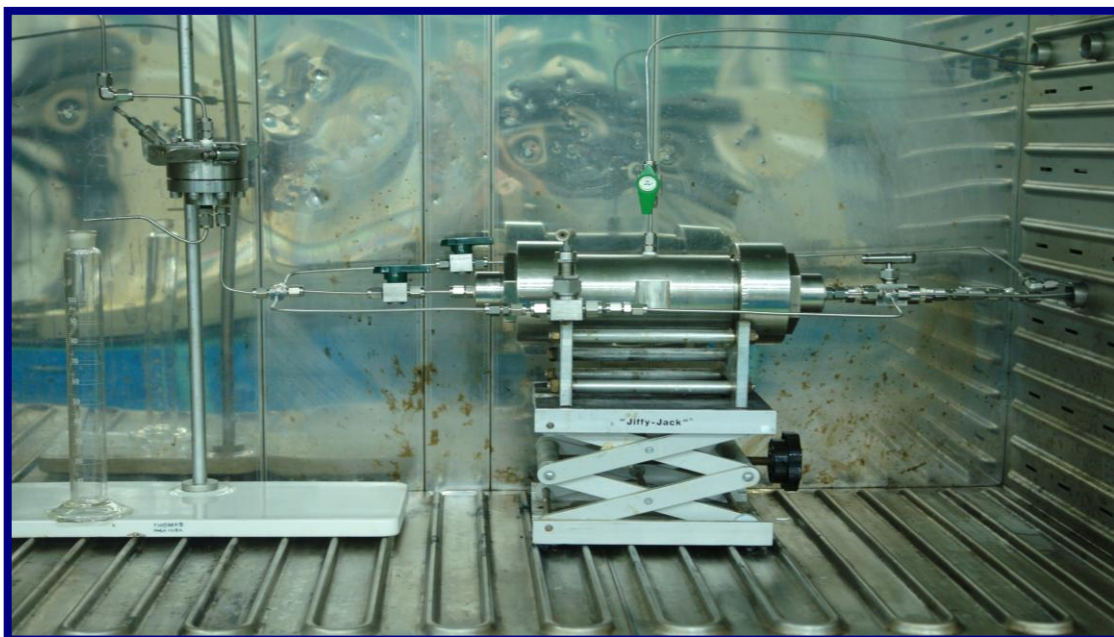


Figura 33. Celda instalada en el horno

c) Proceso de desplazamiento

Posteriormente, una vez que el núcleo es colocado en el horno, se ajustan las condiciones de temperatura y presión, se estima la permeabilidad absoluta al agua y se procede a realizar las siguientes secuencias de desplazamiento [36]:

- Desplazamiento crudo/agua (drenaje – cálculo del POES).

Se inicia el proceso de drenaje de la fase mojante. Para esto, se comienza a inyectar crudo a una tasa de 0.1 ml/min, de manera tal de hacer el desplazamiento lo más homogéneo posible. El agua desplazada es recolectada para efectuar los balances de masas y posterior cálculo del factor de recobro. Se inyecta petróleo hasta obtener la saturación irreducible de agua de formación que alcance el núcleo; por balance volumétrico la cantidad de petróleo que entra al núcleo es igual a la cantidad de agua desplazada y de esta forma se obtiene el petróleo original en sitio (POES). A su vez se calcula la permeabilidad efectiva al crudo a saturación de agua irreducible. El núcleo es dejado en esta condición por un tiempo prolongado con el fin de que los fluidos interactúen entre ellos y con el medio poroso para que alcancen un equilibrio de fases, esto se denomina restauración o añejamiento del núcleo.

- Desplazamiento agua/crudo (imbibición – recobro con agua (RA))

En esta etapa se simula un proceso de inyección de agua para desplazar el petróleo contenido en el núcleo, es importante cuantificar bien la producción para estimar el recobro en esta etapa primaria del proceso. Así mismo una vez llegado a saturación de petróleo residual se estima la permeabilidad efectiva al agua.

El recobro con agua se estima por medio de la siguiente ecuación:

$$RA = \frac{\text{Volumen de petróleo desplazado con agua}}{POES} \quad (\text{Ec. 2})$$

- Desplazamiento ASP/Petróleo-Agua (proceso de recobro mejorado (RQ))

Finalmente, al proceso de desplazamiento con agua comienza la inyección de químicos, primero se inyecta cierta cantidad de mezcla ASP en una proporción previamente determinada de 0,3 VP (volumen poroso), seguido de una cantidad de polímero también en cantidad proporcional a 0,3 VP. Por último, se continúa inyectando agua detrás del polímero y se recolectan los efluentes para evaluar los recobros adicionales obtenidos con la inyección del químico. La ecuación para estimar el recobro en esta fase del desplazamiento se presenta a continuación:

$$RQ = \frac{\text{Volumen de petróleo desplazado con ASP}}{POES} \quad (\text{Ec. 3})$$

Parte III. Cuantificación de los componentes de la formulación ASP en el medio poroso a partir de los efluentes acuosos.

Las pruebas de desplazamiento roca-fluido son utilizadas también para la determinación del grado de adsorción de cada uno de los componentes de la formulación (ASP) en la roca, a través del análisis de los efluentes obtenidos (figura 34).

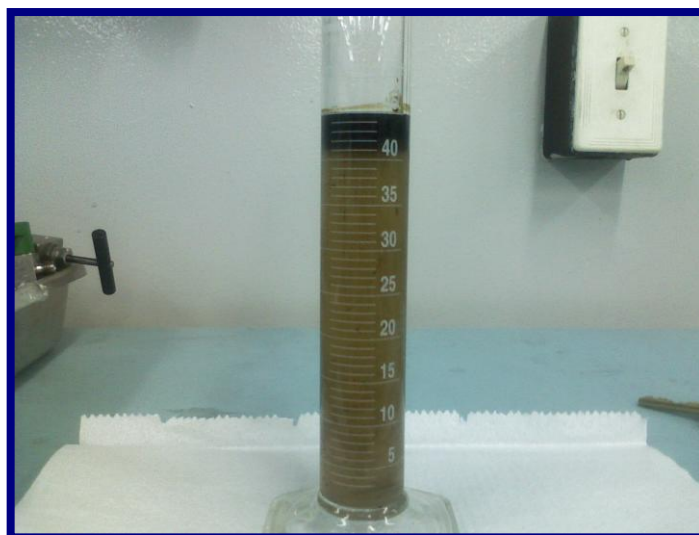


Figura 34. Efluentes obtenidos de las pruebas de desplazamiento roca-fluido.

Los métodos utilizados para la cuantificación de los componentes de la formulación (ASP), obtenidos de las pruebas de desplazamiento se describen a continuación..

III.4.3.1. Cuantificación del álcali en los efluentes.

Se realizó una titulación potenciométrica para determinar la concentración de álcali adsorbido en la berea. Para ello, se llevó a cabo el siguiente procedimiento [53].

- Se preparó una solución de HCl de 0,01 M y se estandarizó con Na_2CO_3 .
- Se calibró el pH-metro con las soluciones buffer de pH 7 y 4.
- Se colocó en un beaker un agitador magnético para que la solución estuviese agitada constantemente durante la titulación y se le agregó 10 ml de la solución a titular (álcali), hasta que el pH-metro registrara el valor.
- Finalmente, se agregó volúmenes de HCl (con una bureta), hasta que el pH-metro estabilizó la lectura, de manera que se neutralizara toda la base. Se realizó por triplicado.

III.4.3.2. Cuantificación del surfactante en los efluentes.

Para determinar el porcentaje de adsorción del surfactante aniónico sobre la berea, se empleó el método ASTM D 304–89 (2003), conocido como el método de la Hyamine [54].

Se siguió la metodología mostrada a continuación.

- Se preparó un litro de una solución de Hyamine 1622 a 0,002 mol/L, agregándole 0,2 mL de NaOH al 50%, la cual, se diluyó hasta llevarla a una concentración de 0,0002 mol/L.
- La Hyamine se estandarizó con una solución de lauril sulfato sódico 0,01 mol/L, esto se hizo colocando 25 ml de lauril sulfato de sodio en un cilindro graduado de 100 mL, 15 mL de Cloroformo y 10 mL de indicador ácido. La Hyamine se agregó poco a poco, agitando fuertemente la solución de lauril sulfato, después de cada adición para lograr la extracción del complejo

coloreado hacia la fase orgánica; se agregó Hyamine hasta que la coloración de la fase oleica cambió de rosado fuerte a un color ligeramente azul, como se puede observar en la figura 35.

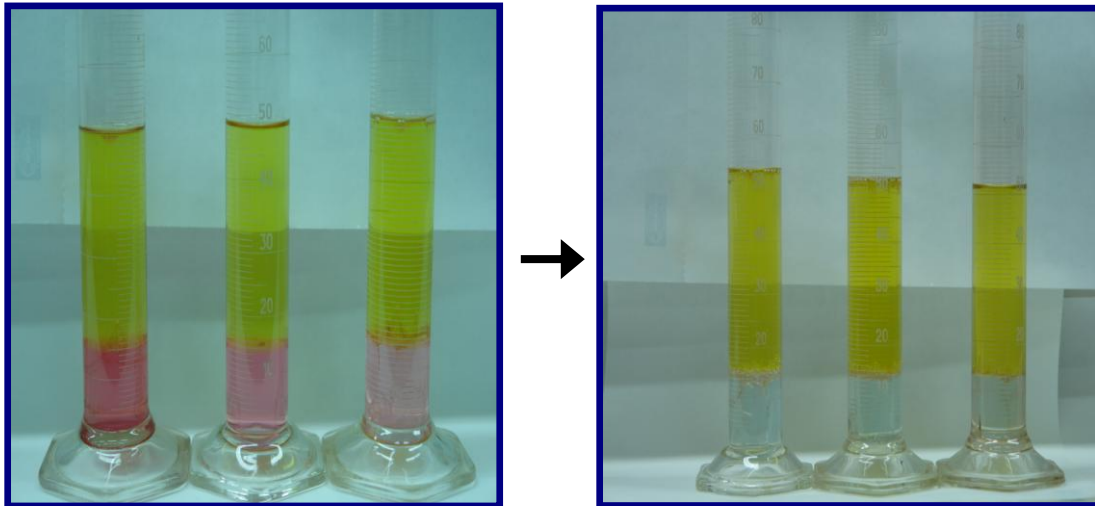


Figura 35. Variación de la coloración durante la titulación con Hyamine 1622

- Para determinar la concentración del surfactante aniónico en los efluentes, se siguió un procedimiento similar al empleado en la estandarización de la Hyamine. Se tituló por triplicado 25 mL del efluente acuoso (que contenía el surfactante aniónico) con la solución de Hyamine 1622 a 0,0002M.

III.4.3.2.1. Preparación del indicador ácido

Se pesaron 0.5 g de dimidium bromide el cual fue disuelto en 50 mL de una solución de etanol al 10 % caliente. (solución A).

Se pesaron 0.25 g de Ddsulphine blue VN el cual fue disuelto en 50 mL de una solución de etanol al 10 %. (solución B).

Ambas soluciones, A y B, fueron transferidas a un balón de 250 mL y se enrasaron con agua destilada. (indicador mixto).

Con el indicador mixto se preparó el indicador ácido, añadiendo a un matraz aforado de 1 litro, 40 ml de indicador mixto y 40 ml de ácido sulfúrico a 2,5 M, enrasado con agua destilada^[54]

III.4.3.3. Cuantificación del polímero en los efluentes.

La cuantificación del polímero en los efluentes, fue realizada a través del método del blanqueador. Para ello, se llevó a cabo el siguiente procedimiento^[55]:

- En un balón aforado de 250 ml, se agregó 15 ml de ácido acético glacial y 65 ml de hipoclorito de sodio, y se enrazó con agua destilada (Solución A).
- Se filtró la solución de polímero a estudiar a través de membranas de 5 micras. Se ha encontrado que las membranas más finas de 5 micras puede, en algunos casos, retener el polímero.
- Se pesó 5 g de la solución de polímero filtrada del paso anterior en un frasco limpio con tapón.
- Se añadió la Solución A para obtener un peso total (muestra más solución) de 9,5g y se mezcló suavemente por 3 minutos. Se recomienda ser lo más constante posible en cuanto al tiempo y evitar la agitación brusca, ya que puede flocular los productos de la reacción.
- Se transfirió la mezcla a la celda de cuarzo y se midió la absorbancia en el equipo UV-visible de doble haz, a una longitud de onda de 470 nm.

5.1. Pruebas de compatibilidad de fluidos

Previo a la inyección de fluidos al yacimiento, deben conocerse primero las interacciones de tipo fisicoquímico que pueden ocurrir entre los fluidos ingresados y aquellos propios de la formación.

Los estudios realizados con anterioridad sobre compatibilidad fluido-fluido, evidencian que las durezas del agua del lago de Maracaibo (ALM) representada en los iones calcio, magnesio y en menor proporción hierro, aluminio y otros metales, modifican la funcionalidad de la mezcla ASP. La afirmación anterior se basa en el hecho de que en una aplicación ASP los cationes divalentes interactúan con el surfactante generando sulfonato de calcio y magnesio poco solubles que precipitan, con lo que se pierde parte de la concentración inicialmente inyectada del surfactante. Por otra parte, los iones carbonatos incorporados en el sistema con la presencia del álcali igualmente forman sales poco solubles de los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} , y además los polímeros sufren degradación química cuando interactúan con estos cationes divalentes, ya que, el grupo amida de las poliacrilamidas experimenta hidrólisis para transformarse en grupos de acrilatos y cuando la fracción de estos acrilatos crece los polímeros precipitan [50, 56].

Estas publicaciones [50, 56], han demostrado que la dureza del agua a emplear para la preparación de la formulación ASP, debe poseer una dureza total menor a 10 mg/L, es decir, un agua muy blanda, con el fin de evitar precipitaciones que pudieran obstruir los poros de la formación y efectos no deseados sobre el comportamiento de la mezcla ASP. La clasificación del agua según su dureza se muestra a continuación:

Tabla 8. Clasificación del agua según su dureza ^[56].

Clasificación del agua	Dureza general en mg/L
Muy blanda	0-70
Blanda	70-140
Moderadamente dura	140-210
Agua dura	210-320
Muy dura	> 320

Para calcular el valor de la dureza total del agua del Lago de Maracaibo (ALM), tendremos que, según su composición de Ca^{2+} y Mg^{2+} :

$$\text{Ca}^{2+} \text{ 41,3 ppm} = 1,0325 \times 10^{-3} \text{ mol/ L}$$

$$\text{Mg}^{2+} \text{ 128 ppm} = 5,267 \times 10^{-3} \text{ mol/ L}$$

$$\text{Dureza (mg CaCO}_3\text{/L)} = (1,0325 \times 10^{-3} + 5,267 \times 10^{-3}) \text{ mol/L} * 100 \text{ g/mol} * 1000 \text{ mg/g}$$

$$\text{Dureza} = 629,95 \text{ mg/L} = 629,95 \text{ ppm}$$

El valor calculado de la dureza del agua del Lago de Maracaibo es entonces de 629,95 ppm y de acuerdo a la tabla 8, el ALM se encuentra dentro de la clasificación de un agua muy dura, por lo que las concentraciones iniciales de las especies iónicas de Ca^{2+} y Mg^{2+} sobrepasan los niveles deseados para la disolución de una mezcla ASP. Para asegurar la actividad tensoactiva del surfactante dentro de la mezcla ASP y que éste y el álcali no formen sales insolubles de Ca^{2+} y Mg^{2+} y el polímero no se degrade químicamente, debe minimizarse la concentración de estos iones divalentes a concentraciones no mayores a 10 ppm y por esto fue necesario suavizar el agua de preparación de la formulación antes de la adición de los componentes.

Parte I. Determinación de las concentraciones óptima de álcali, surfactante y polímero para la mezcla (ASP).

I.5.1. Determinación de la concentración del surfactante.

El tensoactivo escogido para este estudio fue un surfactante aniónico, un sulfonato de petróleo. Para la selección de este surfactante, fueron considerados muchos aspectos relacionados con el yacimiento de interés como la temperatura y presión del yacimiento, la composición del agua de formación y las características del crudo a recuperar. El aspecto económico también fue considerado, ya que, actualmente es una de las mayores limitaciones para el uso de surfactantes en recuperación mejorada.

Una vez seleccionado el surfactante, se determinó la concentración micelar crítica (CMC), con objeto de establecer la concentración mínima a utilizar que garantice la formación de micelas y que solubilizan el crudo en la fase acuosa.

Empleando un equipo marca Dataphysics con placa Wilhelmy, se determinó la CMC del surfactante aniónico, mediante la preparación de soluciones a diferentes concentraciones de surfactante en agua suavizada del Lago de Maracaibo (ALMS), a las cuales se les midió la tensión superficial, que es la fuerza de atracción entre las fases líquido-aire. Este parámetro (CMC), se hace constante cuando las moléculas de surfactante han saturado la interfase y comienzan a agregarse en micelas. En la tabla 9 se muestran los valores de tensión superficial obtenidos para las distintas concentraciones de surfactante evaluadas.

Tabla 9. Valores de tensión superficial para diferentes concentraciones del surfactante aniónico.

Concentración del surfactante aniónico (ppm)	Tensión superficial (mN/m)
24,32	27,942
36,48	27,989
50,67	27,731
74,98	27,731
99,30	27,654
149,97	27,595
174,29	27,493
200,63	27,449
800,51	27,445
1013,30	27,443

Se muestra que para la especie tensoactiva, la tensión superficial disminuye con el incremento de la concentración, este comportamiento se debe a que hay una mayor migración de las moléculas de surfactante que van hacia la superficie líquido-aire, lo que origina una mayor adsorción molecular en la superficie agua/aire, originando la disminución en la tensión superficial.

Cuando una especie es tensoactiva, se debe observar una disminución en la tensión superficial con el incremento de la concentración del surfactante hasta alcanzar una concentración en la que los cambios en la tensión son muy pequeños o nulos con el posterior incremento del surfactante (CMC) como se muestra en la figura 36.

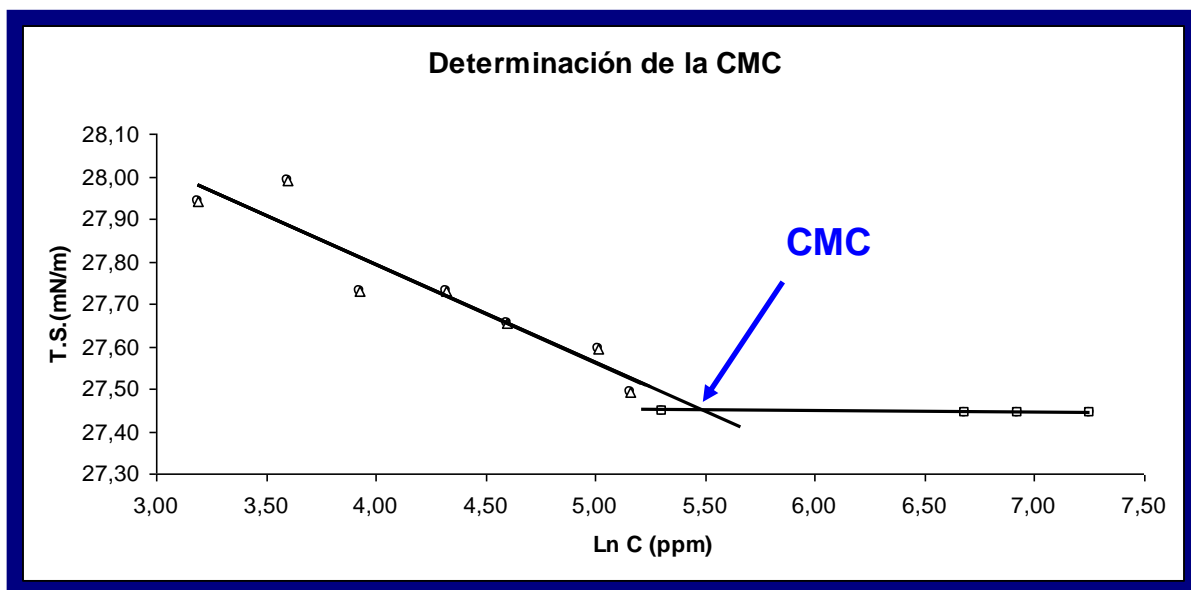


Figura 36. Determinación de la concentración micelar crítica (CMC)

En la figura 36 se puede observar que el valor de la CMC del surfactante aniónico empleado es de 232 ppm aproximadamente, a partir de la cual la tensión superficial no experimenta un mayor descenso, como se muestra en la tabla 9.

Esta determinación de la CMC del surfactante fue realizada en la interfase agua/aire, a 25 °C. Este tipo de evaluación permite determinar de forma rápida la tensoactividad de muestras de surfactantes.

Una vez determinada la CMC del surfactante aniónico, se procedió a determinar la concentración óptima de surfactante a emplear en la formulación (ASP). Para ello, se elaboró una matriz de ensayos donde se involucraron medidas correspondientes a cinco soluciones que contienen las concentraciones de tres veces la CMC, seis veces la CMC, nueve veces la CMC y doce veces la CMC. Con estas soluciones se realizaron pruebas de comportamientos de fase con crudo/agua con surfactante.

Se prepararon sistemas bifásicos crudo/agua con surfactante en diferentes concentraciones, con una relación de fases igual a 1, es decir 20 mL de crudo y 20 mL de surfactante, los cuales permanecieron tres días en un horno a la temperatura del yacimiento (55°C), con el fin de garantizar el equilibrio químico entre las especies. Para ello, se emplearon envases pyrex con tapa (resistentes a altas presiones), para evitar la evaporación de los líquidos. En la figura 37 se muestra las soluciones preparadas.

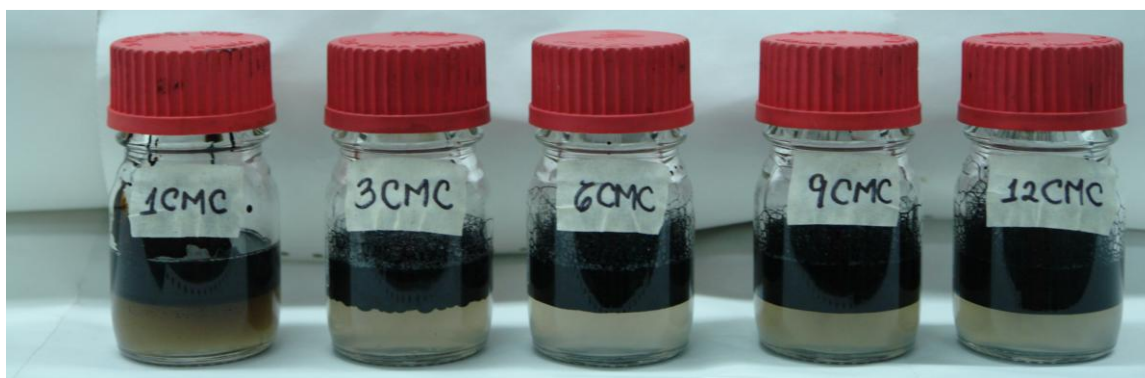


Figura 37. Sistemas bifásicos crudo/agua con surfactante.

Como se observa en la figura 37, el contacto del crudo con soluciones acuosas de distintas concentraciones de surfactante no ha revelado indicios de posible emulsificación espontánea, ya que la fase acuosa ha permanecido casi invariable, solo se tiene una ligera coloración en la solución de 232 ppm (1CMC). Al agitar un poco las soluciones se observó que el crudo tiene mayor movilidad, esto indica que la tensión interfacial ha bajado y con el fin de obtener datos cuantitativos se procedió a realizar medidas de TIF.

El propósito de realizar estos sistemas bifásicos, comportamiento en el cual se obtiene un equilibrio entre una fase acuosa y una fase orgánica (crudo) y que generalmente se produce una emulsión cuando se agita el sistema, es que los surfactantes disminuyen más fácilmente la tensión en una interfase crudo/agua que en una interfase agua/aire, esto es debido a la mayor espontaneidad que tiene el tensoactivo al satisfacer su doble afinidad en la primera interfase ^[57]. Es por ello,

que se midió las tensiones interfaciales crudo/agua de cada uno de los sistemas, ya que la actividad interfacial del surfactante en contacto con el crudo, permite predecir la capacidad de este agente tensoactivo para movilizar el crudo atrapado.

Los resultados obtenidos en las determinaciones de tensión interfacial crudo/agua para cada uno de los sistemas propuestos se presentan en la tabla 10.

Es importante destacar, que todas las mediciones se realizaron por triplicado para evaluar la reproducibilidad de las medidas, manteniendo las condiciones lo más semejante posible. Adicionalmente, la temperatura se mantuvo constante (55°C) y el tiempo de duración para cada uno de los experimentos fue de 30 minutos.

Tabla 10. Valores de TIF crudo/agua variando la concentración de surfactante.

Sistemas crudo/surfactante	T.I.F. (mN/m)	T.I.F. (mN/m)	T.I.F. (mN/m)	($\bar{X} \pm SD$) mN/m
1 CMC= 232 ppm	0,006	0,006	0,005	(0,006 ± 0,001)
3 CMC= 696 ppm	0,006	0,005	0,006	(0,006 ± 0,001)
6 CMC= 1392 ppm	0,007	0,006	0,006	(0,006 ± 0,001)
9 CMC= 2088 ppm	0,007	0,006	0,007	(0,007 ± 0,001)
12 CMC= 2784 ppm	0,006	0,008	0,007	(0,007 ± 0,001)

Con este ensayo se demostró que existe repetitividad en los resultados de T.I.F., siempre y cuando se mantengan las condiciones de medición lo más similar posible. En la figura 38, se muestran los cambios de tensión interfacial crudo/agua en función del aumento de la concentración de surfactante.

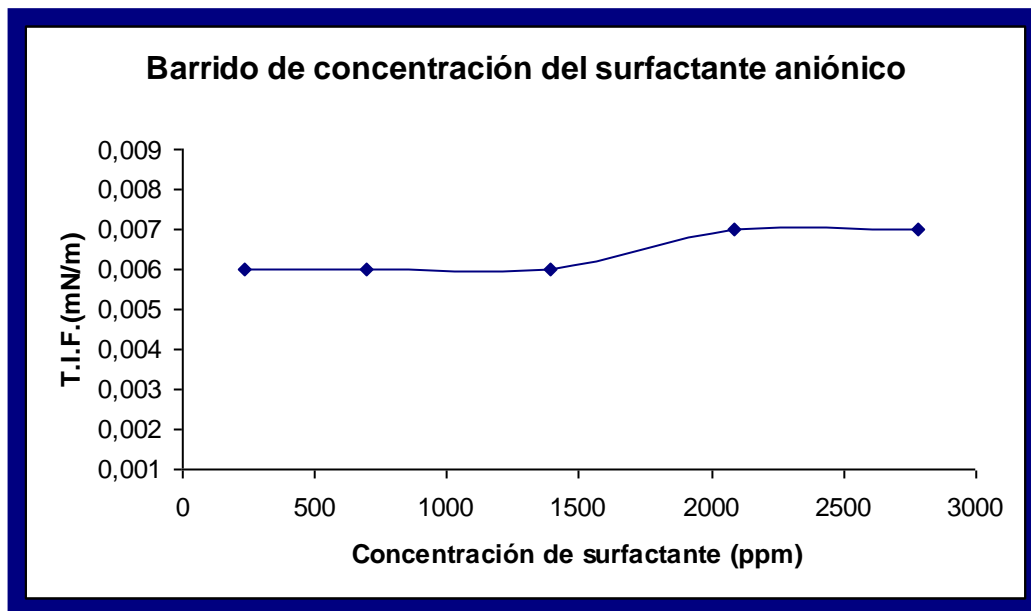


Figura 38. Tensión interfacial crudo/agua en función del surfactante aniónico.

De acuerdo a los resultados de la tabla 10, se observa que las tensiones interfaciales no varían significativamente cuando las concentraciones sobrepasan el valor de la CMC del surfactante; en otros términos, se puede decir que un exceso de micelas no cambia significativamente la actividad interfacial crudo/agua.

Por encima del valor de la CMC, toda molécula adicional de surfactante se incorpora dentro de las micelas, y la concentración de surfactante en estado molecular "monomérico" o no asociado, queda prácticamente constante como se muestra en la figura 38, es decir, que la actividad tensoactiva es casi constante. Sin embargo, se debe destacar que el equilibrio monómero-micela es de tipo dinámico, es decir, que existe un intercambio permanente de moléculas entre las micelas y la fase acuosa [57].

Finalmente, para determinar la concentración óptima del surfactante aniónico, es necesario conocer la concentración óptima del álcali a emplear, ya que es indispensable realizar un barrido de álcali, manteniendo fija esta concentración y variando las concentraciones de surfactantes (3, 6, 9,12) veces la

CMC, para seleccionar la mejor relación. Esto es debido, a que el barrido de concentraciones de surfactantes, originó valores de tensiones interfaciales similares, por lo que no se puede determinar la concentración ideal para ser empleada en la formulación ASP.

I.5.2. Determinación de la concentración de álcali.

Para la determinación de la concentración óptima de álcali a emplear en la formulación ASP, se realizaron pruebas de comportamiento de fase. Las pruebas de emulsificación espontánea como también se les conoce, permiten percibir de manera cualitativa el comportamiento interfacial del sistema mediante la observación de los cambios experimentados por las fases del mismo, comparados con un sistema de referencia el cual no contiene el aditivo alcalino ^[58].

A estas pruebas se les realizó un seguimiento diariamente durante la primera semana, luego semanalmente durante un mes y finalmente cada 15 días hasta la culminación de la prueba dos meses más tarde, todo esto con el objetivo de detectar la zona de tensiones ultra bajas en los diferentes sistemas evidenciada por la emulsificación de la fase acuosa.

El álcali utilizado en este trabajo fue seleccionado por su alta activación de los surfactantes naturales del crudo en estudio, y por la factibilidad de generar cierta reducción en la viscosidad de la fase de crudo ^[59].

El barrido de concentración de álcali utilizado está dentro de un rango de 250 a 20000 ppm, como se puede apreciar en la figura 39. Se realizó un barrido de concentraciones lo más amplio posible, para detectar aquellas concentraciones en donde la actividad interfacial mostrará mayor eficiencia.

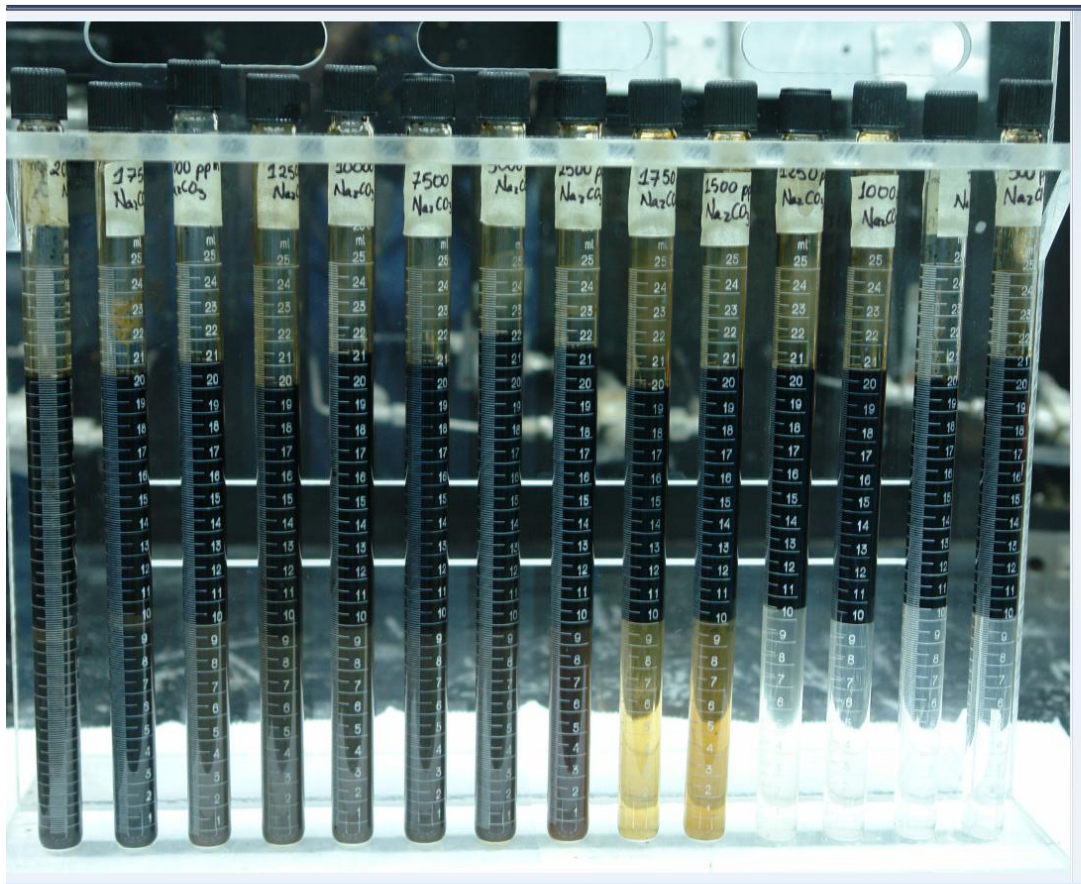


Figura 39. Pruebas de comportamiento de fase en sistemas crudo/agua a 55°C y 24 horas de equilibrio, variando la concentración de álcali.

En la figura 39 se observa que la concentración aumenta de derecha a izquierda (500, 750, 1000, 1250, 1500, 1750, 2500, 5000, 7500, 10000, 12500, 15000, 17500 y 20000) ppm.

El comportamiento de la figura 39 se mantuvo desde el inicio de la prueba hasta dos meses después, lo que indica estabilidad de los componentes usados en la formulación (ausencia de precipitados y degradación).

Al observar detalladamente la figura 39, se nota que las muestras de concentración de 500, 750, 1000 y 1250 ppm mantienen su fase acuosa incolora y

transparente considerándose así, que no tienen una actividad interfacial pronunciada a esa concentración del aditivo alcalino. En cuanto al comportamiento de fases su apariencia corresponde a un comportamiento de fase tipo (II), donde existen dos capas, una orgánica en el tope y una acuosa en el fondo. No se observa coloración en la fase acuosa y el volumen de ambas fases se mantuvo inalterable ^[58].

Las muestras de concentraciones de álcali 1500, 1750, 2500 y 5000 ppm presentan un comportamiento de fase tipo (II), donde la capa orgánica está en el tope y la acuosa en el fondo. La fase acuosa está coloreada, lo que indica que el álcali ha estimulado la ionización de los ácidos grasos del crudo y estos están presentes en la fase acuosa. Se considera que en esta fase la tensión interfacial ha disminuido un poco en comparación con la fase (II) ^[58].

Finalmente, las muestras restantes de concentraciones de álcali de 7500, 10000, 12500, 15000, 17500 y 20000 ppm presentan un comportamiento de fase tipo (III), donde existen tres o más capas, una acuosa en el fondo, una capa emulsificada en el medio y una capa orgánica en el tope. La actividad interfacial es más pronunciada en esta fase, ya que se caracterizan por presentar una fuerte coloración y turbidez en la fase acuosa, indicando que la tensión interfacial ha disminuido hasta valores tan bajos que se observa la formación espontánea de emulsiones o la miscibilidad de ciertos componentes del crudo en la fase acuosa ^[58].

Para determinar la actividad interfacial que ocurre en cada una de las fases descritas anteriormente y fijar la concentración de álcali adecuada para ser empleada en la formulación, se procedió a medir las tensiones interfaciales de cada uno de los sistemas binarios. Los resultados obtenidos en las determinaciones de tensión interfacial se presentan en la tabla 11.

Todas las mediciones se realizaron por triplicado para evaluar la reproducibilidad de las medidas, manteniendo las condiciones de la medición constantes. Adicionalmente, la temperatura se mantuvo constante (55°C) y el tiempo de duración para cada uno de los experimentos fue de 30 minutos.

Tabla 11. Valores de TIF crudo/agua, variando la concentración de álcali

Concentración de álcali (ppm)	T.I.F. (mN/m)	T.I.F. (mN/m)	T.I.F. (mN/m)	($\bar{X} \pm SD$) mN/m
500	6,084	6,081	6,083	(6,083 \pm 0,002)
750	5,695	5,697	5,696	(5,696 \pm 0,001)
1000	4,672	4,670	4,673	(4,672 \pm 0,002)
1250	4,001	3,998	3,999	(3,999 \pm 0,002)
1500	3,111	3,109	3,110	(3,110 \pm 0,001)
1750	2,546	2,544	2,544	(2,545 \pm 0,001)
2500	0,004	0,003	0,004	(0,004 \pm 0,001)
5000	0,003	0,003	0,004	(0,003 \pm 0,001)
7500	0,003	0,002	0,002	(0,002 \pm 0,001)
10000	ND (ultra baja)	ND (ultra baja)	ND (ultra baja)	ND (ultra baja)
12500	ND (ultra baja)	ND (ultra baja)	ND (ultra baja)	ND (ultra baja)
15000	ND (ultra baja)	ND (ultra baja)	ND (ultra baja)	ND (ultra baja)
17500	0,085	0,085	0,084	(0,085 \pm 0,001)
20000	0,095	0,096	0,094	(0,095 \pm 0,001)

ND (ultra baja): No se pudo determinar en el equipo ya que la tensión interfacial está en el orden de 10^{-4} mN/m, es decir, la tensión es ultra baja.

A partir de las concentraciones de álcali 2500 a 20000 ppm se determinó la tensión interfacial sin equilibrio, es decir, no se colocaron en el horno, ya que la

fase acuosa presentaba un oscurecimiento, el cual se mantuvo desde el inicio de las pruebas hasta el final de los dos meses.

Como podemos apreciar tanto en la tabla 11, a medida que aumenta la concentración de álcali la tensión interfacial descienden, esto es debido al comportamiento de fase que presentaron en las pruebas de emulsificación espontánea. Se observa también, que para el rango de concentraciones de álcali de 10000–15000 ppm se alcanzan valores ultra bajos de tensión interfacial 10^{-4} mN/m, ideales para establecer condiciones propicias al incremento del recobro de petróleo y dichos valores permiten en teoría movilizar el crudo en el medio poroso.

Otro parámetro a considerar, es el contenido ácido del crudo, estudios realizados con anterioridad sobre las condiciones que debe tener un álcali para que sea considerado como un agente generador de surfactantes activos, es que el número ácido del crudo debe tener un valor mínimo de 0,5 mg KOH/g de crudo para que pueda tener un efecto importante y ser considerado en un proceso de recuperación mejorada ^[60]. Como se observa en la tabla 2, el valor del número ácido del crudo es 1,81 mg KOH/g crudo, el cual es mayor de 0,5 mg KOH/g de crudo, lo que significa que el álcali activó las moléculas ácidas del crudo, los cuales han sido llamados surfactantes naturales por poseer propiedades tensoactivas.

Dado lo anterior, los crudos con altos números ácidos ($> 0,5$ mg KOH/g crudo) representan los mejores candidatos para el desarrollo de métodos de recuperación con aditivos alcalinos, ya que los surfactantes naturales que se pueden activar contribuirán a disminuir las tensiones interfaciales en el medio poroso y así mejorar la movilidad de crudo en la formación ^[61].

Finalmente, para determinar que concentración de álcali es la adecuada para ser empleada en la formulación ASP, se enfocó en el rango de concentraciones de 10000-15000 ppm de álcali, donde las tensiones interfaciales

fueron ultra bajas, en el orden de 10^{-4} mN/m. Se escogió la concentración de 10000 ppm como la concentración óptima de álcali para la formulación ASP. El motivo de emplear la solución alcalina de 10000 ppm, se debe a que se considera que concentraciones superiores a este valor incrementa innecesariamente los costos del proceso de recuperación mejorada. Además, si con una concentración de 10000 ppm de álcali se obtiene tensiones ultra bajas, no es necesario emplear más aditivo alcalino.

Una vez determinada la concentración óptima del álcali en la formulación, se procedió a realizar un barrido de concentraciones de surfactante, manteniendo fija la concentración de álcali (10000 ppm) y variando las concentraciones del tensoactivo en (3, 6, 9,12) veces la CMC, para determinar así la concentración óptima del surfactante aniónico en presencia de álcali (figura 40).

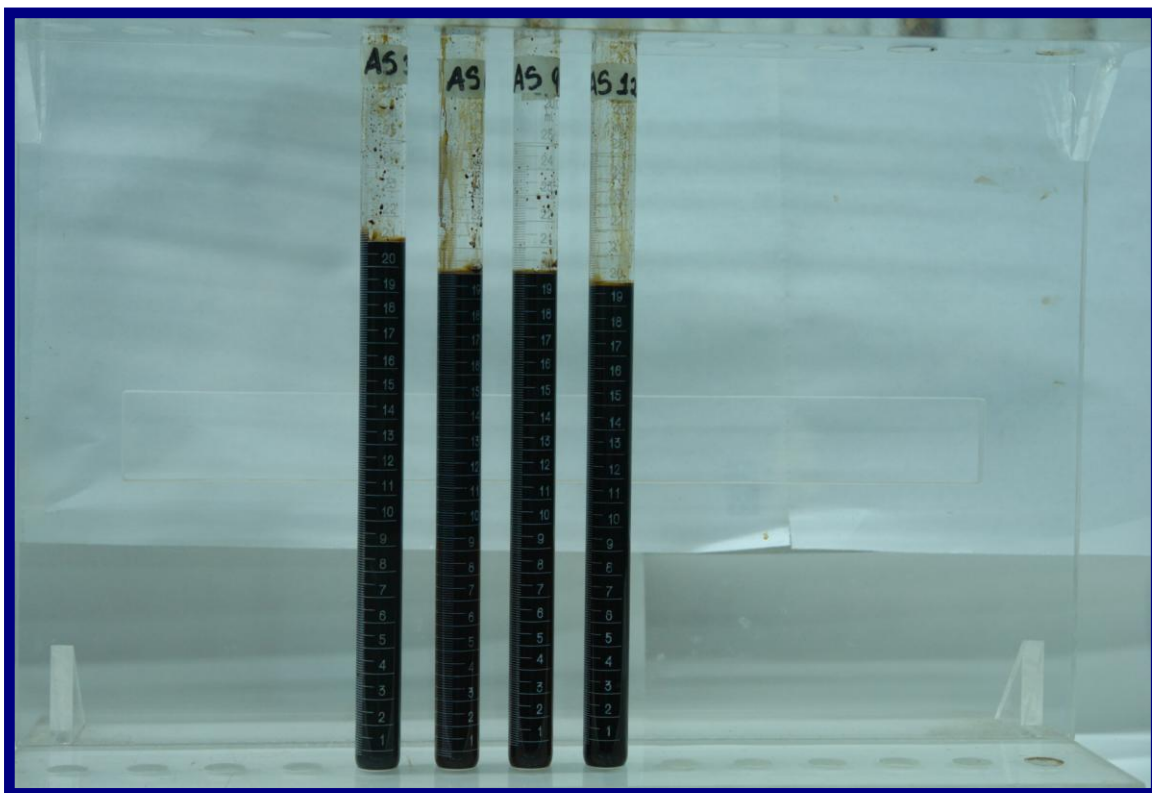


Figura 40. Comportamiento de fase de sistemas crudo/agua, variando la concentración de surfactante en presencia de álcali a 55°C. y 24 horas de equilibrio.

En la figura 40, la concentración de surfactante aumenta de izquierda a derecha (3, 6, 9,12) veces la CMC y que existe emulsificación en todas las fases acuosas. Estos resultados indican que a estas concentraciones hay presencia de tensiones ultra bajas, con un comportamiento de fase tipo (III), donde se aprecia varias capas emulsificadas. Al comparar los estudios de comportamiento de fase de las figuras 37 y 39 (variación de surfactante y álcali individuales) con la figura 40, se nota que los resultados obtenidos en la figura 40 son similares al comportamiento de la figura 39 (variación con álcali), lo que indica que el álcali ejerció una influencia importante en la figura 40, en estos sistemas crudo/agua. El surfactante no parece afectar la zona de tensiones ultra bajas, por lo que cualquier variación que se observó en las fases estuvo influenciado principalmente por la interacción del álcali con el crudo.

Debido al oscurecimiento que presentaron las fases acuosas, se determinó la tensión interfacial sin equilibrio, resultados obtenidos se muestran en la tabla 12. Las mediciones se realizaron por triplicado, la temperatura se mantuvo constante (55°C) y el tiempo de equilibrio de medición en el TIF para cada uno de los experimentos fue de 30 minutos.

Tabla 12. Valores de TIF de sistemas crudo/agua variando la concentración de surfactante en presencia de 10000 ppm de álcali, a 55°C

Sistema AS	T.I.F. (mN/m)	T.I.F. (mN/m)	T.I.F. (mN/m)	($\bar{X} \pm SD$) mN/m
10000 ppm A + 3 CMC (696 ppm S)	0,006	0,006	0,006	(0,006 ± 0,000)
10000 ppm A + 6 CMC (1392 ppm S)	0,007	0,006	0,007	(0,007 ± 0,001)
10000 ppm A + 9 CMC (2088 ppm S)	0,006	0,005	0,006	(0,006 ± 0,001)
10000 ppm A + 12 CMC (2784 ppm S)	0,008	0,007	0,008	(0,008 ± 0,001)

A: álcali

S: surfactante aniónico

De acuerdo a los resultados obtenidos en la tabla 12, observamos que las tensiones interfaciales crudo/agua fueron similares a los sistemas de la tabla 10 y que la incorporación del álcali a una concentración de 10000 ppm pudo ser establecida, ya que, cuando se estudió los sistemas crudo/álcali a esta concentración no pudo ser determinada por el equipo.

El criterio a utilizar para seleccionar la concentración óptima tanto del álcali como del surfactante para la formulación ASP, es aquel sistema cuya condición genere los valores de tensión interfacial más ultra bajos.

Los resultados obtenidos de la tabla 12, exponen que para una concentración fija de álcali (10000 ppm), hay dos concentraciones de surfactante que dan el mismo valor de tensión interfacial, 3 y 9 veces la CMC. Para determinar entre estas dos concentraciones de surfactante cuál es la mejor a utilizar en la formulación, se consideró lo siguiente: el crudo que se esta estudiando posee un adecuado número ácido, esto implica que la cantidad de surfactantes estimulados de la interacción crudo/álcali puede ser suficiente para disminuir significativamente la tensión interfacial, en consecuencia, por lo que no sería necesaria la adición de una gran cantidad de surfactante aniónico que contribuya al descenso de la tensión. Sin embargo, es necesario agregar surfactante para compensar las pérdidas del aditivo alcalino, ya que éste actuará como un agente sacrificante, adsorbiéndose en las rocas del yacimiento a aplicarse. Es importante considerar el costo del proceso y de los reactivos que estos involucran. Por consiguiente, la cantidad de surfactante determinada para la formulación ASP, fue 696 ppm (3 veces la CMC), ya que la combinación de álcali a 10000 ppm con el surfactante a 696 ppm alcanzaron un valor reproducible de tensión interfacial de 0,006 mN/m.

I.5.3. Determinación de la concentración de polímero.

En las formulaciones de ASP, las macromoléculas de polímeros actúan al incrementar la viscosidad del agua y de la formulación de AS desplazante para alcanzar una relación de movilidad cercana a la unidad, favoreciendo así un desplazamiento tipo pistón y, por consiguiente, mejorando la eficiencia volumétrica de barrido y el factor de recobro [52].

Usualmente, la viscosidad del petróleo es superior a las del agua con la que es desplazado en procesos de inyección, por esta razón, el agua tiene más facilidad de movimiento o movilidad dentro del medio poroso, y termina abriéndose paso de manera irregular a través del crudo hacia los pozos productores (fenómenos conocidos como adedamiento viscoso o canalización), esto trae como resultado que ciertas zonas del yacimiento no sean contactadas por el fluido desplazante, disminuyendo la eficiencia volumétrica de barrido y por consiguiente el factor de recobro. La relación entre las movilidades entre el fluido desplazante y el desplazado es el principal parámetro que permite anticipar la eficiencia volumétrica de barrido. Esta relación de movilidades viene dada por la siguiente expresión [52]:

$$M = \frac{\frac{k_{\text{fluido desplazante}}}{\mu_{\text{fluido desplazante}}}}{\frac{k_{\text{fluido desplazado}}}{\mu_{\text{fluido desplazado}}}} \quad (\text{Ec. 4})$$

Donde:

M es la relación de movilidades.

Para determinar la concentración de polímero necesaria para alcanzar el control de movilidad del crudo, se realizaron pruebas preliminares de laboratorio en núcleos de berea de características similares a los núcleos reales provenientes del yacimiento en estudio. Para ello, se realizaron 4 ensayos de la misma berea, inyectando a una tasa de flujo 0,2 mL/mim un copolímero de acrilamida y acrilato

de sodio (poliacrilamida parcialmente hidrolizada) a diferentes concentraciones. La tabla 13 muestra un resumen de las propiedades petrofísicas de los núcleos de berea utilizados en los 4 ensayos realizados, así como las condiciones de presión y temperatura de las pruebas.

Tabla 13. Propiedades petrofísicas de los de núcleo de berea empleados en las pruebas de desplazamiento con polímero ^[52].

Prueba de desplazamiento Nro.	1	2	3	4
Longitud del tapón (cm)	10,0	10,0	10,0	10,0
Diámetro del tapón (cm)	3,7	3,7	3,7	3,7
Presión de confinamiento (Lpc)	1600,0	1600,0	1600,0	1600,0
Presión de poro (Lpc)	500,0	500,0	500,0	500,0
Temperatura (°C)	55,0	55,0	55,0	55,0
Porosidad (%)	20,0	19,1	20,0	20,0
Volumen poroso (mL)	21,5	20,6	21,5	21,5
POES (mL)	17,0	19,1	19,0	19,0
Swi (%)	20,9	7,1	11,7	11,6
K (agua de formación) (Darcy)	3,7	3,5	4,6	4,7
Ko a Swi (Darcy)	2,9	2,9	3,0	2,9

K: Permeabilidad absoluta al agua.

Ko a Swi: Permeabilidad Efectiva al petróleo.

De acuerdo a la tabla 13, las propiedades petrofísicas de estos núcleo muestran que la berea cuenta con una elevada permeabilidad absoluta, y que su permeabilidad efectiva al petróleo a condiciones de saturación de agua inicial es inferior a la permeabilidad efectiva al agua de inyección a condiciones de

saturación de petróleo residual; esta característica se presenta de igual manera en la roca original del yacimiento. Adicionalmente, se destaca el hecho de que la permeabilidad absoluta al agua para los núcleos utilizados durante los ensayos 3 y 4 es superior a la que mostraron los núcleos de los ensayos 1 y 2 aún siendo cortados de la misma barra de berea, sin embargo, estas discrepancias pueden ser atribuidas a la heterogeneidad intrínseca de las canteras de donde son extraídos los núcleos de berea. Por otra parte, la permeabilidad es una propiedad anisotrópica, depende de la orientación del medio poroso, por lo cual las diferencias entre las bereas pueden deberse también a la variabilidad de esta propiedad.

La tabla 14 muestra los resultados principales de las pruebas 1, 2, 3 y 4 para la determinación de la concentración de polímero que contribuya a mejorar el control de movilidad. En vista de que el objetivo de la prueba es la cuantificación de factores de recobro, se considera que la utilidad de los valores obtenidos es solo mostrar la eficacia del mecanismo de inyección de polímeros como un agente que permite mejorar la eficiencia volumétrica de barrido y por ende el factor de recobro durante el desplazamiento de un crudo con viscosidad de 71 cps a 55°C, como lo indica la tabla 2. Sin embargo, y en vista de que las pruebas fueron realizadas en núcleos de berea y no en roca del yacimiento, los valores de factores de recobro obtenidos en estas pruebas son extrapolable a los que se podrían obtener en campo, ya que están siendo reproducidos correctamente los fenómenos capilares y de permeabilidades efectivas y relativas que controlan la dinámica del flujo de fluidos en el medio poroso y en consecuencia los recobros que pudiesen ser obtenidos mediante desplazamientos con agua o con formulaciones químicas, es decir, se simuló todas las características que posee el medio poroso real, el cual contiene el crudo atrapado.

Tabla 14. Propiedades fisicoquímicas obtenidas de las pruebas de desplazamiento roca-fluido variando la concentración de polímero.

Prueba de desplazamiento Nro.	1	2	3	4
Concentración de polímero (ppm)	1000	1500	2100	2500
ΔP crudo a 0,2 mL/min (Lpc)	1,0917	1,1066	1,1187	1,1088
ΔP agua de inyección a 0,2 mL/min (Lpc)	0,1383	0,2272	0,0990	0,0965
ΔP polímero a 0,2 mL/min (Lpc)	0,3952	1,5808	0,5940	1,9058
FR por inyección de agua (% del POES)	44,80	32,00	48,10	47,15
FR por inyección de polímero (% del POES)	18,40	26,22	26,27	17,61
FR Total (% del POES)	63,20	58,22	74,37	64,76

FR: Factor de recobro

La concentración de polímero requerida para desplazar (a una velocidad de 4,6 pie/día) el crudo en estudio con una relación de movilidades igual a la unidad fue de 2100 ppm, ya que a esta concentración se obtuvo un 74,37% factor de recobro con respecto al POES.

Las pruebas en los núcleos de berea permitieron demostrar la eficiencia del desplazamiento del crudo con una solución de poliacrilamida parcialmente hidrolizada a condiciones de yacimiento, optimizar el método para la ejecución de las pruebas, demostrar como impactan las diferencias en las permeabilidades relativas de los núcleos, la determinación de las concentraciones de polímero y evaluar problemas de precipitación y taponamiento de medios porosos a condiciones de presión y temperatura de yacimiento.

Finalmente, al igual que para el álcali y para el surfactante, se realizaron las pruebas de comportamiento de fases con el polímero, esperándose la formación

de una micro emulsión (Winsor tipo III) a fin de garantizar la disminución de tensiones interfaciales alcanzando valores ultra bajos.

Álcali: 10000 ppm

Surfactante: 696 ppm

Polímero: 2100 ppm

En la figura 41, se puede apreciar las pruebas de comportamiento de fase o de emulsificación espontánea, con los tres componentes de la formulación, y a las concentraciones de yacimiento, para confirmar el comportamiento de las tensiones interfaciales requeridas.

Esta prueba es necesaria debido a que la presencia del polímero podría afectar las propiedades tensoactivas de la formulación AS previamente optimizada (debido a interacciones surfactante-polímero); lo que sugeriría una reevaluación en el tipo y/o concentración del polímero.

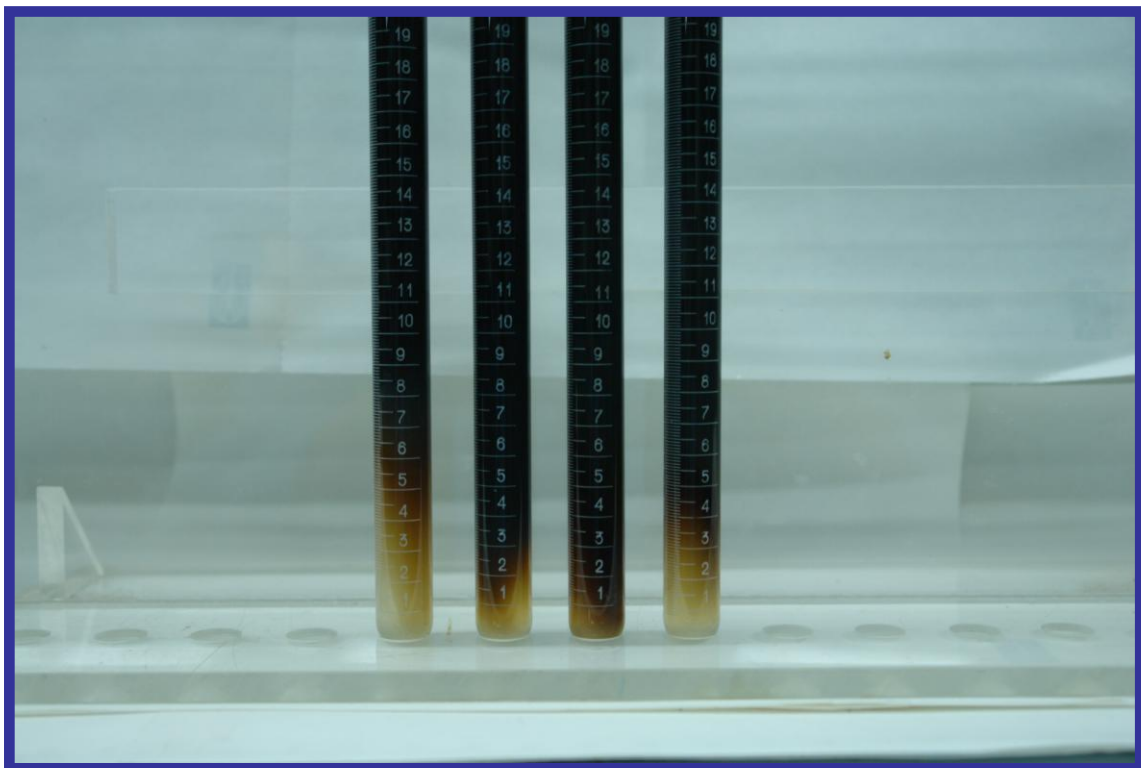


Figura 41. Pruebas de comportamiento de fase en sistemas crudo/ASP a 55°C.

En la figura 41, se observa que existe emulsificación en todas las fases acuosas. Estos resultados indican que estas condiciones propician la generación de tensiones ultra bajas, con un comportamiento de fase tipo (III). Posteriormente, se determinaron las tensiones interfaciales crudo/ASP de estos sistemas.

Debido al oscurecimiento que presentaron las fases acuosas, se determinó la tensión interfacial sin equilibrio, sin colocarlas en el horno (tabla 15).

Las mediciones se realizaron por cuatuplicado, la temperatura se mantuvo constante (55°C) y el tiempo de duración para cada uno de los experimentos fue de 30 minutos.

Tabla 15. Valores de TIF de sistemas crudo/ASP a 55°C.

Concentraciones ASP (ppm)	T.I.F. (mN/m)	T.I.F. (mN/m)	T.I.F. (mN/m)	T.I.F. (mN/m)	($\bar{X} \pm SD$) mN/m
10000 ppm A					
696 ppm S	0,002	0,001	0,002	0,002	(0,002 ± 0,001)
2100 ppm P					

A: álcali

S: surfactante aniónico

P: poliacrilamida parcialmente hidrolizada

De acuerdo a los resultados obtenidos, observamos que la presencia del polímero a los sistemas AS, no afecta el nivel ultra bajo de la tensión interfacial. Este valor de TIF fue de 0,002 mN/m, lo que representa una condición ideal para un incremento del recobro de petróleo y movilización del crudo en el medio poroso.

La concentración óptima de cada uno de los componentes de la formulación ASP fue:

- **Álcali:** 1000 ppm
- **Surfactante:** 696 ppm
- **Polímero:** 2100 ppm

I.5.4. Evaluación reológica del polímero.

Teóricamente, las soluciones poliméricas pueden perder viscosidad con el incremento de la temperatura; además, cuando las soluciones de polímeros son sometidas a períodos de tiempo prolongados a elevadas temperaturas, podría ocurrir degradación de las cadenas poliméricas, lo cual podría afectar la viscosidad de la solución. Esta característica hace que la eficiencia de la tecnología ASP, pierda parte de su potencial de recobro cuando no se consideran estas pérdidas de viscosidad por efecto de la temperatura, al momento de desarrollar la formulación. Es por ello, que se evaluó la estabilidad térmica del polímero a utilizar en dicha formulación ^[62]

En la figura 42, se muestran los resultados obtenidos en la evaluación del comportamiento reológico de la solución de poliacrilamida parcialmente hidrolizada, a las cuales se les agregó un agente estabilizante, con oxígeno presente en el medio, a diferentes tiempos de observación.

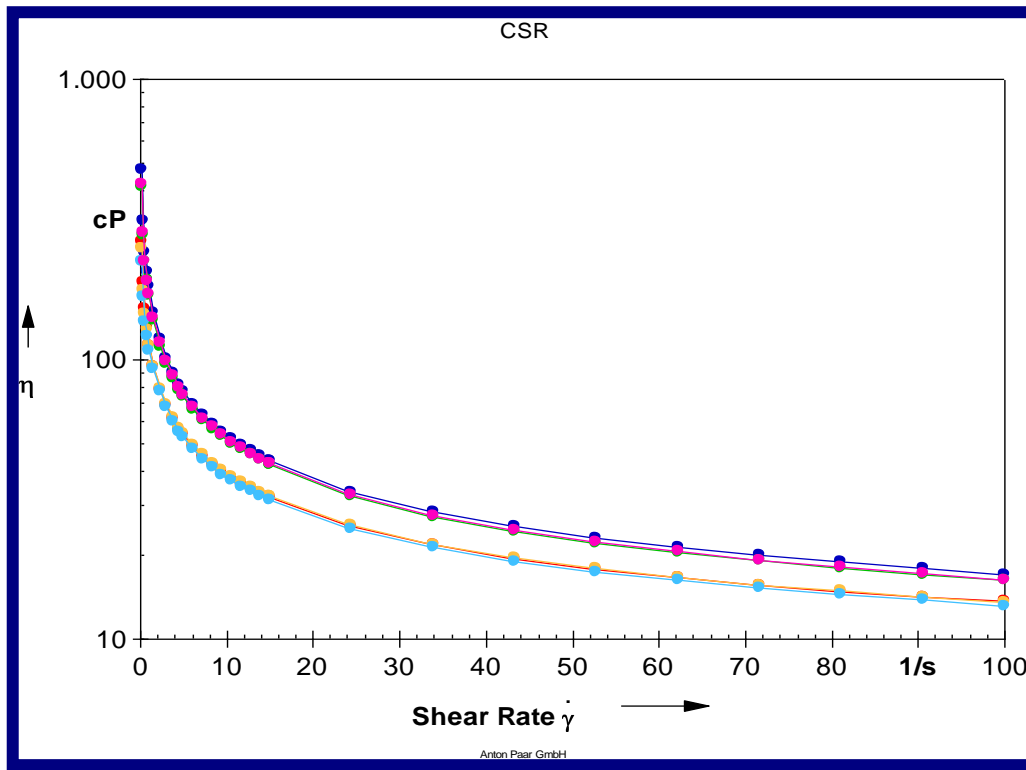


Figura 42. Viscosidad del polímero en función de la tasa de corte a 55°C a varios tiempos de observación.

Para hacer una comparación puntual de viscosidad, se escogió el valor correspondiente a una tasa de corte de $13,37 \text{ seg}^{-1}$. Se tomó este valor por ser el más cercano a la tasa de corte equivalente a la velocidad promedio de los fluidos en yacimiento, considerada generalmente $1 \text{ pie/día}^{[62]}$. En la tabla 16 se muestran los resultados de viscosidad de la solución de polímero a la tasa antes indicada y a diferentes tiempos de observación.

Tabla 16. Valores de viscosidad de solución de polímero a $13,37 \text{ seg}^{-1}$ y 55°C a varios días de monitoreo reológico.

Tiempo (días)	Viscosidad (cP)
0	475,21
7	475,15
14	475,13
21	475,10
28	475,04

En la tabla 16 se muestra el comportamiento de las soluciones de poliacrilamida parcialmente hidrolizada. Aún a 28 días de observación, puede decirse que la pérdida de viscosidad es nula para los casos estudiados, es decir, su comportamiento viscoso se mantuvo a través del tiempo.

I.5.5. Estabilidad térmica del surfactante.

Una vez determinada la formulación ASP, se evaluó la estabilidad térmica del surfactante a la concentración determinada en la formulación (696ppm); esta prueba consistió, en colocar en un horno a la temperatura del yacimiento 55°C , cuatro soluciones de esta concentración las cuales fueron medidas semanalmente para evaluar sus valores de tensión superficial agua/aire y por consiguiente la estabilidad. En la tabla 17 y la figura 43, se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 17. Prueba de estabilidad térmica: Valores de la tensión superficial agua/aire a varios días de monitoreo en soluciones de surfactantes

Concentración del surfactante	T.S. (mN/m) Tiempo inicial	T.S.(mN/m) Semana 1	T.S. (mN/m) Semana 2	T.S. (mN/m) Semana 3	T.S. (mN/m) Semana 4
696ppm	27,62	27,61	27,62	27,61	27,60

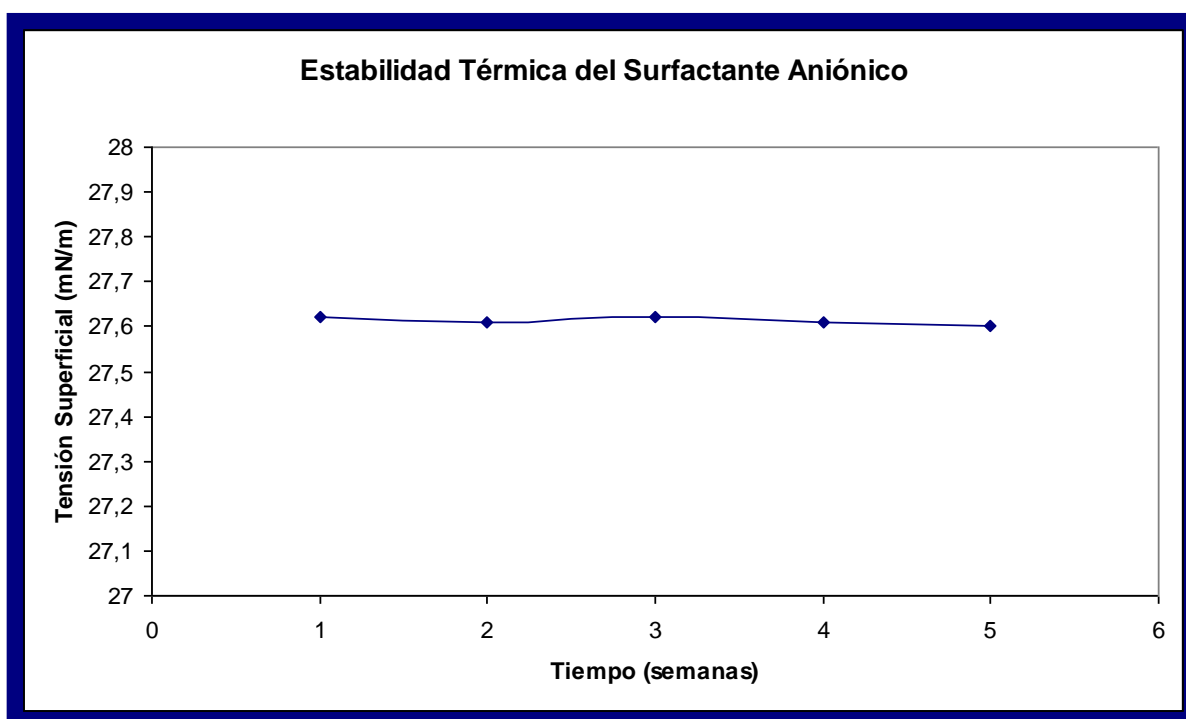


Figura 43. Tensión superficial agua/aire en soluciones de surfactante (696ppm) a varias semanas de monitoreo.

Según estos resultados, se puede apreciar que el surfactante aniónico no sufre degradación térmica debido a que los valores de tensión superficial fueron casi constantes. A pesar, de que un aumento de temperatura produce

desorganización en las moléculas de agua que solvatan al grupo no polar, podemos notar que a la temperatura del yacimiento 55°C y por un tiempo de un mes, no se observó presencia de precipitados o cambios de color que indicarán la descomposición del surfactante ^[57].

Parte II. Prueba Coreflood o de desplazamiento roca-fluido.

Las pruebas de desplazamiento se realizan con la finalidad de estudiar la eficiencia de los sistemas químicos bajo estudio, álcali/surfactante/polímero en este caso, en una matriz porosa o núcleo de berea, adecuado a las condiciones de saturación de fluidos, temperatura y presión del yacimiento candidato a la aplicación.

La eficiencia de estos sistemas químicos en la recuperación mejorada de petróleo, se evalúa mediante la determinación del factor de recobro de petróleo adicional una vez que dicho sistema se ha inyectado en la matriz porosa.

Estas evaluaciones se realizaron con el objetivo de estimar los recobros obtenidos con las mezclas ASP inyectadas, y con ello, confirmar la eficiencia de las propiedades de la formulación propuesta anteriormente, lo cual persigue un incremento del factor de recobro con esta tecnología, y con ello, prolongar la vida productiva del yacimiento.

Se emplearon núcleos de berea, a fin de no utilizar núcleos de la formación hasta que no se demuestre (a través de pruebas de desplazamiento a condiciones representativas de yacimiento) la eficiencia y rentabilidad del método propuesto. Por lo tanto, se realizaron por duplicado las pruebas de desplazamiento en estos núcleos, los cuales poseen permeabilidades similares a la encontrada para la zona de inyección, y todos los núcleos de berea fueron empacados bajo la metodología

antes mencionada con el fin de garantizar la similitud de las condiciones de las pruebas.

El proceso químico de recobro mejorado fue inyectado de la siguiente manera: la mezcla ASP en proporción de 30% del VP y luego polímero a una proporción correspondiente al 30% de VP ^[63]; posteriormente se continuó el desplazamiento con agua de inyección.

Los efluentes producidos en la prueba de desplazamiento empleando la formulación ASP (agua y petróleo) fueron recolectados en cada una de las secuencias de inyección en cilindros graduados. Las estimaciones de las permeabilidades efectivas al petróleo y al agua en los puntos extremos de saturación fueron realizadas según la Ecuación de Darcy para flujo lineal (Ec. 1).

Es importante destacar que las tasas de inyección a lo largo de la prueba de desplazamiento fue constante (0,05 mL/ min), tratando de reproducir un barrido uniforme y evitar efectos de adedamiento o canalización. Las condiciones termodinámicas en las dos pruebas de desplazamiento se muestran en las tablas 18 y 19.

Tabla 18. Condiciones operacionales de las pruebas de desplazamiento roca-fluido empleando la fórmula ASP optimizada

Fluidos empleados	Temperatura	Presión de trabajo	Presión de confinamiento	Tasa se inyección
Crudo Agua de formación ASP	55°C	500 psi	1600 psi	0,05 mL/min

Los resultados obtenidos en las pruebas de desplazamiento roca-fluido empleando la formulación optimizada de ASP se muestra en la tabla 19.

Tabla 19. Propiedades fisicoquímicas obtenidas en las pruebas de desplazamiento roca- fluido empleando la formulación optimizada ASP.

	Prueba 1	Prueba 2
Swi (%)	12,60	18,47
Longitud (cm)	10	10
Diámetro (cm)	3,7	3,7
Porosidad	80,33	85,87
POES (mL)	18,96	18,96
Kabs aire (D)	2,807	3,070
Kabs agua (D)	4,586	4,479
Ko@Swr (D)	2,203	2,256
Kw@Sor (D)	0,1887	0,1997
VP (mL)	21,7	23,2
Soi(%)	87,37	81,72
Sor (%)	46,08	43,10
RA (%)	47,27	47,26
RQ (%)	26,37	23,73
Recuperación Total (%)	73,64	70,99
Sor final (%)	23,08	23,75
Variación del Sor (%)	23,00	19,35

Según las tablas 18 y 19, se puede notar que las características de los núcleos de berea, condiciones termodinámicas y fluidos empleados fueron similares para las dos pruebas.

Si observamos detalladamente los resultados de la prueba 1, notaremos que la recuperación de crudo con agua fue de 47,27% y la recuperación con la formulación ASP fue 26,37%, dando un total de recuperación de crudo del 73,64%, mientras que la prueba 2 arrojó un valor de 47,26% de recuperación de crudo con agua y un 23,73% de recuperación con la formulación ASP, dando un

70,99% de recuperación total de crudo. La semejanza en los resultados reportados indica la efectividad de la recuperación de petróleo con la mezcla ASP, ya que con esta formulación se consiguió disminuir la saturación de petróleo residual en la berea, estimular la sinergia fisicoquímica de los componentes de la mezcla, originando disminución de las tensiones interfaciales crudo/agua y favoreciendo la relación de movilidad por el incremento de la viscosidad en la fase desplazante. Estos resultados validaron la eficiencia de la formulación ASP determinada anteriormente.

Parte III. Cuantificación de los componentes de la formulación ASP en el medio poroso a partir de los efluentes acuosos.

Los efluentes de las pruebas de desplazamiento roca-fluido son utilizados para la determinación del grado de adsorción de los componentes A, S y P sobre la roca, a través del análisis de estos efluentes.

Es importante señalar que estas pruebas no fueron realizadas sólo para evaluar recobro, sino que se pretende evaluar los valores de retención de los compuestos utilizados en la roca.

La finalidad de cuantificar los componentes A, S y P en los efluentes obtenidos de las pruebas de desplazamiento, es para asegurarnos que los químicos utilizados en la formulación ASP no causen algún daño a la formación, como por ejemplo ^[64]:

- Disolución y precipitación de minerales del medio que pueden causar cambios importantes en la porosidad y en la permeabilidad de la formación.
- Precipitación de fases sólidas secundarias producto de la incompatibilidad de fluidos.

- Pérdidas de surfactantes y/o polímeros para adsorción de los mismos sobre la superficie de los minerales, lo cual puede producir aumentos de las TIF y cambios indeseados de mojabilidad.

III.5.1. Cuantificación del álcali en los efluentes.

Una vez obtenidos los efluentes de las pruebas de desplazamiento roca-fluido se determinó la concentración de álcali, para ello, se llevó a cabo una titulación ácido-base, usando como ácido fuerte el HCl (tabla 20) ^[53].

Tabla 20. Resultados iniciales de álcali en las pruebas de desplazamiento roca-fluido en prueba 1.

Volumen Poroso (mL)	Volumen final del efluente (mL)	Concentración inicial de álcali (ppm)	Concentración de salida de álcali con respecto al volumen final del efluente (ppm)
6,51	(41 ± 0,4)	(10054,60 ± 4,04)	(1596,47 ± 15,60)

Tabla 21. Datos de la titulación en efluente de la prueba de desplazamiento roca-fluido para la determinación del álcali eluido (prueba 1).

(Concentración de HCl ± 0,0001) ppm	(Volumen gastado de HCl ± 0,1) mL	(Alícuota de la muestra ± 0,02) mL	Concentración de álcali (ppm)
0,0100	1,9	5,00	1007
0,0100	2,0	5,00	1060
0,0100	2,0	5,00	1060

[Álcali] = (1042, 33 ± 30, 60) ppm C.V. = 3, 00%
--

Tabla 22. Resultados iniciales de álcali en las pruebas de desplazamiento roca-fluido en prueba 2

Volumen Poroso (mL)	Volumen final del efluente (mL)	Concentración inicial de álcali (ppm)	Concentración de salida álcali con respecto al volumen final del efluente (ppm)
6,96	(41 ± 0,4)	(10054,60 ± 4,04)	(1706,83 ±15,60)

Tabla 23. Datos de la titulación en efluente de la prueba de desplazamiento roca-fluido para la determinación del álcali eluido (prueba 2)

(Concentración de HCl ± 0,0001) ppm	(Volumen gastado de HCl ± 0,1) mL	(Alícuota de la muestra ± 0,02) mL	Concentración de álcali (ppm)
0,0100	2,20	5,00	1166
0,0100	2,20	5,00	1166
0,0100	2,15	5,00	1140

[Álcali] = (1157, 33 ± 15, 01) ppm C.V. = 1, 30%
--

Una vez que el núcleo es saturado con agua de formación el volumen consumido se mide mediante el uso de un cilindro graduado. El Volumen poroso

es el resultado de la resta del volumen consumido menos el volumen muerto del sistema de tuberías y válvulas acopladas a la celda porta núcleo.

En las tablas 20 y 22, se puede observar que la concentración de álcali con respecto al volumen final del efluente fue de 1596,47 y 1706,83 ppm respectivamente, es decir, que a estas concentraciones 1596,47 y 1706,83 sólo 1042,33 y 1157,33 ppm fue lo que se obtuvo en los efluentes, esto significa que un 34,7 % y un 32,2% de álcali quedó adsorbido en la berea en las pruebas 1 y 2 correspondientemente, dando un promedio de 33,45 % de álcali adsorbido en el material poroso.

Dichos resultados, nos indica que al inyectar la formulación ASP, la concentración inicial de álcali debería ser aproximadamente de 13345 ppm en vez de 10000 ppm, para evitar pérdidas por adsorción y la tensión interfacial continúa siendo ultra baja.

III.5.2. Cuantificación del surfactante en los efluentes.

Normalmente los surfactantes aniónicos reaccionan estequiométricamente con otras especies monoiónicas, para producir una sal 1:1, la cual es insoluble o parcialmente soluble en hidrocarburos clorados. La reacción se cuantifica mediante la titulación del surfactante en presencia de dos fases inmiscibles. Se emplea un solvente orgánico inmiscible en agua (frecuentemente cloroformo) y un indicador del punto final ^[54]

A continuación, podemos observar los resultados arrojados de la titulación:

Tabla 24. Resultados iniciales de surfactantes en las pruebas de desplazamiento roca-fluido prueba 1.

Volumen Poroso (mL)	Volumen final del efluente (mL)	Concentración inicial del surfactante (ppm)	Concentración de salida del surfactante con respecto al volumen final del efluente (ppm)
6,51	(41 ± 0,4)	(700,80 ± 0,36)	(111,27 ± 6,85)

Tabla 25. Datos de la titulación en efluente de la prueba de desplazamiento roca-fluido para la determinación del surfactante eluido (prueba 1).

(Concentración de Hyamine ± 0,0001) ppm	(Volumen gastado de Hyamine ± 0,1) mL	(Alícuota de la muestra ± 0,02) mL	Concentración de surfactante (ppm)
0,0002	1,1	5,00	18,48
0,0002	0,9	5,00	15,12
0,0002	0,9	5,00	15,12

[Surfactante] = (16, 22 ± 1, 90) ppm C.V. = 11, 71%
--

Tabla 26. Resultados iniciales de surfactantes en las pruebas de desplazamiento roca-fluido prueba 2.

Volumen Poroso (mL)	Volumen final del efluente (mL)	Concentración inicial de ORS-57-HF (ppm)	Concentración de salida ORS-57-HF con respecto al volumen final del efluente (ppm)
6,96	(41 ± 0,4)	(700,80 ± 0,36)	(118,96 ± 6,85)

Tabla 27. Datos de la titulación en efluente de la prueba de desplazamiento roca-fluido para la determinación del surfactante eluido (prueba 2).

(Concentración de Hyamine ± 0,0001) ppm	(Volumen gastado de Hyamine ± 0,1) mL	(Alícuota de la muestra ± 0,02) mL	Concentración de surfactante (ppm)
0,0002	0,9	5,00	15,12
0,0002	1,1	5,00	16,80
0,0002	0,9	5,00	15,12

[Surfactante] = (15, 68 ± 0, 97) ppm C.V. = 6, 20%
--

En las tablas 24 y 26, se puede observar que la concentración de surfactante con respecto al volumen final del efluente fue de 111,27 y 118,96 ppm respectivamente, es decir, que a estas concentraciones 111,27 y 118,96 ppm sólo 16,22 y 15,68 ppm fue lo que se obtuvo en los efluentes, esto significa que un 85,42% y un 86,82% de surfactante quedó adsorbido en la breca en las pruebas 1 y 2 correspondientemente, dando un promedio de 86,12% de surfactante

adsorbido en el material poroso, pero lo que se desconoce es que tanto de este porcentaje quedó adsorbido en la berea, y que tanto, quedó en la interfase del crudo, por ello, se realizó una prueba de desplazamiento sin crudo para estudiar la adsorción del surfactante, la cual, se estudiará posteriormente.

III.5.3. Cuantificación del polímero en los efluentes.

La cuantificación del polímero en los efluentes, fue realizada a través del método del blanqueador. Este método se basa en la reacción de las poliacrilamida con hipoclorito de sodio y la formación resultante de un producto cloramida insoluble. La turbidez de las muestras resultantes son medidas y las concentraciones están determinadas por las comparaciones con estándares. El método se discute en la parte experimental y está diseñado para utilizarse con muestras que contienen materiales originalmente de color y/o aceite emulsionado [55].

Sólo se pudo determinar la concentración de polímero a una de las muestras, debido a que no fue suficiente la cantidad de la misma. Se obtuvo un 34,98% que quedó adsorbido en la berea.

III.5.4. Cuantificación del surfactante en los efluentes sin crudo.

Se realizó una prueba de desplazamiento inyectando la formulación ASP pero sin crudo en el interior de la roca, para estudiar el comportamiento del surfactante y determinar que cantidad se adsorbe en la berea, ya que al observar los resultados anteriores, un 13,88% de surfactante fue lo que salió de las pruebas, quedando un 86,12% repartido entre el crudo y la berea. Para ello, también se consideró el reparto del surfactante en el crudo (tabla 28).

Tabla 28. Adsorción del surfactante en la roca y el crudo de la pruebas de desplazamiento roca-fluido.

Surfactante	
Adsorción en berea	20,86%
Reparto del surfactante en el crudo	61,16%
Total	82,02%

De acuerdo a los resultados obtenidos, la concentración de surfactante también se ve afectada por el grado de adsorción, sin embargo, se evidenció en el ensayo que el surfactante que parecía adsorberse en la roca, no fue cuantificado en la fase acuosa, esto sugiere que gran parte del surfactante migra al crudo, por ello, no se estima necesario aumentar la concentración de surfactante en la formulación.

La retención del surfactante se debe tanto a la adsorción y al phase trapping. Investigaciones realizadas han demostrado que el phase trapping es generalmente más grande que la adsorción, debido a que el surfactante puede repartirse en todas las fases líquidas presentes en un sistema. La partición del surfactante se determinó experimentalmente a partir de los análisis de las fases de equilibrio y la importancia de esto es por el efecto de un gradiente de salinidad. Cuando la salinidad de amortiguamiento de movilidad es tal que el sistema está en la fase tipo (III), el surfactante se reparte en la fase oleica ^[65] y eso fue lo que observamos en el comportamiento de fase (figura 41).

VI. Conclusiones

- El adecuado número ácido del crudo utilizado propició a que el álcali originara valores de tensión ultra bajas en las pruebas fluido-fluido.
- Las concentraciones óptimas de los componentes de la formulación ASP fueron 10000 ppm de álcali, 696 ppm de surfactante y 2100 ppm de polímero. Dicha formulación generó un factor de recobro promedio de 72,32% a las condiciones del yacimiento.
- Las pruebas de comportamiento de fases, la tensiometría por gota giratoria, y las pruebas de desplazamiento contribuyeron a establecer las concentraciones óptimas de la formulación ASP para el yacimiento del occidente del país en estudio. Dicha formulación evidenció estabilidad térmica y compatibilidad de fluidos bajo las condiciones de yacimiento.
- Las pruebas de desplazamiento con núcleos de berea permitieron demostrar la eficiencia del desplazamiento del crudo con el empleo de una solución de poliacrilamida a condiciones de yacimiento, el grado de adsorción de los componentes ASP en la roca y evaluar problemas de precipitación y taponamiento de medios porosos.
- Las pruebas de emulsificación espontánea o pruebas de comportamiento de fase permitió percibir de manera cualitativa el comportamiento interfacial del sistema, mediante la observación de los cambios experimentados por la fase acuosa del mismo. Los sistemas con fase acuosa incolora no evidenciaron una actividad interfacial significativamente. Existió una correlación en el comportamiento de fases y las medidas de tensión interfacial.

- La adsorción de los componentes de la formulación ASP en el medio poroso (berea) fue: 33,45% de álcali, 20,86% del surfactante y 34,98% del polímero. Además, 61,16% del surfactante migró a la fase del crudo. Estos valores pueden contribuir a la evaluación económica de la tecnología cuando se escale a nivel de proceso (macro).

VII. Recomendaciones

- Estudiar la adsorción estática de la mezcla ASP, sobre tapones de núcleos reales de la roca yacimiento, ya que esto pudiera ser determinante en su comportamiento en la interfase líquido-líquido y en la retención del material poroso.
- Debido a la alta concentración de polímero en el tapón final, se estima conveniente de hacer una prueba de desplazamiento con un tapón de post flujo de polímero de 0,15VP en vez de 0,3 VP, para bajar el costo de este tapón final.
- Considerar la evaluación económica de la aplicación ASP tomando en cuenta los % de adsorción de los componentes de la fórmula en el medio poroso.

VIII. Referencias Bibliográficas

- [1] Lake L. (1989). **“Enhanced Oil Recovery”**. Prentice Hall. USA. 550 pp.

- [2] Salager, J. (2005). **“Recuperación Mejorada del Petróleo”**. Cuaderno del laboratorio FIRP 357. Universidad de Los Andes-Venezuela.

- [3] Rivas H. y Gutiérrez X. (1999). **“Los Surfactantes: Comportamiento y algunas de sus aplicaciones en la industria petrolera”**. Acta Científica Venezolana, Vol. 50, Suplemento N° 1, 54-65.

- [4] Hartley, G. (1936). **“Paraffin-Chain Salts”**. Hermann & Cie. París.

- [5] Hernández C. y Meléndez J. (2001). **“Determinación de la mezcla óptima de álcali/surfactante para formulaciones ASP con potencial para ser empleado en el yacimiento LL-03, LIC La Salina, Lago de Maracaibo, Edo, Zulia”**. Trabajo de grado para optar al título de Ingeniero Químico. Facultad de Ciencias. No Publicado. Universidad Nacional Experimental Politécnica “Antonio José de Sucre”.

- [6] Salager, J. (1992). **“El mundo de los Surfactantes”**. Cuaderno del laboratorio FIRP 311. Universidad de Los Andes-Venezuela.

- [7] Shah D. y Schechter R. (1997). **“Improve Oil Recovery by surfactant and polymer flooding”**. Academic Press, New York.

- [8] Salager, J. (1993). **“Surfactantes en solución acuosa”**. Cuaderno del laboratorio FIRP 201. Universidad de Los Andes-Venezuela.

- [9] Mukerjee P., Cardinal J. & Desai N. (1977). **“Micellization, Solubilization and microemulsions”**. K. Mittal Ed., Plenum Press, 1, 241.

- [10] Shad D. (1975). **“The world of Surface Science”**. Chemical Engineering Education. Che-lecture, pp. 14-24.

- [11] Lidman J. y Kronberg H. (1996) "**Surfactants and polymers in aqueous solution**". Inglaterra, pp 38, 39, 40.
- [12] Shaw, D. (1992). "**Colloid and Surface Chemistry**". Inglaterra. Cuarta Edición. Butterworth Heinemann p. 93.
- [13] Rosen M. (1989). "**Surfactants and interfacial phenomena**". Jhon Wiley and Sons, USA. Segunda Edición. p. 142.
- [14] Lidman J. y Kronberg H. (1998) "**Surfactants and polymers in aqueous solution**". Jhon Wiley and Sons, Inglaterra, pp 35.
- [15] Salager, J. (2002). "**Surfactantes tipos y usos**". Cuaderno del laboratorio FIRP 300. Universidad de Los Andes-Venezuela.
- [16] Nelson R. y Lawson J. (1984). "**Cosurfactant Enhanced alkaline flooding**". SPE 12672.
- [17] Larry L. (1989). "**Enhanced Oil Recovery**". University of Texas, Austin, Prentice Hall, 550 pp.
- [18] Clark S., Pitts M. y Smith S. (1993). "**Desing and application of an alkaline surfactant polymer recovery system for the west**". Kiehl Field. SPE 17538.
- [19] Salager, J. (1979). "**Fisicoquímica de los sistemas surfactantes-agua-aceite. Aplicación a la recuperación del petróleo**". Vol. XI N° 3. Universidad de Los Andes-Venezuela.
- [20] Guerra E.; Valero E.; Rodríguez D.; Castillo M.; Gutiérrez L.; Granja G.; Espinoza, T. (2007). "**Tecnología ASP (álcali-surfactante-polímero) como método de recobro mejorado**". PDVSA-INTEVEP. Informe Técnico EPEE-0012.
- [21] Hubbert M. (1956). Trans. AIME, 207:222.

- [22] Antón R. (1992) “**Tensión Interfacial**” Cuaderno de Laboratorio FIRP 203. Universidad de Los Andes-Venezuela.
- [23] Álvarez C. (2006) “**Introducción a los mecanismos implícitos en procesos de recuperación mejorada**”. Curso dictado en la Gerencia Técnica de Esquema de Explotación. PDVSA- INTEVEP.
- [24] Salager, J. (2005). “Tensión interfacial”. Cuaderno del laboratorio FIRP S-203-A. Universidad de Los Andes- Venezuela.
- [25] Hoarr P. y Schoulman J. (1943) “**Nature**”. 329, 309 pp.
- [26] Winsor P. (1954). “**Solvent Properties of amphiphilic compounds**” Butterworth. Scientific Publications, London.
- [27] Mattax C., Blackwell R. y Tomich (1983). “**Recent Advances in Surfactant flooding**” presentado en World petroleum Congress meeting, 205.
- [28] Healy R. y Reed L. (1974). “**Physicochemical aspects of microemulsion flooding**” Soc. Pet. Eng. J. 14, 491.
- [29] Salager, J. (2005). “Métodos de medición de la tensión superficial o interfacial”. Cuaderno del laboratorio FIRP S-205-B. Universidad de Los Andes- Venezuela.
- [30] Amyx J., Bass R. (1960) “**Petroleum Reservoir Engineering**”. Mc-Graw Hill Book Co, INC., New York City, USA.
- [31] Craig F. (1971) SPE monograph Series 3, 235.
- [32] Force E.; Fidel J.; Maynard J. (1991). “**Sedimentary and diagenetic mineral deposits.**” A basin analysis approach to exploration reviews in Economic Geology Society of Economic Geologist. Vol. 5, 216 pp.

- [33] Pirson S. (1958) **“Oil Reservoir Engineering”** Mc- Graw Hill. Book Co. INC. New York City, USA.
- [34] Young T. (1805) **“Miscelaneous work”** Peacock, ed. J. Murray, Londres.
- [35] Levine I. (1994) **“Fisicoquímica”**. Mc- Graw Hill. INC. México.
- [36] Pérez R.; Gutiérrez L. y colaboradores (2008). **“Pruebas de desplazamiento para cuantificación del recobro de petróleo con mezclas ASP en el yacimiento LL-03, arreglo 1, prueba piloto ASP, La Salina.”** PDVSA-INTEVEP. Informe Técnico INT-11883.
- [37] Craig F. Jr. (1982). **“Aspectos de la Ingeniería de inyección de agua”**. SPE Monografy.
- [38] Álvarez C. Mogollón J. (2004) **“Curso Básico de Recuperación Mejorada”** PDVSA-INTEVEP.
- [39] Manrique E. Mogollón J. (2001) **“Curso Avanzado de Recuperación Mejorada”** CIED.
- [40] Paz F.; Saleem S. y Marín A. (1989). **“Investigación aplicada sobre inyección de agua, polímeros y surfactantes.”** PDVSA-INTEVEP. Informe Técnico INT-02153.
- [41] Manrique E.; Linares J. y Camacho O. (1995). **“Optimización de los procesos de recuperación bajo inyección de agua.”** PDVSA-INTEVEP. Informe Técnico INT-03154.
- [42] Meza B. y Manrique E. (1996) **“Determinación de la reactividad de los crudos Barúa, La Paz y Mara, frente a soluciones alcalinas no convencionales.”** PDVSA-INTEVEP. Informe Técnico INT-03231.

- [43] Meza B. y Manrique E. (1996) **“Determinación de la concentración óptima de álcali en sistemas AS y ASP para los crudos La Paz y Barúa.”**PDVSA-INTEVEP. Informe Técnico INT-STE 00061.
- [44] Romero C; Amorín A. y Der Feghaly J. (1997) **“Estudio preliminar sobre el uso de surfactantes catiónicos como modificadores de permeabilidades relativas en las vecindades de un pozo productor.”** PDVSA-INTEVEP. Informe Técnico INT-4124.
- [45] Blanco F. y Chacón L. (2001) **“Estudio teórico preliminar de la interacción Polímero-Surfactante en mezclas ASP mediante el uso de herramientas de cálculo de química computacional.”** PDVSA-INTEVEP. Informe Técnico INT-7532.
- [46] Biomorgi J.; Sequera C. y Hernández S. (2006) **“Evaluación de la corrosividad de la mezcla ASP y cada uno de sus componentes, sobre materiales de tuberías utilizados para la contemplación de pozos.”** PDVSA-INTEVEP. Informe Técnico INT-11051.
- [47] Cabrera M.; Arenas G. y Gutiérrez L. (2007) **“Estudio de tensión interfacial dinámica en sistemas ASP (álcali-surfactante-polímero)/crudo del pozo PB-734, prueba piloto de inyección ASP, formación La Rosa, yacimiento LL-03, campo la salina.”** PDVSA-INTEVEP. Informe Técnico INT-11686.
- [48] Rodríguez D.; Castillo M. y Gutiérrez L. (2008) **“Evaluaciones fluido-fluido para formulación ASP, prueba piloto ASP, arreglo 1, yacimiento LL-03, campo La Salina.”** PDVSA-INTEVEP. Informe Técnico INT-12481.
- [49] Arenas G. y colaboradores (2008) **“Evaluación y selección de surfactantes comerciales potencialmente utilizables en el yacimiento K-FUC-01, campo el Furrial mediante tensiometría superficial agua/aire”** PDVSA-INTEVEP. Informe Técnico INT-823.

- [50] Hernández C. (2001) **“ASP System desings for an offshore application in the La Salina field, Lake Maracaibo.”** SPE 69544.
- [51] Castillo M. y colaboradores (2008) **“Evaluaciones fluido-fluido para la formulación ASP, prueba piloto ASP, arreglo 1, yacimiento LL-03, campo la salina”** PDVSA-INTEVEP. Informe Técnico INT-XXX, 2008.
- [52] Valero E. y colaboradores (2008) **“Evaluación reológica del polímero”** PDVSA-INTEVEP. Informe Técnico INT-XXXX, 2008.
- [53] Dick J. (1979) **“Química analítica”** editorial el manual moderno. México D.F.Green D
- [54] Hernández C. y Meléndez J. (2001). **“Determinación de la mezcla óptima de álcali/surfactante para formulaciones ASP con potencial para ser empleado en el yacimiento LL-03, LIC La Salina, Lago de Maracaibo, Edo, Zulia”**. Trabajo de grado para optar al título de Ingeniero Químico. Facultad de Ciencias. No Publicado. Universidad Nacional Experimental Politécnica “Antonio José de Sucre”.
- [55] Manrique E. Mogollón J. (2001) **“Curso Avanzado de Recuperación Mejorada”** CIED.
- [56] Pitts M. (2000). **“Laboratory designo of an álcali-surfactant-polymer system for the la salina field”** documento preparado para PDVSA.
- [57] Salager, J. (2005). **“Surfactantes en solución acuosa”**. Cuaderno del laboratorio FIRP S-201-A. Universidad de Los Andes- Venezuela.
- [58] Meza B. y colaboradores. (1996) **“Determinación de la reactividad de los crudos barúa, la paz y mara frente a soluciones no convencionales”** PDVSA-INTEVEP. Informe Técnico INT-03231,96.

- [59] Meza B. y colaboradores (1996) **“Metodología para evaluar la factibilidad de generar surfactants naturales in-situ. Aplicación a los crudos concepción colón, barúa, la paz y mara”** PDVSA-INTEVEP. Informe Técnico INT-03232,96.
- [60] Natl (1976). **“Enhanced oil recovery”** petroleum council, U.S. Washington.
- [61] Manrique E.; Linares J. y Camacho O. (1995). **“Optimización de los procesos de recuperación bajo inyección de agua.”** PDVSA-INTEVEP. Informe Técnico INT-03154.
- [62] Valero E. y colaboradores (2008) **“Evaluación reológica del polímero”** PDVSA-INTEVEP. Informe Técnico INT-XXXX, 2008.
- [63] Pérez R.; Gutiérrez L. y colaboradores (2008). **“Pruebas de desplazamiento para cuantificación del recobro de petróleo con mezclas ASP en el yacimiento LL-03, arreglo 1, prueba piloto ASP, La Salina.”** PDVSA-INTEVEP. Informe Técnico INT-11883.
- [64] Guerra E.; Valero E.; Rodríguez D.; Castillo M.; Gutiérrez L.; Granja G.; Espinoza, T. (2007). **“Tecnología ASP (álcali-surfactante-polímero) como método de recobro mejorado”**. PDVSA-INTEVEP. Informe Técnico EPEE-0012.
- [65] Green D. y Willhite P. (2000). **“Enhanced Oil Recovery”**.

