

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE SURFACTANTES ANIÓNICOS DEL TIPO ALQUILBENCENO A PARTIR DE OLEFINAS C14 Y SU APLICACIÓN EN RECUPERACIÓN MEJORADA DE PETRÓLEO

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por el Br. Cárdenas P Carlos A.
Para Optar al Título de
Ingeniero de Petróleo

Caracas, Mayo 2017

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE SURFACTANTES ANIÓNICOS DEL TIPO ALQUILBENCENO A PARTIR DE OLEFINAS C14 Y SU APLICACIÓN EN RECUPERACIÓN MEJORADA DE PETRÓLEO

Tutor Académico: Prof. René Rojas

Tutor Industrial: Lic. Marcell Sánchez

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela

Por el Br. Cárdenas P Carlos A.

Para Optar al Título de
Ingeniero de Petróleo

Caracas, Mayo 2017



Universidad Central de Venezuela
Facultad de Ingeniería
Escuela de Ingeniería de Petróleo
Caracas



ACTA

Quienes suscriben, integrantes de la totalidad del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado, titulado: "SINTESIS Y CARACTERIZACION DE SURFACTANTES ANIONICOS DEL TIPO ALQUILBENCENO A PARTIR DE OLEFINAS C14 Y SU APLICACIÓN EN RECUPERACION MEJORADA DE PETROLEO", presentado por el Br. CARLOS CARDENAS, titular de la Cédula de Identidad No. 17.014.026. Para optar al título de Ingeniero de Petróleo, acordaron por unanimidad solicitarles a las autoridades correspondientes de la Facultad de Ingeniería, tengan a bien otorgar **MENCIÓN HONORÍFICA** al Trabajo de Grado antes mencionado.

Esta solicitud se hace con base a la originalidad del enfoque utilizado para tratar el tema presentado y a la excelencia, tanto de su contenido como de su presentación formal, atributos que lo convierten en una fuente de referencia útil.

Se levanta la presente Acta en Caracas, a los trece (13) días del mes de junio del año dos mil diecisiete

Prof. Carlos Gil
Jurado Principal

Prof. Richard Muñoz
Jurado Principal

Prof. René Rojas
Tutor Académico

Dedicado a Mis Padres Elsa Pereira y Freddy Cárdenas y a todos los
estudiantes asesinados durante la dictadura que manchó con sangre
inocente la historia de nuestro país.

AGRADECIMIENTOS

Mis más sinceros agradecimientos a mi amada e ilustre UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA, por enriquecerme intelectual, moral y espiritualmente, por abrir mis ojos, mostrarme el universo y sacarme de la oscuridad “La Casa que Vence la Sombra”.

A mi tutor académico el Prof. René Rojas, siempre tan dispuesto, dedicado y colaborador para que esta investigación se llevase a cabo MUCHAS GRACIAS.

A mi tutora industrial Lic. Marcell Sánchez, admirable profesional, ETERNAMENTE AGRADECIDO. En el mundo laborar te lo debo todo. Gracias a este trabajo especial de grado, te convertiste en mi amiga, hermana y comadre.

A VENOCO por brindarme la oportunidad de ser mi escuela, dándome el voto de confianza y libertad de conocimiento ante cualquier idea planteada, me enseñó a ser un verdadero investigador. Gracias a Andreina Fernández, Ferlanda Valero, Yenny Romero, Franycerson López y Alexis Escobar por ser mis guías y patrones de excelencia.

Al amor de mi vida Sinai Sindar, sin ti no estuviese redactando estas líneas, eres mi motivación, mi válvula de escape, mi teletransportador. TE AMO.

Gracias a mi hermano por acompañarme en cada uno de mis pasos desde que tiene uso de razón, más que un hermano un hijo.

Un especial agradecimiento a Javier Espinoza admirable persona, una fuente inagotable de pericias y conocimientos, un placer y honor haber trabajado contigo. También al personal de la Gerencia Técnica de Estudios de Yacimientos.

Cárdenas P. Carlos A.

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE SURFACTANTES ANIÓNICOS
DEL TIPO ALQUILBENCENO A PARTIR DE OLEFINAS C14 Y SU
APLICACIÓN EN RECUPERACIÓN MEJORADA DE PETRÓLEO**

**Tutor Académico: Prof. René Rojas. Tutor Industrial: Marcell
Sánchez. Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de
Ingeniería de Petróleo. Año 2017, 129 p.**

Palabras Claves: Recuperación mejorada, Surfactante, Factor de Recobro.

Resumen: La necesidad de sustitución de productos importados ha llevado al campo investigativo a desarrollar tecnología autóctona con las herramientas disponibles en el país. La recuperación mejorada de petróleo, específicamente la inyección de surfactantes siempre se ha hecho con productos importados. Durante esta investigación se sintetizó y caracterizó un surfactante producido a base de olefinas C14 y benceno, bajo un proceso de alquilación con ácido sulfúrico concentrado, sulfonación con trióxido de azufre y neutralización con hidróxido de sodio. Lo que se buscó con la inyección de este surfactante de tipo alquilbenceno C14 en un medio poroso, fue aumentar el factor de recobro a través del mecanismo de disminución de la tensión interfacial y con esto aumentar el número capilar, para lograr esto, primero se realizaron estudios estáticos para encontrar las condiciones óptimas de formulación a través de barridos de salinidad y luego se simuló físicamente un proceso de inyección de químico en un medio poroso a condiciones de yacimiento. Se realizó una comparación entre una inyección con agua pura versus la inyección de una solución del surfactante sintetizado. Generalmente la inyección de químicos en este caso surfactantes se da combinada con álcalis y/o polímeros, debido a la presencia de ácidos orgánicos precursores de surfactantes naturales que pueden formarse en el yacimiento al contacto con álcalis, el crudo problema fue neutralizado y no hubo diferencia significativa en la variación de la tensión interfacial agua/crudo.

LISTA DE CONTENIDOS

LISTA DE ILUSTRACIONES.....	xiii
LISTA DE TABLAS.....	xv
INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO I.....	4
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	4
1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	4
1.2 OBJETIVO GENERAL.....	7
1.2.1 Objetivos Específicos.....	7
1.3 JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN.....	9
1.4 DELIMITACIONES.....	10
1.5 ALCANCE.....	10
CAPITULO II.....	11
MARCO TEÓRICO.....	11
2.1 ANTECEDENTES DE LA INVESTIGACIÓN.....	11
2.2 BASES TEÓRICAS.....	13
2.2.1 Caracterización De Crudos.....	13
2.2.2 Efectos De Los Asfaltenos En Los Crudos.....	14
2.2.3 Sal En El Crudo.....	15
2.2.4 Métodos De Extracción De Petróleo.....	16
2.2.4.1 Métodos De Extracción Primarios.....	16
2.2.4.2 Métodos de Extracción Secundarios.....	18
2.2.4.3 Recuperación Mejorada de Petróleo.....	19
2.2.5 Métodos De Recuperación Térmica.....	28
2.2.5.1 Inyección De Agua Caliente.....	28
2.2.5.2 Inyección Continua De Vapor.....	29
2.2.5.3 Inyección Alternada De Vapor.....	30
2.2.5.4 Drenaje Por Gravedad Asistido Con Vapor (SAGD).....	31
2.2.5.5 Combustión In Situ.....	32
2.2.6 Métodos De Recuperación Miscibles.....	33
2.2.6.1 Desplazamiento Miscible Con Gas.....	34
2.2.6.2 Desplazamiento Con Un Solvente.....	34

2.2.6.3	Desplazamiento Por Gas Enriquecido.....	35
2.2.6.4	Desplazamiento Con Gas A Alta Presión.....	35
2.2.6.5	Desplazamiento Con CO ₂	36
2.2.7	Métodos No Convencionales.....	37
2.2.7.1	Inyección De Bacterias.....	37
2.2.7.2	Calentamiento Dieléctrico.....	37
2.2.8	Métodos De Recuperación Química.....	38
2.2.8.1	Inyección De Álcalis.....	38
2.2.8.2	Inyección De Polímeros.....	39
2.2.8.3	Inyección De Espuma.....	40
2.2.8.4	Inyección De Surfactante.....	40
2.2.9	Surfactantes.....	41
2.2.10	Clasificación De Los Surfactantes.....	42
2.2.10.1	Surfactantes Aniónicos.....	42
2.2.10.2	Surfactantes No Iónicos.....	43
2.2.10.3	Surfactantes Catiónicos.....	43
2.2.10.4	Otros Surfactantes.....	43
2.2.11	Materia Prima Para La Formulación De Surfactantes.....	44
2.2.12	Alquilación De Friedel-Crafts.....	44
2.2.13	Sulfonación De Alquilbencenos.....	45
2.2.14	Neutralización Del Ácido Fenilsulfónico Lineal.....	46
2.2.15	Tensión Superficial.....	46
2.2.16	Tensión Interfacial.....	47
2.2.17	Fenómenos Fundamentales.....	48
2.2.18	Efecto De Los Alcoholes.....	49
2.2.19	Formulación De Sistemas Surfactante / Agua / Aceite.....	50
2.2.20	Variables De Composición Y Variables De Formulación Fisicoquímicas.....	51
2.2.21	Diferencia Hidrofílica-Lipofílica (HID).....	52
2.2.22	Pruebas De Desplazamiento En Núcleos De Arena.....	54
2.2.22.1	Celda Porta Núcleos.....	54

2.2.22.2	Horno.....	55
2.2.22.3	Sistema De Registro De Presión.....	55
2.2.22.4	Sistema De Desplazamiento De Fluidos.....	55
2.2.22.5	Sistema De Contrapresión.....	55
CAPITULO III.....		56
MARCO METODOLÓGICO.....		56
3.1	Metodología De La Investigación.....	56
3.2	Tipo De Investigación.....	56
3.3	Diseño De La Investigación.....	56
3.3.1	Caracterización Del Crudo.....	57
3.3.1.1	Gravedad API.....	57
3.3.1.2	Sal En Crudo (Método Electrométrico).....	58
3.3.1.3	Número De Acidez Total (T.A.N).....	58
3.3.1.4	Determinación De La Viscosidad Cinemática.....	59
3.3.1.5	Análisis S.A.R.A.....	60
3.3.1.6	Tensión Interfacial.....	61
3.3.2	Caracterización De La Olefina.....	62
3.3.2.1	Cromatografía De Gases Por La Normas VENOCO (NVE-120).....	62
3.3.3	Síntesis De Alquilbencenos Lineales.....	63
3.3.4	Caracterización De Los Alquilbencenos Lineales.....	64
3.3.4.1	Punto De Anilina.....	64
3.3.4.2	Viscosidad A 40° C Por El Método De ASTM D-445.....	65
3.3.4.3	Humedad De Acuerdo A La ASTM E-1064.....	65
3.3.4.4	Densidad A 20°C Por Medio De La ASTM D-4052.....	66
3.3.4.5	Cromatografía De Gases Por Medio De La Norma VENOCO (NVE-120).....	67
3.3.4.6	Punto De Inflamación De Acuerdo A La ASTM D-92.....	67
3.3.5	Sulfonación Del Alquilbenceno Lineal.....	68
3.3.6	Determinación de la Composición del Producto Sintetizado.....	68
3.3.6.1	Ingrediente Activo Por La Norma VENOCO (NVE-560).....	69

3.3.6.2	Valor Ácido Y Ácido Sulfúrico Libre Aplicando La Norma (NVE-500).....	70
3.3.6.3	Materia No Sulfonable A Través De La Norma (NVE-565)..	71
3.3.6.4	Humedad Karl Fisher Por La Norma (NVE-510).....	71
3.3.7	Neutralización Del Ácido Sulfónico.....	72
3.3.8	Caracterización Del Surfactante.....	72
3.3.9	Barridos De Formulación Con Crudo Problema.....	73
3.3.10	Medición De Tensión Interfacial A Través Del Tensiómetro De Gota Giratoria.....	73
3.3.11	Cálculo Del Número Capilar.....	75
3.3.12	Cálculo De La Variación De La Tensión Interfacial Posterior A La Inyección De Álcali.....	75
3.3.13	Pruebas De Desplazamiento En Medio Poroso.....	75
3.3.13.1	Fabricación Del Medio Poroso.....	76
3.3.13.2	Datos Del Núcleo Elaborado.....	77
3.3.13.3	Calibración De Transductores De Presión.....	78
3.3.13.4	Inyección De Agua Para Determinación De La Permeabilidad Absoluta.....	80
3.3.13.5	Inyección De Petróleo Para Cálculo De La Saturación De Agua Irreducible Swi Y POES.....	81
3.3.13.6	Inyección De Surfactante En El Medio Poroso Para Determinación Del Factor De Recobro.....	81
3.3.14	Prueba De Desplazamiento Con Surfactante Previa Saturación De Agua De Formación Sintética.....	81
3.3.14.1	Prueba De Desplazamiento Con Surfactante En Núcleo Saturado Con Agua De Formación.....	82
3.3.15	Prueba De Desplazamiento De Crudo Con Inyección De Agua.....	82
	CAPITULO IV.....	83
	Discusión De Resultados.....	83

4.1.	Determinación De La Gravedad API Por El Método Del Hidrómetro.....	83
4.2	Determinación De Sal En Crudo.....	84
4.3	Determinación Del Número Total De Acidez Del Crudo (T.A.N).....	84
4.4	Determinación De La Viscosidad Del Crudo A 40 °C.....	85
4.5	Análisis SARA En El Crudo Problema (Saturados, Aromáticos, Resinas Y Asfaltenos).....	86
4.6	Determinación De La Tensión Interfacial Del Agua Contra El Crudo.....	87
4.7	Caracterización De La Olefina C-14.....	87
4.8	Síntesis De Alquilbencenos Lineales.....	88
4.9	Purificación Del Alquilbenceno Lineal.....	90
4.10	Caracterización Del Alquilbenceno Lineal.....	92
4.11	Sulfonación Del Alquilbenceno.....	93
4.12	Caracterización Del Ácido Fenilsulfónico Lineal.....	95
4.13	Neutralización Del Ácido Sulfónico.....	96
4.14	Caracterización Del Surfactante	97
4.15	Determinación De La Formulación Óptima Del Crudo Problema Mediante Barridos De Formulación Unidimensional.....	102
4.16	Determinación De La Tensión Interfacial En Los Sistemas Surfactante/Agua/Crudo.....	105
4.17	Cálculo Del EACN Del Crudo Problema.....	106
4.18.	Cálculo De La Variación De Número Capilar Para El Sistema Óptimo.....	106
4.19.	Determinación De La Variación De La Tensión Interfacial Agua Crudo Posterior A La Neutralización Son NaOH.....	109
4.20	Determinación De La Saturación De Agua Inicial Swi Y POES.....	109

4.21.	Determinación Del Factor De Recobro Por Inyección De Surfactante.....	110
4.22	Determinación del Factor de Recobro de Crudo por Inyección de Surfactante previa Saturación del Núcleo con Agua de Formación Sintética.....	112
4.23	Determinación del Factor de Recobro de Crudo por Inyección de agua pura.....	113
	CAPITULO V.....	114
	CONCLUSIONES.....	114
	RECOMENDACIONES.....	115
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	116
	APÉNDICES.....	120
	ANEXOS.....	130

LISTA DE ILUSTRACIONES.

Figura 1	Mecanismos de Recuperación de Petróleo.....	27
Figura 2	Inyección Agua Caliente.....	28
Figura 3	Inyección Continua de Vapor.....	29
Figura 4	Inyección Alternada de Vapor.....	30
Figura 5	SAGD.....	31
Figura 6	Combustión <i>in situ</i>	33
Figura 7	Inyección de Surfactante.....	41
Figura 8	Reacción de Alquilación.....	45
Figura 9	Reacción de Sulfonación.....	45
Figura 10	Reacción de Neutralización de la LABSA con NaOH....	46
Figura 11	Curva Tensión Vs. Concentración de surfactante.....	48
Figura 12	Efecto del 2-butanol como co-surfactante.....	50
Figura 13	Hidrómetros API.....	57
Figura 14	Equipo para Determinación de Sal en Crudo.....	58
Figura 15	Equipo para Medición de T.A.N.....	59
Figura 16	Viscosímetro Capilar y Baño para determinación de Viscosidad.....	59
Figura 17	Cromatografía Líquida para Análisis S.A.R.A.....	60
Figura 18	Tensiómetro de anillo Du Nouy.....	61
Figura 19	Cromatógrafo de Gases.....	63
Figura 20	Montaje para Medición de Pto. De Anilina.....	65
Figura 21	Equipo para Medición de Humedad KF.....	66
Figura 22	Densímetro Digital.....	67
Figura 23	Equipo para Medición de Pto. De Inflamación.....	67
Figura 24	Equipo para Determinación de Materia Activa.....	70
Figura 25	Equipo para Medición de Valor Ácido y H ₂ SO ₄ Libre...	70
Figura 26	Montaje para Determinación Materia Insulfonables.....	71
Figura 27	Equipo para Determinación de Humedad en Ácidos Sulfónicos.....	72

Figura 28	Tensiómetro de Gota Giratoria.....	74
Figura 29	Celda Porta Núcleo.....	76
Figura 30	Núcleo de Arena.....	77
Figura 31	Arreglo para Determinación de Porosidad Efectiva.....	77
Figura 32	Transductores de Presión.....	79
Figura 33	Moléculas de Ácidos Nafténicos.....	85
Figura 34	Molécula de Resina y Asfalteno.....	86
Figura 35	Progreso Reacción de Alquilación.....	90
Figura 36	Embudo de separación y Torre de Destilación al Vacío	91
Figura 37	Reacción General de Sulfonación.....	94
Figura 38	Reacción Rápida de Sulfonación.....	94
Figura 39	Reacción Lenta de Sulfonación.....	95
Figura 40	Barrido referencial con Heptano.....	100
Figura 41	Conductividad Vs. Concentración de Surfactante.....	101
Figura 42	Barrido con Crudo.....	103
Figura 43	Barrido Fino con Crudo.....	104
Figura 44	Tensión Interfacial vs. Salinidad.....	105
Figura 45	Sistemas para Medición de Tensión.....	105
Figura 46	Número Capilar Vs. Saturación.....	107
Figura 47	Recuperación Vs. Número Capilar.....	108
Figura 48	Factor de Recobro Acumulado Vs. Volumen Poroso Inyectado.....	111
Figura 49	Factor de Recobro Acumulado Vs. Volumen Poroso Inyectado Previa Saturación con Agua de Formación	112

LISTA DE TABLAS

Tabla 1	Placas Transductores	78
Tabla 2	Calibración Transductor 1.....	79
Tabla 3	Calibración Transductor 2.....	79
Tabla 4	Calibración Transductor 3.....	80
Tabla 5	Condiciones de Inyección de Crudo.....	81
Tabla 6	Composición Agua de Formación Sintética	82
Tabla 7	Resultados Número de Acidez Total (T.A.N).....	84
Tabla 8	Resultados de la Viscosidad Cinemática del Crudo....	85
Tabla 9	Resultados del Análisis S.A.R.A en el Crudo.....	86
Tabla 10	Resultados de la Cromatografía de Gases para la Olefina C-14.....	88
Tabla 11	Condiciones para la Reacción de Alquilación.....	89
Tabla 12	Condiciones para la Destilación del Producto de Alquilación.....	91
Tabla 13	Resultados de Caracterización del Alquilbenceno C-14..	92
Tabla 14	Condiciones para la Reacción de Sulfonación.....	94
Tabla 15	Resultados de Caracterización Ácido Fenilsulfónico...	95
Tabla 16	Resultado de % Materia Activa de la Sal de Sodio del LABSA C14.....	97
Tabla 17	Composición de los Sistemas Trifásicos.....	97
Tabla 18	Barrido de Formulación Referencial con Heptano.....	99
Tabla 19	Barrido de Formulación con Crudo.....	102
Tabla 20	Barrido Fino de Formulación con Crudo.....	103
Tabla 21	EACN del Crudo.....	106
Tabla 22	Cálculo de la Variación de Número Capilar para el Sistema Óptimo.....	106
Tabla 23	Variación de la Tensión Interfacial Posterior a la Neutralización.....	109
Tabla 24	Datos de Prueba de Desplazamiento con Surfactante...	110
Tabla 25	Datos de Prueba de Desplazamiento con Surfactante previa Saturación del con Agua de Formación.....	112

INTRODUCCIÓN

Inicialmente el mecanismo de empuje de petróleo del yacimiento a los pozos se efectúa a través de la presión natural que posee la roca recipiente, bien sea por la presencia de un casquete de gas libre, gas disuelto en el petróleo, un acuífero asociado, la compresibilidad de la roca y/o los fluidos o empuje gravitatorio. Estos se pueden dar en conjunto o por separado, pero siempre uno solo será el preponderante, por esto es de vital importancia detectar lo antes posible cuál es el causante principal del movimiento de los fluidos del yacimiento hacia los pozos productores. Sabiendo cual es el mecanismo principal de producción se podrían hacer cotejos históricos y predicciones del comportamiento de la producción y mecanismos posteriores para mantenimiento de la presión, de manera de obtener el mayor porcentaje de recobro de hidrocarburo al menor costo.

Cuando la presión natural del yacimiento ha mermado se recurren a otros métodos de producción los cuales son denominados secundarios, entre ellos: inyección de agua o gas, bien sea para alimentar el acuífero o casquete de gas respectivamente o de manera de barrido inmiscible para desplazar el hidrocarburo del yacimiento hasta los pozos productores. No necesariamente se sigue un orden cronológico, existen yacimientos que no poseen energía suficiente para producir por sí mismos y su mecanismo inicial sería un método secundario.

Una vez implementados los mecanismos primarios y secundarios y aun necesitando incrementar el vaciamiento total o cuando no se ha podido producir a través de los anteriores, se recurre a los mecanismos terciarios o Recobro Mejorado de Petróleo, los cuales modifican las condiciones o la composición del petróleo "in situ". Los procesos terciarios involucran gases miscibles, energía térmica o inyección de químicos para desplazar petróleo

adicional que no es producido de manera factible económicamente o técnicamente a través de métodos secundarios.

Entre los métodos químicos utilizados como EOR se encuentra la inyección de álcalis, polímeros, espumas, soluciones micelares y surfactantes. Estos generalmente son inyectados en secuencias.

Vale resaltar el eficiente pero complejo método de inyección de surfactantes, en el cual se inyectan moléculas “anfífilas” que poseen doble afinidad, ya que cuentan con una parte polar y otra no polar, por lo cual se ubican en la interfase de dos sustancias inmiscibles; el mecanismo a nivel microscópico es la reducción de la tensión interfacial en hasta 3 órdenes de magnitud entre el agua y el petróleo en condiciones óptimas. Modelos transparentes a escala han demostrado que logrando la formulación óptima se logran tensiones ultrabajas donde el porcentaje de recuperación es casi del 100%.

El objetivo general planteado en esta investigación es de sintetizar y caracterizar un surfactante aniónico del tipo alquilbenceno lineal a partir de olefina de cadena de carbono C14 y aplicarlo en la recuperación mejorada de petróleo a través de pruebas de desplazamiento en núcleos de arena.

En cuanto a la metodología del estudio, es importante resaltar que se estableció una investigación de tipo experimental, con un enfoque cuantitativo y la técnica de recolección de datos fue la aplicación de mecanismos de carácter experimental, utilizando como instrumento un cuadro de tabulación diseñado con las características determinadas para lograr recolectar la información y los datos inherentes al estudio.

El presente trabajo de investigación está estructurado en cinco capítulos, los cuales se plantean de la siguiente manera.

El capítulo I conformado por el planteamiento del problema, formulación de los objetivos, la justificación y la delimitación de la investigación.

El capítulo II donde se fundamentó teóricamente la investigación y se presentaron las referencias que apoyan el proceso investigativo del problema en estudio, partiendo de los antecedentes o estudios anteriores relacionados a dicha investigación.

El capítulo III conformado por el marco metodológico, el cual hizo referencia al tipo de investigación y el enfoque dado al estudio. En éste también se presentaron las técnicas e instrumentos de recolección de datos utilizados, validez y confiabilidad de los mismos, al igual que el procedimiento seguido.

El Capítulo IV lo determinó el análisis de resultados obtenidos en la investigación

Y finalmente en el Capítulo V se plantearon las conclusiones más relevantes y se hicieron las recomendaciones relacionadas.

CAPITULO I

EL PROBLEMA

1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.

La producción de petróleo en el mundo a través de empuje natural ha mermado drásticamente, debido a que la mayoría de los campos son maduros y también que los descubrimientos de yacimientos de petróleo convencionales son pocos hoy en día. Una vez declinada la presión natural del yacimiento, el primer método secundario que se toma en cuenta es la inyección de agua, ya que es económica, no necesita de muchos equipos en superficie y el fluido de trabajo es poco costoso, aunque dicho fluido a inyectar depende de ciertas condiciones y características del yacimiento.

Cabe destacar, que posterior a la producción por flujo natural y a través de algún método secundario como la inyección de agua o gas aún puede quedar atrapado aproximadamente el 60- 80% del hidrocarburo original in situ; es donde entran en juego los métodos de recobro mejorado o métodos terciarios con el fin de disminuir esos porcentajes de petróleo remanente. Entre los métodos terciarios más implementados se encuentran: los térmicos que su objetivo principal es disminuir la viscosidad del crudo por aumento de temperatura y los no térmicos, a través de los cuales se busca modificar la composición, características o la interacción de los fluidos contenidos en el yacimiento.

Es necesario mencionar los mecanismos microscópicos de movilización del petróleo dentro de la roca recipiente como son: movilización miscible, por solución y ensanchamiento, por cambio de mojabilidad, emulsificación espontánea y por baja tensión interfacial. La experiencia indica que el último es el principal mecanismo de movilización-

CAPÍTULO I: Planteamiento del Problema

desplazamiento en procesos por inyección de surfactantes, si la formulación acuosa es óptima se pueden reducir las tensiones interfaciales entre ésta y el crudo hasta a 0.0001 dinas/cm, para tal valor de la tensión interfacial, el criterio del número capilar indica que se obtiene casi un 100% de recuperación en la zona barrida.

PDVSA-VASSA se propuso innovar en el mundo de los surfactantes, sintetizando una nueva molécula para su proceso, con tecnología nacional y materia prima nacional, además, caracterizar y evaluar el desempeño de la misma en sistemas surfactante-agua-crudo a partir de una muestra problema de crudo sintético Morichal- Mesa 30. Para esto se caracterizó tanto el crudo como el surfactante, ya que los crudos pesados poseen moléculas de asfaltenos las cuales están compuestas por anillos aromáticos y grupos funcionales polares; dichas moléculas actúan como surfactantes naturales, por ello se cuantificó la presencia de ellos en los sistemas y se evaluó el comportamiento del surfactante mediante barridos de formulación y determinación de la menor tensión interfacial en los sistemas formulados.

A partir de la estabilidad de los sistemas y la formulación óptima para la reducción de la tensión interfacial, se calculó el aumento del número capilar y la influencia de este fenómeno con el arrastre del petróleo residual atrapado en los intersticios más pequeños en un medio poroso donde predominan las fuerzas viscosas y capilares.

Al igual un análisis estándar de número de acidez total en el crudo pudo determinar la posibilidad de una inyección combinada de surfactante-álcali, debido que a través del número de acidez total se puede inferir la presencia de ácidos orgánicos que una vez neutralizados con una inyección de álcalis se transforman en surfactantes naturales, los cuales contribuyen a la reducción de la tensión interfacial, esto se puede cuantificar realizando un análisis de tensión interfacial antes y después de la neutralización del crudo.

CAPÍTULO I: Planteamiento del Problema

Además, la cuantificación de la cantidad de sal en el crudo fue de vital importancia, ya que al momento de formular se debe conocer la cantidad real necesaria de sal que se encuentra en el sistema.

Cabe destacar que pruebas de desplazamiento en núcleos de arena sintético a condiciones de yacimiento proporcionan información de la interacción roca-fluido y el comportamiento del surfactante dentro de un medio poroso. Simulando un desplazamiento con un paquete de formulación ideal estático de surfactante en condiciones dinámicas

Para finalizar, las interrogantes planteadas en esta investigación acerca de la aplicación de un surfactante C-14 de tipo alquilbenceno en la recuperación mejorada de petróleo, fueron las siguientes:

¿Cuáles son las características de un surfactante aniónico sintetizado a partir de olefina C-14?

¿De qué manera se ve afectado un barrido de formulación con la variación de la concentración de salinidad?

¿Cuál es la formulación óptima que permite obtener la menor tensión interfacial y el mayor número capilar en un sistema surfactante/agua/crudo?

¿Cuánto es el recobro de petróleo obtenido en las pruebas de desplazamiento en núcleos de arena?

1.2 OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN

1.2.1 OBJETIVO GENERAL

Sintetizar y caracterizar un surfactante aniónico del tipo alquilbenceno lineal a partir de olefina de cadena de carbono C14 y su aplicación en la recuperación mejorada de petróleo en un crudo sintético a través de pruebas de desplazamiento

1.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar el crudo sintético problema Morichal- Mesa 30 para obtener propiedades físico-químicas como: gravedad API, número de acidez total (TAN), % de sal en crudo, viscosidad y análisis SARA (% de saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos).
- Sintetizar alquilbenceno lineal a partir de olefina C-14 por la reacción de Friedel-Crafts, purificar a través de destilación al vacío y caracterizarlo mediante cromatografía de gases.
- Sulfonar el alquilbenceno sintetizado, neutralizar el ácido fenilsulfónico con hidróxido de sodio y caracterizar el surfactante obtenido mediante % de materia activa, concentración micelar crítica (CMC) y el parámetro característico (σ) basándose en la desviación lipofílica – hidrofílica (HLD).
- Determinar tensiones ultrabajas en los sistemas surfactante-agua-crudo utilizando un tensiómetro de gota giratoria

CAPÍTULO I: Objetivos de la Investigación

- Calcular el número equivalente de átomos de carbono EACN del crudo problema mediante barridos de formulación unidimensional variando el porcentaje de salinidad.
- Calcular la variación de número capilar para los sistemas estudiados.
- Evaluar la influencia de un álcali en la tensión interfacial agua-crudo.
- Realizar pruebas de desplazamiento con surfactante en núcleos de arena.

1.3 JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

Los estudios relacionados al comportamiento de fases en sistemas surfactante-agua- crudo han cobrado gran importancia recientemente por la factibilidad económica del uso de tensoactivos en la recuperación mejorada de petróleo, gracias a los amplios avances que se han logrado, además, el crecimiento de la demanda energética y la merma en la producción de crudos convencionales ha comprometido a la industria a aumentar el porcentaje de recobro en los yacimientos ya explotados por métodos tradicionales.

Este proyecto de investigación no solo daría a conocer a PDVSA-VASSA como productores de materia prima para la industria surfactantes, sino que también permitiría dar un aporte para hacerla ver en el mercado petrolero aguas arriba, además de introducir un nuevo producto en la gama ofrecida por la empresa, aumentando las ganancias a través de la comercialización del mismo.

Lo más importante involucrado con el desarrollo de esta investigación es el complemento a las bases teóricas en la rama de surfactantes, un área bastante estudiada pero que es bien dominada por pocos debido a sus complejas características y por su particularidad, ya que cada molécula en un sistema determinado a unas condiciones específicas es un tema totalmente distinto al otro.

Además, los métodos de inyección de surfactante no consideran los yacimientos de petróleo pesado como candidatos y con esta investigación se pretende obtener un surfactante y las condiciones de formulación óptima para que este pueda ser empleado en dichos yacimientos.

1.4 DELIMITACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

1.4.1 DELIMITACIÓN ESPACIAL

La investigación en estudio se llevó a cabo en el departamento de investigación desarrollo e innovación ubicado en las instalaciones del laboratorio central de industrias PDVSA-VASSA, situada en Guacara Carabobo y las pruebas de desplazamiento fueron realizadas en los laboratorios de PDVSA-INTEVEP Los Teques.

1.4.2 DELIMITACIÓN TEMPORAL

En razón a la delimitación temporal de la investigación, se debe acotar que el mismo se desarrolló en un lapso comprendido desde el mes de febrero del 2017 hasta mayo del 2017.

1.5 ALCANCE DE LA INVESTIGACIÓN

A través de la siguiente investigación se espera sintetizar un surfactante aniónico del tipo alquilbenceno a partir de olefina C14, caracterizar dicho surfactante y evaluar el desempeño en un sistema trifásico con crudo sintético Morichal-Mesa 30, encontrando las condiciones óptimas de formulación variando el porcentaje de cloruro de sodio, posterior a esto realizar pruebas de desplazamiento en núcleos de arena y cuantificar el factor de recobro gracias a la inyección del surfactante en estudio.

CAPITULO II

MARCO TEÓRICO

2.1 ANTECEDENTES DE LA INVESTIGACIÓN

En el 2010, Coronado, K. Estudió la obtención de alquilbencenos sulfonatos de sodio mediante la síntesis de surfactantes a partir de alquilbencenos lineales obtenidos por la reacción de Friedel-Crafts de olefinas con intervalos de átomos de carbono entre C₁₂-C₁₈, y su posterior sulfonación con ácido sulfúrico fumante. Se comprobó la pureza de las olefinas utilizadas, por medio de una destilación a presión atmosférica, y se determinaron los tiempos de retención en la cromatografía de gases. A partir de las olefinas caracterizadas con intervalos de átomos de carbono entre C₁₂-C₁₈, se sintetizaron y purificaron alquilbencenos lineales, alcanzando las condiciones óptimas de reacción. Los alquilbencenos lineales sintetizados se caracterizaron por medio de sus propiedades fisicoquímicas y presentaron tendencias homólogas de acuerdo a su estructura molecular.

La síntesis de los ácidos fenilsulfónicos, por medio de la sulfonación con ácido sulfúrico fumante de los alquilbencenos elaborados, se llevó a cabo mediante parámetros establecidos y constantes, con un estricto control de la temperatura de reacción. Para finalizar, se evaluaron las propiedades de los ácidos fenilsulfónicos obtenidos, por medio de los parámetros de calidad de la industria, verificándose el alto rendimiento de la reacción y se comprobó la presencia de los grupos funcionales en los productos sintetizados, por medio de espectroscopía infrarrojo.

CAPÍTULO II: Antecedentes de la Investigación

También vale la pena mencionar el estudio realizado por Sanchez, M (2010), el cual tuvo por finalidad caracterizar dos surfactantes aniónicos del tipo benceno sulfonato a través de la preparación de sistemas surfactante-agua-aceite y realizar barridos de formulación unidimensional utilizando como variable la salinidad de la fase acuosa y variando entre sistemas el tipo de alcohol, de esta manera se obtuvieron salinidades óptimas para cada surfactante con distintos alcoholes. Con éstos valores se calculó (σ), que es un parámetro característico del surfactante para cada alcohol 1-butanol, 1-pentanol y 1-hexanol, respectivamente para LAS C8 y para LAS C10 con los mismos alcoholes.

También se determinó la concentración micelar crítica CMC y el área por molécula, para el LAS C8 y el LAS C10. Por último, se estudió la variación la CMC de ambos surfactantes con distintos alcoholes.

Es de vital importancia resaltar el estudio de Salager, J.L (1977) el cual lleva por título “Propiedades físico-químicas de mezclas surfactante/agua/aceite: Comportamiento de fase, formación de microemulsión y tensión interfacial.” En este trabajo se analizó la solubilidad de distintos surfactantes en distintas concentraciones de NaCl y de sec-butanol. El comportamiento de la tensión con estas variaciones se llevó a cabo y el efecto cromatográfico durante la inyección en núcleos de arenisca berea.

2.2 BASES TEÓRICAS

2.2.1 CARACTERIZACIÓN DE CRUDOS

El petróleo en su estado natural es una mezcla de compuestos orgánicos de estructura variada y de pesos moleculares diferentes. El contenido normal de carbono está dentro del rango de 83-87% y el contenido de hidrógeno varía entre 10 y 14%; además pueden existir componentes inorgánicos como Nitrógeno, Oxígeno, Azufre y metales en pequeñas cantidades. Debido a la compleja composición de los crudos, no es posible caracterizarlos por tipo de moléculas individuales, y los análisis elementales no son los mejores porque proporcionan información limitada de la composición del petróleo. En vez de ello, es común emplear análisis por tipo de grupo de Hidrocarburos, ya que son necesarios y de mayor importancia para la industria. Con ellos se pueden hacer estudios del yacimiento, migración y maduración del crudo, procesos de degradación, procesamiento del crudo y efectos medioambientales.

Un ejemplo de tal análisis por tipo de grupo de Hidrocarburos es el Análisis SARA, este consiste en una prueba composicional, que se desarrolla en base a la polaridad y solubilidad del crudo y normalmente sobre fracciones pesadas, mediante el cual es posible conocer el porcentaje en peso de la cantidad de los compuestos saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos presentes en la muestra. Con los resultados obtenidos se puede determinar en cierta forma la naturaleza de la materia orgánica de la roca madre, el grado de madurez del crudo y diferentes procesos posteriores a la expulsión. Otra de las aplicaciones del crudo es poder inferir si el crudo presenta problemas de inestabilidad de asfaltenos mediante el uso de los datos obtenidos, correlaciones y técnicas desarrolladas por diferentes autores.

2.2.2 EFECTOS DE LOS ASFALTENOS EN LOS CRUDOS

Los asfaltenos son compuestos aromáticos y nafténicos de alto peso molecular con un rango de 1000 a 50000 kg/kgmol, que se encuentran en dispersión coloidal en algunos crudos. Se definen como fracciones que se encuentran en el crudo, solubles en solventes aromáticos como el benceno, tolueno y xileno, pero insoluble en n-alcanos de cadena corta (bajo peso molecular) como por ejemplo el n-pentano, y pueden ser derivados del petróleo y/o carbón. Los asfaltenos son partículas sólidas semicristalinas de color café o negro que contienen anillos condensados de hidrocarburos aromáticos. Los asfaltenos no son una especie química sino una familia de compuestos que presentan sólo un comportamiento global característico. Se caracterizan por ser de tipo polar. Se ha establecido que los asfaltenos y las resinas son componentes del crudo, que debido a su actividad interfacial y estructura, se acumulan en la interfase agua-petróleo e influyen los procesos de estabilización y ruptura de las emulsiones.

Las resinas constituyen la fracción del crudo que comprende moléculas no polares que contienen a su vez heteroátomos como nitrógeno, azufre y oxígeno. Operacionalmente las resinas se definen como la fracción del crudo soluble en alcanos livianos como el n-pentano y n-heptano. Las resinas tienen estructura molecular similar a la de los asfaltenos pero poseen menor peso molecular. Los asfaltenos tienden a formar agregados que absorben en su superficie una capa de resinas que los estabiliza y los mantienen solubilizados en el crudo.

Uno de los factores determinantes en la estabilidad de las emulsiones es la composición química de los asfaltenos y las resinas; la aromaticidad, la disminución de la longitud de cadenas alquílicas laterales y la reducción de ramificaciones en las cadenas alifáticas están asociadas a la formación de emulsiones estables, al igual que el incremento de la cantidad de anillos

aromáticos condensados y la presencia de carbonos cuaternarios muestra una clara tendencia a la formación de éstas. Así mismo, al aumentar la condensación de anillos se aumenta también el grado de sustitución de grupos alquilos y la ramificación de cadenas alifáticas en los anillos aromáticos. Las resinas ayudan a la solubilización de los asfaltenos, solvatando los agregados asfálticos, lo cual tiende a disminuir la naturaleza tensoactiva de los asfaltenos; sin embargo, tales coloides de asfaltenos deben disminuir su energía libre por desplazamiento de las resinas que los rodean, de uno de sus lados para formar agregados parcialmente solvatados que son interfacialmente activos y capaces de adsorberse en la interfase aceite/agua.

2.2.3 SAL EN EL CRUDO

Las gotas del agua dispersas en el petróleo tienen la salinidad del agua coproducida. El contenido de sal en cualquier volumen de una muestra de petróleo es en general, solo función del contenido de agua salada remanente en el petróleo y de la salinidad del agua coproducida que puede variar desde nula hasta saturada.

Un petróleo de salida de un proceso de desmulsificación (deshidratación) puede contener 1 % de agua o menos. Si el agua es de una salinidad de 200.000 mg/lit, un 1 % de agua indica que el petróleo contiene, aproximadamente 2.000 mg/lit de sales requiriéndose su desalado porque el petróleo no cumple lo especificado en sales (usualmente 100 mg/lit). Si, por otro lado, el agua es de una salinidad de 5.000 mg/lit, un 1% indicaría unos 50 mg/lit no siendo necesario desalar para la venta. Se deshidrata para evitar transportar agua sin valor y se desala para evitar corrosión y problemas con los procesos de refinación.

2.2.4 MÉTODOS DE EXTRACCIÓN DE PETRÓLEO

2.2.4.1 Métodos de Extracción Primarios.

En los métodos de extracción primarios o métodos naturales de extracción, se utiliza la propia energía del yacimiento para lograr que el petróleo fluya desde el fondo del pozo hacia la superficie. El empuje que promueve el movimiento del crudo puede asociarse a varios efectos:

a) Empuje Hidráulico.

En sus condiciones originales, muchos yacimientos de hidrocarburos muestran contacto con un cuerpo de agua o acuífero (roca permeable saturada con agua a presión) por debajo o las periferias de él. El agua depositada y acumulada a presión en el acuífero es capaz de expandirse, aportar y transmitir parte de esa energía al yacimiento, a lo largo y ancho de la interfase al reducir la presión debido a la producción acumulada de líquido. La expansión de agua desplaza los hidrocarburos hacia los pozos que drenan el yacimiento. Según Paris de Ferrer, M. (2001) algunos yacimientos por empuje hidráulico pueden obtener eficiencias de recobro de 30 a 50% del petróleo original in situ. La geología, la heterogeneidad y la posición estructural del yacimiento son variables importantes que afectan la eficiencia del recobro.

b) Empuje por Gas en Solución.

El petróleo en el yacimiento según las condiciones de presión y temperatura puede llegar a contener grandes cantidades de gas disuelto. Es el más común de los mecanismos y ocurre cuando los fluidos del yacimiento se encuentran en una sola fase o en dos fases uniformemente distribuidas. A

medida que avanza la producción en el yacimiento ocurre una disminución en la presión que permite la expansión de los fluidos liberándose hidrocarburos livianos disueltos en el petróleo que ocuparán el lugar del fluido producido y desplazándose hacia los pozos productores.

c) Empuje por Capa de Gas.

Este mecanismo ocurre en forma natural en aquellos yacimientos saturados que exhiben inicialmente una capa o casquete de gas. En estos casos el gas representa la energía acumulada para inducir la producción de hidrocarburos. La capa de gas se expande y a medida que se produce petróleo del yacimiento lo cual ocurre mediante el tipo de desplazamiento vertical.

d) Comprensibilidad de la Roca y de los Fluidos.

La comprensibilidad de cualquier material denota un cambio del volumen original, ocasionado por la variación de la presión y de la temperatura. Al iniciarse la producción del yacimiento y comenzar la caída de presión, se expanden la roca y los fluidos. La expansión de la roca provoca una disminución del volumen de poros interconectados; mientras que la expansión de los fluidos tiende a contrarrestar el vaciamiento ocurrido por la producción de los fluidos, la cual causa la caída de presión. Ambos efectos concurren en la misma dirección. Este mecanismo de expulsión es muy importante en la producción de yacimientos subsaturados sin empuje de agua, siendo en este caso la comprensibilidad y bajo estas condiciones la única fuente de energía que hace producir al yacimiento.

e) Empuje por Gravedad.

Este mecanismo parte de las diferencias de densidades de los fluidos. En el yacimiento existen fuerzas gravitacionales derivadas de la diferencia de las densidades, pero al comenzar a producir el yacimiento, el equilibrio gravitacional empieza a desaparecer y se pueden generar situaciones que indican significativos desbalances de fuerzas. Es decir, una vez creado el desequilibrio gravitacional por las condiciones locales de producción, los fluidos buscan su reacomodo geométrico en razón de sus densidades, esa tendencia a reacomodarse se convierte en movimiento de fases por su densidad y ese movimiento representa un empuje que provoca desplazamiento.

f) Presiones Anormales.

Técnicamente es llamada gradiente de presión a la relación existente entre la presión y la profundidad del yacimiento. Las formaciones suprayacentes ejercen presión sobre las subyacentes y de igual manera las formaciones geológicas son copartícipes en la generación de presiones anormales en el subsuelo. Movimientos tectónicos, diagénesis entre otros, pueden lograr dichas anomalías y transmitir la presión a los fluidos.

2.2.4.2 Métodos de Extracción Secundarios

La eficiencia de recobro de los métodos naturales es generalmente baja para el caso del crudo pesado, debido a que la energía requerida es alta, y esta se agota rápidamente. Esto conduce a aplicar otros métodos que comprenden la adición de energía, los cuales son los denominados métodos secundarios que comprenden la inyección de gas y/o agua al sistema.

a) Inyección de Agua.

Puede ser externa, es decir en las adyacencias de la zona de petróleo, cerca del contacto agua-petróleo en el acuífero, este tipo de inyección se aplica cuando no es bien conocida la geometría del yacimiento, en este método de producción no se necesitan muchos pozos y pueden ser utilizados aquellos que fueron productores y ya el corte de agua es muy alto para ser productores. La inyección interna o por arreglo consiste en inyectar dentro de la zona de petróleo para que el agua invada esta zona y desplace los fluidos, estos arreglos dependen de las propiedades de la roca, la geometría del yacimiento y del número y posición de los pozos existentes.

b) Inyección de Gas.

Al igual que la inyección de agua puede ser externa o interna. La inyección interna consiste en inyectar el gas en la zona de crudo, dicha inyección se utiliza en reservorios sin capa de gas inicial y donde no hay tendencia a desplegarse una capa de gas secundaria. Este método se emplea en yacimientos homogéneos con poco buzamiento, permeabilidad baja al gas y poco espesor.

La inyección externa consiste en la inyección de gas cerca del borde o cresta de producción del reservorio, lugar donde está la capa de gas, bien sea primaria o secundaria, de tal manera que el crudo es desplazado hacia abajo. Esta técnica es utilizada en yacimientos de espesor considerable, con buena permeabilidad vertical y alto buzamiento.

2.2.4.3 Recuperación Mejorada de Petróleo.

Los tradicionales métodos de producción primarios y secundarios típicamente recobran una tercera parte del petróleo original en sitio, dejando dos terceras partes atrás. Las razones para esto no son difíciles de entender.

Durante la vida de un pozo, hay siempre un punto en el cual el costo de producir un barril adicional de crudo es más alto que el precio que se pagará en el mercado por él. Entonces la producción se para. Bajo circunstancias normales, el pozo es abandonado, con el 70% del petróleo dejado en el subsuelo. Excepto para cortos periodos de tiempo en el cual la recuperación mejorada de petróleo es económica, o percibía ser así, había buenas razones para dejarlo declinar.

El petróleo era fácil de encontrar y otro campo gigante estaba a la vuelta de la esquina, el costo de encontrar un nuevo barril de petróleo era mucho menos costoso que un barril producido mediante recuperación mejorada. Esta situación ha comenzado a cambiar, especialmente en Norteamérica. Las reservas de petróleo en los campos maduros de US y Canadá están declinando más rápido de lo que se está adicionando a ellas por nuevos descubrimientos. Hoy es estimado que Norteamérica produce más de la mitad del crudo por recuperación mejorada.

Investigaciones y desarrollos de muchos frentes, indican que el riesgo de EOR (Enhanced Oil Recovery) está siendo reducido y el potencial de rentabilidad ha incrementado. La caracterización computarizada del yacimiento, la cual cuantifica las características físicas y el comportamiento dinámico de un campo, se está convirtiendo en una de las herramientas más importantes para aumentar el recobro de petróleo. El éxito de este recobro depende de la aplicación de la energía de los fluidos inyectados en el lugar correcto y en el momento indicado, una estrategia que un simulador de construcción de pozo puede ayudar a desarrollar.

EOR es un término impreciso que históricamente ha sido usado para describir el tercer paso (recobro terciario) en producción de gas y petróleo. Éste es el término internacional para referirse a la recuperación estimulada. El cual según Simandoux, P (1990) Comprende la inyección de fluidos que

originalmente no están presentes en el yacimiento y que generan desplazamientos de aceite más efectivos que los que se obtienen por los mecanismos de empuje asociados al mismo. No incluye el mantenimiento de presión ni la inyección de agua.

El termino IOR (*Improved Oil recovery*) ha venido a usarse para describir cualquier proyecto que pueda incrementar la recuperación de hidrocarburos.

Dentro de las prácticas de IOR se encuentran las técnicas EOR y además otras concernientes con la perforación de pozos (perforación direccional y multilateral, el uso de información en tiempo real, menores distancias entre pozos, etc.), las operaciones de producción (cambios en la estrategia de producción, reducción en los costos de operación, separación y transporte, intervención de pozos, sistemas artificiales de producción, etc.) y la caracterización del yacimiento (modelos integrados de yacimiento, identificación de nuevos horizontes, etc.)

Los procesos EOR se han usado como una continuación de la recuperación secundaria, por lo que se les ha denominado procesos de recuperación terciaria. Sin embargo, en ciertos casos, con muy poca o ninguna recuperación primaria ni secundaria, EOR se referirá a las técnicas de recuperación de petróleo empleadas desde el comienzo de la vida productiva del yacimiento, es decir, que no se restringen a una fase particular: primaria, secundaria o terciaria.

En años recientes, el término IOR se ha usado con mayor frecuencia en lugar del tradicional EOR o del más restrictivo Recuperación Terciaria. La mayoría de los ingenieros de petróleo conocen el significado de tales palabras y frases, pero la comunicación técnica mejoraría si se emplean los términos adecuados según su significado técnico. Está bien apoyar el creciente uso de IOR, pero se debe apegar al significado técnico de EOR y

Recuperación Terciaria. Los términos han de seguir empleándose dentro de sus respectivos significados históricos. No debe usarse "Terciario como sinónimo de EOR pues algunos métodos de EOR se usan tanto en la etapa secundaria como terciaria (la inyección de CO₂ por ejemplo), mientras que otros como la inyección de vapor o polímeros son más exitosas al usarse como operaciones secundarias.

Muchas técnicas han sido probadas en laboratorio y en campo esperando recobrar ese crudo remanente. Todos emplean uno o más de los tres mecanismos básicos:

- **Mejorar la Razón de Movilidad.**

La movilidad (λ) es la relación que existe entre la permeabilidad efectiva a un fluido y la viscosidad del mismo. La razón de Movilidad M podría definirse como la movilidad del fluido desplazante (λ_D) y la movilidad del fluido desplazado en este caso petróleo (λ_d). Este mecanismo se da a nivel microscópico en los poros e influye la eficiencia del desplazamiento. Cuando $M > 1$, el fluido inyectado como desplazante tiende a moverse con mayor facilidad que el fluido desplazado lo que se traduce en canalización o digitación viscosa, y a su vez en un barrido deficiente donde el agua toma caminos preferenciales y no desplaza el petróleo. En cambio, si $M < 1$, condición favorable que ocurre con una estrategia de barrido óptima. Esta razón de movilidad puede mejorarse bajando la viscosidad del crudo, aumentando la viscosidad de la fase acuosa, aumentando la permeabilidad efectiva al crudo o disminuyendo la permeabilidad efectiva al agua.

$$\lambda_o = \frac{K_o}{\eta_o}, \lambda_w = \frac{K_w}{\eta_w}, \lambda_g = \frac{K_g}{\eta_g} \quad \text{Ec.1}$$

$$M_{wo} = \frac{k_o}{k_w} \frac{\eta_o}{\eta_w} \quad \text{Ec.2}$$

Donde:

λ_o : Movilidad de petróleo

λ_w : Movilidad de agua

λ_g : Movilidad de gas

K_o : Permeabilidad efectiva al petróleo

K_w : Permeabilidad efectiva al agua

K_g : Permeabilidad efectiva al gas

η_o : Viscosidad del petróleo

η_w : Viscosidad del agua

η_g : Viscosidad del gas

- **Aumentar el Número Capilar.**

La relación entre las fuerzas viscosas de drenaje y las fuerzas capilares se ha expresado de forma adimensional, por un número capilar (N_{ca}) que se expresa de la siguiente manera

$$N_{ca} = \frac{v\eta}{\gamma} \quad \text{Ec.3}$$

Donde:

v = Velocidad de flujo de la fase desplazante.

η = Viscosidad de la fase acuosa

γ = Tensión interfacial fase acuosa contra crudo.

Fuentes bibliográficas indican que el porcentaje de recuperación de crudo en un medio poroso a S_{or} es casi nulo cuando el número capilar es inferior a 10^{-6} y esencialmente 100% cuando N_{ca} es superior a 10^{-3} . Para aumentar dicho factor existen tres maneras fundamentales.

Se podría aumentar la velocidad de inyección de la fase acuosa, esto implica un aumento de presión de inyección, a su vez mayor inversión en equipos de mayores proporciones. Existen limitantes en este proceso, no se puede aumentar la presión de inyección por encima de la presión de fractura de la roca y la velocidad no debería ser tal que favorezca la digitación o canalización viscosa. Por ende, no se puede aumentar la velocidad de flujo por mucho más que el típico valor de 1 ft/d.

Otra manera de aumentar el número capilar es modificando la viscosidad de la fase acuosa, el cual es el propósito de los métodos llamados inyección de polímeros, donde se inyecta una solución de polímeros del tipo poliacrilamida o polisacáridos. Este proceso es también favorable para controlar la canalización viscosa y tiende a hacer el barrido más eficiente, pero presenta sus contras, a mayor viscosidad de la fase acuosa mayor es el gradiente de presión requerido para obtener una misma velocidad de flujo.

Cabe destacar que el principal mecanismo para aumentar el número capilar, es introducir en el sistema un surfactante en la fase acuosa con suficiente poder tensoactivo en condiciones de formulación óptima, donde se puede reducir de 30-40 dina/cm hasta a 0.001 dina/cm, incluso se podría obtener la miscibilidad de ambas fases dependiendo de la concentración de surfactante lo que implica una tensión interfacial nula. En tales condiciones se producen varios mecanismos de movilización que contribuyen a la recuperación del petróleo:

- a) Movilización Miscible:** Esta ocurre cuando la formulación del sistema surfactante/agua/crudo es tal que forma una sola fase, entonces las fuerzas capilares no entran en cuenta debido a que la interfase desaparece. El desplazamiento miscible puede lograrse con soluciones alcohólicas, con soluciones concentradas de surfactantes o con dióxido de carbono en estado supercrítico.
- b) Movilización por Solubilización y Ensanchamiento:** Al dejar equilibrando un sistema surfactante/agua/aceite, la fase que contiene la mayor cantidad de surfactante es a menudo una microemulsión que puede solubilizar considerables cantidades de la otra fase.
- c) Movilización por Cambio de Mojabilidad:** La interacción de un surfactante con la roca puede cambiar la mojabilidad, hoy en día no está claro que es mejor si una roca mojada por agua o mojada por crudo. Si la roca es mojada por petróleo, éste tiende a penetrar en los poros de diámetro menor y por lo tanto a atraparse más. Sin embargo, al mojar la pared de la roca, la fase ólea puede presentar cierta continuidad a saturaciones muy bajas, y por lo tanto seguir fluyendo.

En el método de movilización por baja tensión la roca es aparentemente mojada por agua y el surfactante impide que el aceite se adhiera a la roca. Ciertos estudios indican que la inyección de ciertos compuestos alcalinos tiende a aumentar la mojabilidad por el agua en el yacimiento.

- d) Movilización por Emulsificación Espontánea:** El frente de la solución acuosa de surfactante entra en contacto con el glóbulo de

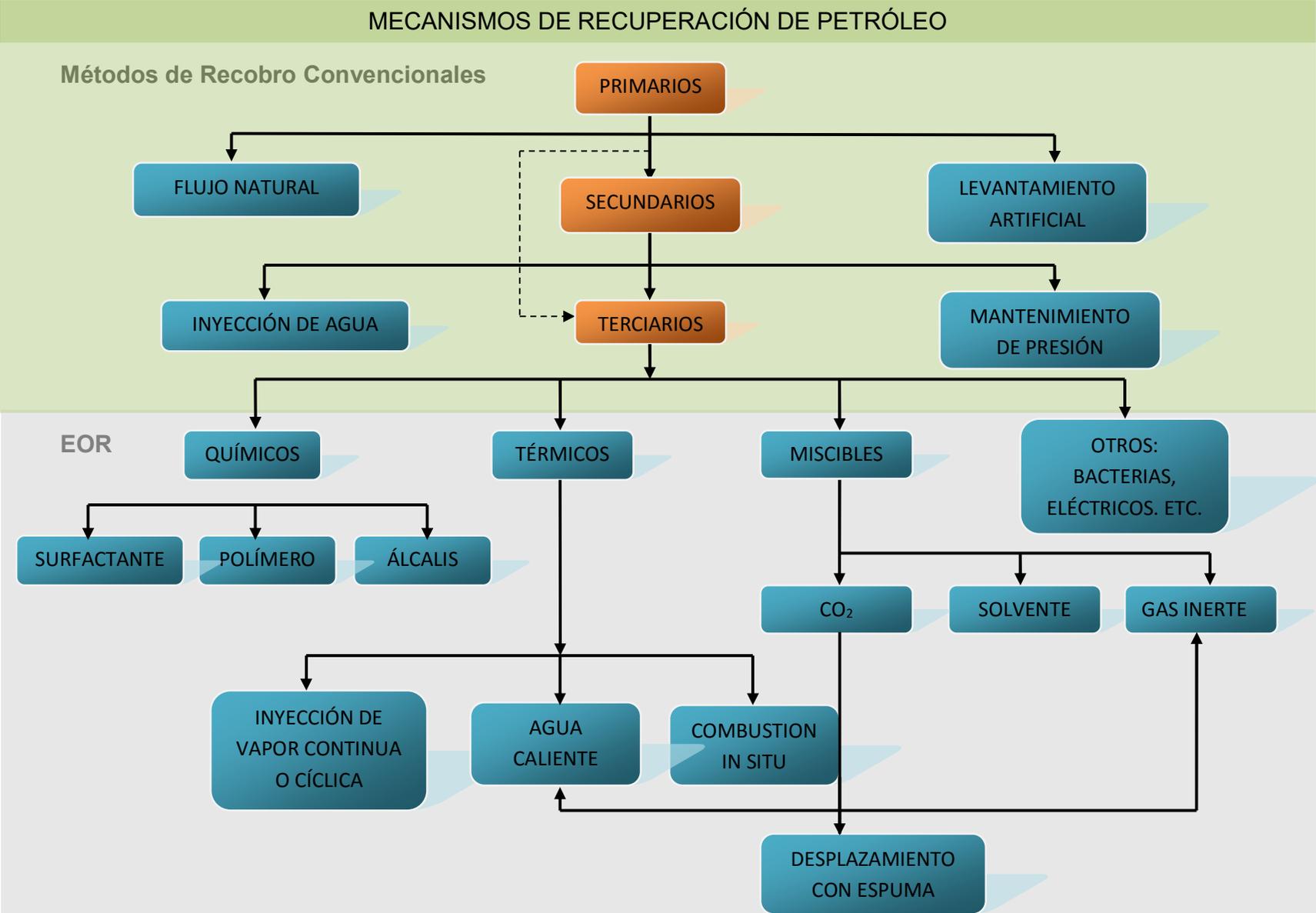
aceite y se produce una transferencia de masa de surfactante en el aceite, luego una transferencia de agua en aceite o de aceite en agua.

Al producirse una zona sobresaturada en la fase aceite cerca de la interfase, ocurre la emulsificación espontánea y las gotas de aceite son muy finas (01-0.5 micras), estas pequeñas gotas son arrastradas por las fuerzas viscosas de drenaje y luego coalescen entre sí para formar un frente de aceite.

- **Extracción de Crudo con Solventes.**

Este mecanismo consiste en inyectar algún solvente orgánico para diluir el petróleo entrampado y de esta manera disminuir su viscosidad y su gravedad API.

Los tres principales procesos de EOR son: térmicos, miscibles y químicos., cada uno subdividido en varias categorías.



2.2.5 MÉTODOS DE RECUPERACIÓN TÉRMICA

Los métodos térmicos son los principales candidatos para el recobro de crudos pesados, estos con gravedad API menor a 20°API, representando viscosidades entre 200 y 2000 cP centiPoise. Como los crudos pesados generalmente no responden significativamente a la producción primaria o inyección de agua y la saturación de petróleo es típicamente alta se comienza la producción con un proyecto de recuperación térmica. Las dos principales formas de calentamiento del petróleo en el yacimiento son la inyección de un fluido calentado en superficie bien sea de manera cíclica o continua o la producción de calor directamente dentro del yacimiento quemando parte del petróleo in situ. Entre los métodos térmicos más resaltantes tenemos:

2.2.5.1 Inyección de Agua Caliente.

Este es un proceso de desplazamiento inmiscible en el cual se inyecta agua caliente a través de un pozo inyector que va calentando la zona vecina al mismo, el agua caliente suministra calor a los fluidos de yacimiento y como consecuencia su temperatura disminuye hasta llegar a la propia del yacimiento a cierta distancia del pozo inyector.

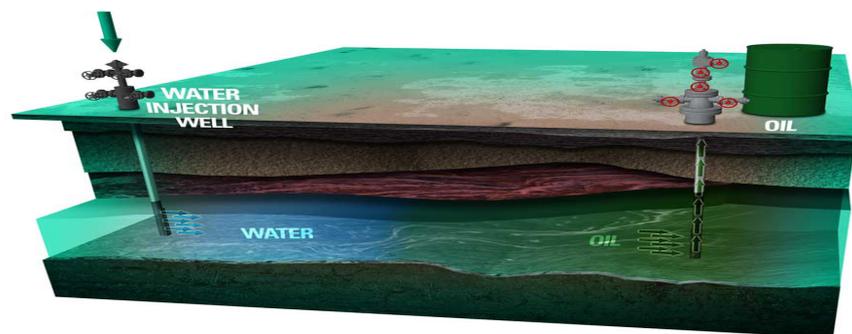


Figura 2. Inyección Agua Caliente

La extensión de la zona calentada aumenta con el transcurso de la inyección, pero su temperatura será siempre menor que la temperatura de inyección. El frente de inyección pierde calor rápidamente, de manera que alcanza la temperatura del yacimiento al poco tiempo de contacto, por lo que la movilidad del petróleo en los bordes de inyección es la del petróleo no calentado. La principal desventaja de la inyección de agua caliente con respecto a la de vapor es que la tasa máxima de inyección es menor.

2.2.5.2 Inyección Continua de Vapor.

Es un método de desplazamiento en arreglos, con pozo inyector y productor, que consiste en inyectar vapor continuamente en la formación, lo que genera una zona de vapor que avanza de manera y decrecientemente en temperatura. Debido a las pérdidas de calor cuando ocurre la ruptura de vapor, se debe reducir la tasa de inyección hasta un valor adecuado. El recobro de petróleo por inyección de vapor continuo puede ser alto, pero la relación petróleo-vapor es más baja que la de la inyección cíclica de vapor debido a que existen mayores pérdidas de calor.

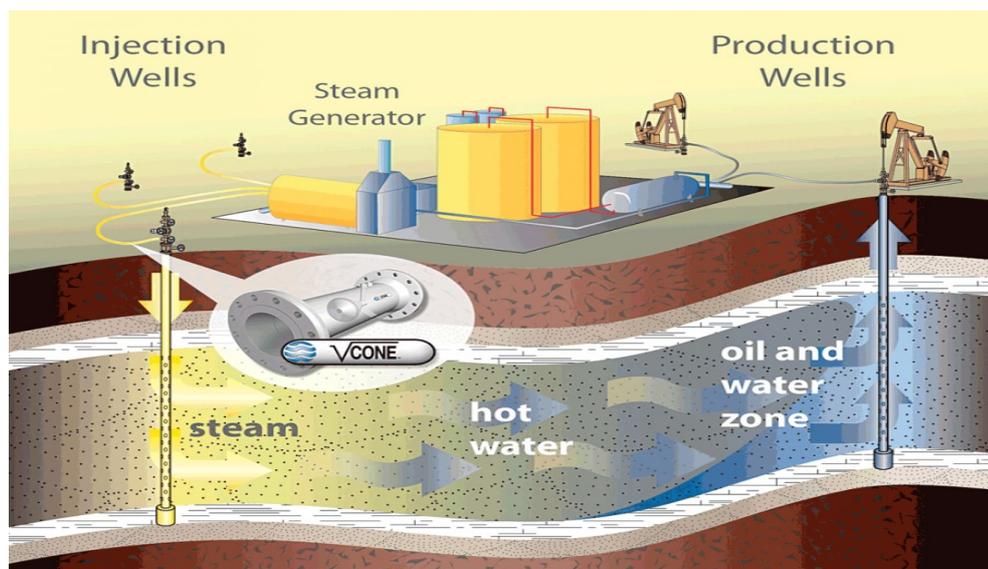


Figura 3. Inyección Continua de Vapor

2.2.5.3 Inyección Alternada de Vapor.

Este método consiste en inyectar un volumen específico de vapor a través de un pozo determinado por un período que va de unos cuantos días hasta un par de semanas, dependiendo del espesor de la arena y la configuración del pozo. Luego de la inyección, se cierra el pozo y se deja en remojo por unos cuantos días, con la finalidad de que la transferencia térmica entre el vapor y el crudo y entre el crudo caliente y el crudo a condiciones de yacimiento sea completa. Luego se abre el pozo por donde se inyectó el vapor, pero ahora jugando el papel de productor, este ciclo se repite hasta que la rentabilidad económica lo permita.

Las fases de inyección, remojo y producción constituyen un ciclo, por eso también se llama inyección cíclica de vapor. Este método generalmente se aplica en yacimientos de crudo pesado para aumentar el % de recobro durante la fase primaria de la producción, con la finalidad de disminuir la viscosidad del crudo por aumento de temperatura, facilitando la movilidad a través de la roca recipiente.

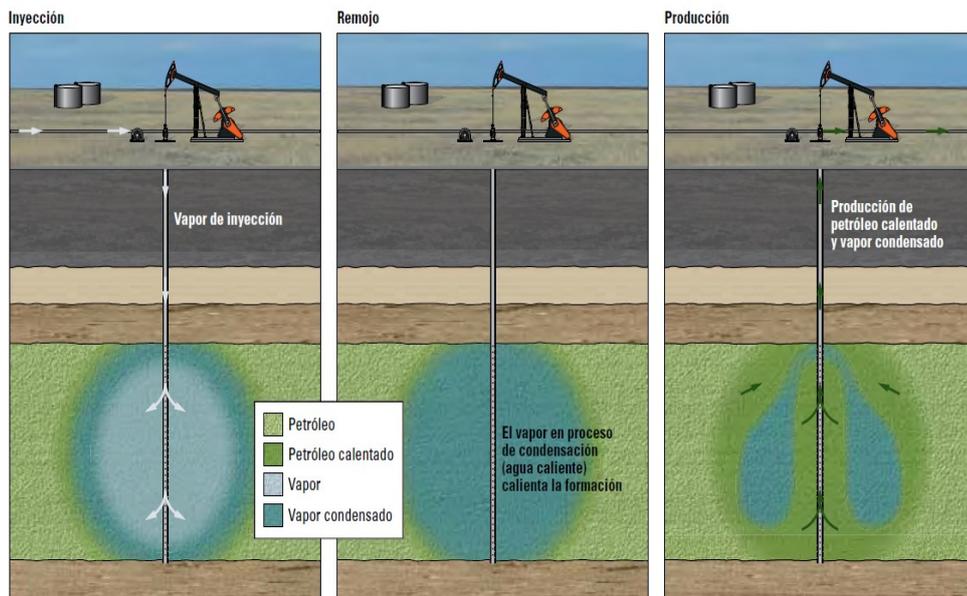


Figura 4. Inyección Alternada de Vapor

Generalmente, posterior a una inyección cíclica de vapor se comienza una inyección continua, para mantener el calentamiento y contrarrestar la declinación de presión del yacimiento. Los yacimientos por elección para aplicar este método son los de crudos altamente viscosos, con buen empuje del yacimiento.

2.2.5.4 Drenaje por Gravedad Asistido con Vapor (SAGD).

Como todos los procesos térmicos el drenaje asistido es usado para la extracción de crudo pesado y bitumen. Es una forma avanzada de la inyección de vapor en la que dos pozos horizontales se perforan en el yacimiento donde uno de ellos se encuentra entre 4 a 6 metros por encima del otro. Se inyecta vapor de baja presión continuamente por el pozo superior para calentar el petróleo y así reducir su viscosidad, permitiendo de esta forma que el petróleo drene por gravedad hacia el pozo productor que se encuentra abajo. En el pozo de abajo se acumula el petróleo caliente que drenó desde la formación productiva, junto con el agua de la condensación del vapor inyectado.

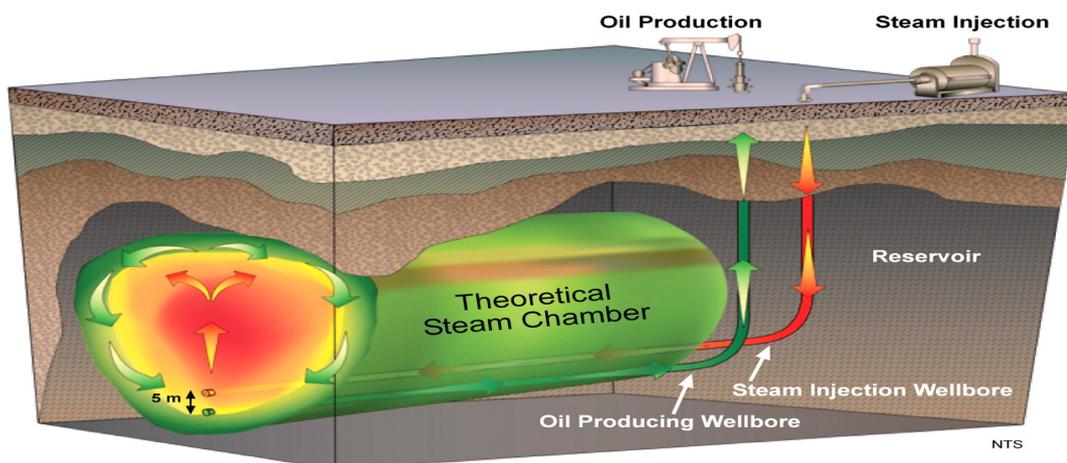


Figura 5. SAGD

La base del proceso es que al inyectar el vapor se forma una "cámara de vapor" que crece a lo alto de la vertical y horizontalmente en la formación. El calor del vapor reduce la viscosidad del crudo pesado, lo cual permite que fluya hacia la parte inferior del pozo. El vapor y los gases, ascienden debido a su baja densidad en comparación con el crudo pesado, asegurando que el vapor no sea producido en el pozo inferior. Los gases liberados, que incluyen el metano, el dióxido de carbono, y por lo general algunos de sulfuro de hidrógeno, tienden a aumentar en la cámara de vapor, llenando el espacio vacío dejado por el petróleo y, hasta cierto punto, forman una manta aislante de calor por encima de la de vapor. El flujo del petróleo y el agua van en contracorriente, impulsado por la gravedad de drenaje en la parte inferior del pozo. El agua condensada y el petróleo crudo son recuperados a la superficie por medio de algún sistema de levantamiento artificial. Térmicamente, el SAGD es dos veces más eficaz que la estimulación cíclica de vapor, resultando también en menor cantidad de pozos.

2.2.5.5 Combustión *in situ*.

Este es un método que consiste en quemar parte del crudo (10% aprox.) para generar calor dentro de la formación. La combustión *in situ* y la inyección de aire permiten un incremento satisfactorio en la cantidad de crudo recuperado de los reservorios. Ambos procesos comprenden la inyección de aire en la formación, la cual se realiza a través de los pozos inyectoros. El oxígeno del aire oxida al crudo generando calor, gases de combustión y agua. Dependiendo del punto de inflamación del crudo y de las condiciones de la formación, las reacciones de oxidación a baja temperatura pueden promover la ignición del crudo. De otro modo, la ignición puede provocarse introduciendo calor a través de un agente externo (calentador).

Durante un proceso de combustión, el frente de combustión avanza quemando parcialmente el crudo desde el pozo inyector, donde ocurre la ignición, hasta los pozos productores. El calor generado por la reacción exotérmica disminuye la viscosidad de crudo cercano al frente de combustión. El crudo calentado, ahora con mejor movilidad, es conducido delante del frente de combustión hacia los pozos productores por los gases de combustión. Parte del crudo, poco móvil y no volátil, permanece como residuo y es utilizado como combustible en el avance del frente de combustión. Existen tres tipos de inyección: Combustión progresiva seca, combustión progresiva húmeda y combustión en reversa

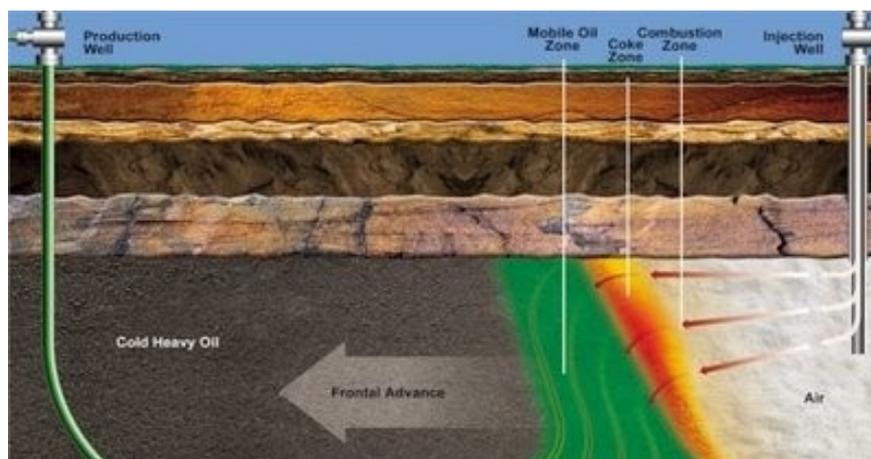


Figura 6. Combustión *in situ*

2.2.6 MÉTODOS DE RECUPERACIÓN MISCIBLES

El término miscible significa la mezcla de dos fluidos, por ejemplo: crudo y un solvente como el dióxido de carbono en una sola fase. Él también puede ser aplicado para una continuidad entre el petróleo y el gas inyectado, debido a una zona de transición de fase entre las dos. Entre los métodos miscibles más destacados tenemos:

2.2.6.1 Desplazamiento Miscible con Gas.

En el desplazamiento miscible, un fluido que presenta poca o ninguna tensión interfacial con el aceite crudo se usa como fluido desplazante, minimizando de este modo el entrapamiento de aceite en las zonas barridas. El fluido desplazante es comúnmente conducido por un fluido más económico que es a su vez parcial o completamente miscible con él. Para este tipo de operaciones hay tres variantes posibles: desplazamiento con un solvente, desplazamiento con gas enriquecido, y desplazamiento con gas a alta presión.

2.2.6.2 Desplazamiento con un Solvente.

Implica la inyección de un volumen de solvente, miscible con el petróleo del yacimiento. Este volumen es a su vez seguido por la inyección de un fluido conductor miscible con el solvente, pero menos costoso que el solvente mismo. De esta manera, la inyección de un fluido conductor que es generalmente un proceso inmisible se convierte en uno miscible por la interposición del solvente entre el aceite y el medio conductor. El fluido conductor lleva el solvente a través del medio poroso y el solvente a su vez desplaza al aceite. Algunos de los fluidos hidrocarburos miscibles que se han usado como desplazantes ampliamente son propano, butano y sus mezclas con o sin metano. Cuando se usan tales solventes, el conductor comúnmente es gas de tal modo que solo una fase exista y no haya interfase entre el conductor y el desplazante. Cuando se usa agua como fluido conductor se emplean algunos alcoholes como desplazantes, los cuales tienen un alto grado de solubilidad tanto con el aceite como con el agua.

2.2.6.3 Desplazamiento por Gas Enriquecido.

Este método usa gas mezclado con propano o butano. Conforme el gas enriquecido contacta el aceite, algunos de sus constituyentes se condensan en él, provocando un aumento de volumen, de este modo se reduce la viscosidad, cambiando sus propiedades de comportamiento de fase. Bajo condiciones favorables el aceite contactado se enriquece por la condensación de constituyentes hasta un punto en que se vuelve miscible con el gas inyectado. La inyección de gas restante desplaza esta zona miscible, que a su vez desplaza el aceite que se encuentra al frente de inyección. Después de que la miscibilidad se ha alcanzado, se puede usar gas seco como medio conductor. Sin enriquecimiento, la recuperación típica es de alrededor de 50% mientras que con un enriquecimiento de 5- 20%, la recuperación puede incrementarse de 60-90%, respectivamente.

2.2.6.4 Desplazamiento con Gas a Alta Presión.

Se inyecta gas natural de alta presión. La transferencia de constituyentes hidrocarburos entre el aceite del yacimiento y el gas inyectado tiene lugar hasta que, bajo ciertas condiciones de presión y composición del aceite del yacimiento, el gas alcanza un nivel suficiente de enriquecimiento. En este punto el gas se vuelve miscible con el aceite en esta zona y desplaza una cantidad sustancial del crudo de la formación. Este método de recuperación a alta presión es particularmente aplicable a yacimientos profundos de crudos livianos. La inyección de agua reduce la permeabilidad relativa al gas.

2.2.6.5 Desplazamiento con CO₂.

La alta solubilidad del CO₂ en el petróleo causa que éste se expanda. Para los yacimientos que contienen metano, una menor cantidad de CO₂ se disuelve, causando así una expansión del crudo menos pronunciada. El CO₂ provoca que el petróleo se expanda a un mayor grado que el metano. Conforme éste se satura con CO₂ a altas presiones, se produce una reducción sustancial de la viscosidad del aceite. Este efecto es más pronunciado en crudos de altas viscosidades. El agua o la salmuera alojada en la formación es afectada también por el CO₂. Así, la inyección de CO₂ en un yacimiento vuelve las densidades de la fase oléica y del agua similar entre sí, reduciendo los efectos de segregación gravitacional.

El efecto acidificante del CO₂ sobre la roca de la formación incrementa la inyectividad del agua por acción directa sobre la porción de carbonatos y por lo tanto tiene un efecto estabilizador sobre las arcillas de la formación. El uso de CO₂ para EOR es posible debido a una combinación de empuje por gas en solución, hinchamiento del aceite, la correspondiente disminución de viscosidad y los efectos miscibles resultantes de la extracción de hidrocarburos del aceite.

Esta extracción de hidrocarburos ha sido considerada la responsable de eficiencias de desplazamiento de hasta el 100%. La presión óptima de desplazamiento es varios cientos de psi por encima de la presión a la cual el mecanismo de extracción tiene lugar. La presencia de metano es perjudicial para la eficiencia del desplazamiento e incrementa la presión óptima del desplazamiento ligeramente. El desplazamiento con CO₂ solo, o en combinación con agua, también conocido como "Water Alternating Gas" (WAG) y algunas mezclas con propano también se practican. Las mayores

recuperaciones de aceite obtenidas con la inyección de CO₂ y agua se han atribuido al establecimiento de relaciones de movilidad más altas.

2.2.7 MÉTODOS NO CONVENCIONALES

2.2.7.1 Inyección de Bacterias.

Este es un proceso en el que se cultiva un grupo de bacterias preseleccionadas, basándose en su capacidad de metabolizar hidrocarburos y generar productos tales como: surfactantes, ácidos, polímeros, solventes y gases que ayudan a mejorar las propiedades del crudo. Estos microorganismos deben tolerar la presión, la temperatura y demás condiciones del medio. En la formación, las bacterias se reproducen y sintetizan el petróleo crudo lográndose a nivel del pozo y del yacimiento un incremento en la presión, ocasionado por los gases producto del metabolismo bacteriano, al igual que una reducción de la viscosidad, dispersión de las partículas de asfaltenos y por ende, mejoramiento en la calidad del crudo.

2.2.7.2 Calentamiento Dieléctrico.

La disipación de energía eléctrica en un yacimiento produce el calentamiento del mismo, a consecuencia del aumento de su temperatura. Debido al efecto de calentamiento cercano al pozo y a la ausencia de la aplicación de una fuerza impulsora externa para producir los fluidos, excepto posiblemente por la electroósmosis, se considera que el calentamiento eléctrico sería un tratamiento de estimulación. Naturalmente los fluidos que fluyen hacia el pozo transportan calor, de manera que la zona efectivamente calentada cerca del pozo es algo más pequeña que lo que pudiera estimarse

solamente basándose en la potencia disipada. En este proceso se debe tomar en cuenta la resistividad de las formaciones de acuerdo a su temperatura y saturación de los fluidos y que las corrientes eléctricas no tienen.

2.2.8 MÉTODOS DE RECUPERACIÓN QUÍMICA

Los químicos usados en EOR incluyen polímeros, surfactantes y álcalis. Todos son mezclados con agua y ocasionalmente con otros químicos antes de la inyección. En términos generales los yacimientos candidatos para una inyección química van desde los de crudos pesados recuperados térmicamente y los crudos livianos recuperados por inyección de gas miscibles. A continuación, una breve explicación de los métodos más comunes:

2.2.8.1 Inyección de Álcalis.

El drenaje alcalino consiste en inyectar una solución alcalina que contenga de 0.1 - 2.5% de hidróxido de sodio, carbonato de sodio u otro producto para lograr un pH entre 8 y 10. Los ácidos nafténicos contenidos en ciertos crudos reaccionan con la fase acuosa alcalina para formar *in situ* las sales de sodio, que son surfactantes similares a los jabones. Estos jabones poseen propiedades surfactantes y son susceptibles de modificar la mojabilidad de la roca y de reducir la tensión interfacial. Al adsorberse los jabones sobre la matriz de la roca, producen una mojabilidad por el petróleo que tiende a aumentar la permeabilidad relativa de éste a baja saturación porque promueve la continuidad de dicha fase.

Finalmente hay evidencia de que la viscosidad interfacial tiende a aumentar en presencia de una fase acuosa alcalina, probablemente por el

aumento de la adsorción de moléculas anfífilas de gran tamaño. Tal fenómeno está ligado con un aumento de estabilidad de las emulsiones y en ciertos casos esto parece mejorar la eficiencia de recuperación. Debido a que el drenaje alcalino involucra surfactantes naturales *in-situ*, cuya composición es poco conocida, es más difícil interpretar los fenómenos que con un drenaje con surfactantes sintéticos.

Sin embargo, varios estudios fundamentales han mostrado recientemente que la fenomenología es la misma, y que el pH juega el papel de variable de formulación al controlar la proporción relativa de ácido sin neutralizar y de sal. De acuerdo con tal resultado es probable que se emplee en el futuro soluciones alcalinas de surfactantes sintéticos, las cuales producirán un surfactante ternario: ácidos naturales, sus sales de sodio y el o los surfactantes sintéticos.

2.2.8.2 Inyección de Polímeros.

Es una variedad de la inyección de agua, la cual consiste en agregar cierta cantidad de polímeros de 200-1000 ppm de alto peso molecular, dicha solución acuosa tiende a ser muy viscosa aun cuando son bastante diluidas. El propósito fundamental de este método es el de mejorar la razón de movilidad del petróleo-agua, por ende, mejora el desplazamiento y aumenta el % de recobro.

Los puntos clave en la implementación de este método es la selección del polímero y la concentración de la solución acuosa; los más utilizados son los del tipo poliacrilamidas, polisacáridos y polióxidos de etileno. Otro factor que debe ser tomado en cuenta es que algunos polímeros son sensibles a la salinidad y al efecto cortante, por lo que deben ser tratados con cuidado en

superficie al preparar la solución, las fuerzas mecánicas de cizallamiento pueden romper la molécula.

En cambio, los biopolímeros son más resistentes a los cambios de salinidad y a los esfuerzos cortantes, lo cual los hacen más fáciles de bombear al yacimiento. Pero su principal desventaja es el taponamiento que puede producir en los poros de la roca y la poca resistencia al ataque bacterial, claro está, que pueden ser solucionadas con filtración y el uso de un bactericida que le imparta más durabilidad, pero implican costos.

2.2.8.3 Inyección de Espuma.

Este método consiste en inyectar aire, agua y un espumante. Esta se realiza a una razón de movilidad menor que la inyección de gas o líquidos solos. La inyección de espumas crea un gran número de interfases elásticas en el medio poroso, este proceso es altamente eficiente ya que las espumas se ubican primero en los poros más grandes, donde tienden a obstruir el flujo. Los poros más pequeños son invadidos después, mientras que las secciones más permeables se van llenando de la espuma y la eficiencia de barrido vertical se mejora.

2.2.8.4 Inyección de Surfactantes.

La inyección de surfactante consiste en inyectar una solución acuosa de un surfactante, un porcentaje determinado de salinidad y un co-surfactante (Alcohol). El objetivo principal de estos agentes químicos es disminuir la tensión interfacial (TIF) entre el agua y el petróleo para mejorar el radio de movilidad entre las fases, logrando disminuir la saturación residual de petróleo (S_{or}) y por ende aumentar la producción.

Esta inyección se aplica directamente al yacimiento. Se inicia con una inyección de agua para acondicionar el pozo (ajuste de salinidad), luego se inyecta la solución de surfactante, seguido de una solución de polímero para conducir el petróleo y controlar la movilidad de los químicos. Finaliza con la inyección de agua para conducir hacia los pozos productores los tapones previos y el petróleo.

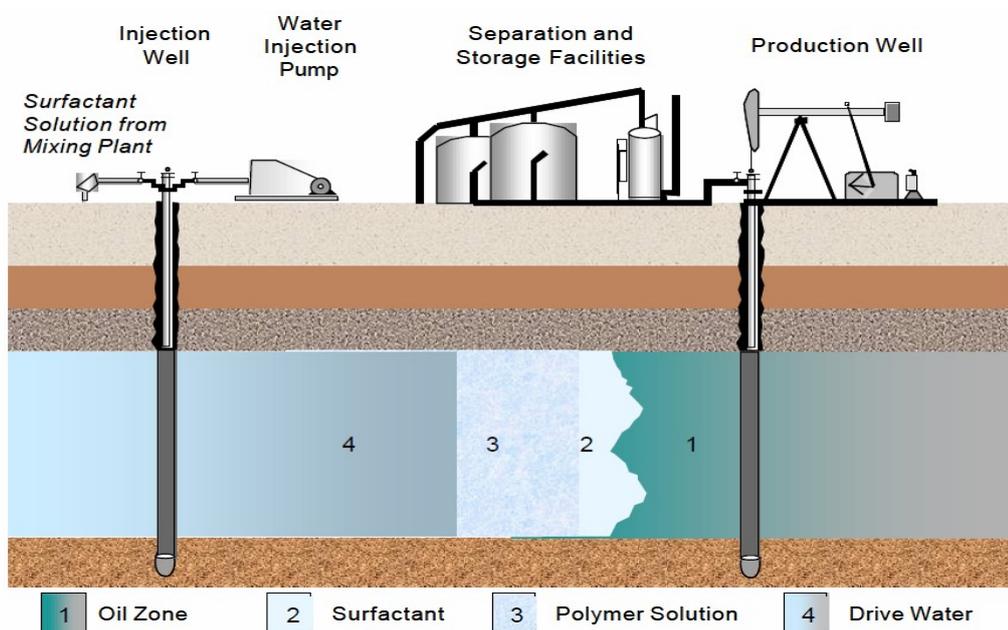


Figura 7. Inyección de Surfactantes

2.2.9 SURFACTANTES

Los surfactantes son compuestos que poseen un carácter anfífilo en sus moléculas, el cual se define desde el punto de vista físico-químico como una doble característica a la vez polar y apolar. De un lado una parte polar que contiene heteroátomos tales como O, S, N, P, los cuales aparecen en grupos funcionales como alcohol, éter, éster, ácido, sulfato, sulfonato, fosfato, amina, amida, etc., y de otra parte, un grupo apolar compuesto en

general por un hidrocarburo parafínico, cicloparafínico o aromático, el cual puede eventualmente contener halógenos. En ciertos casos particulares la parte apolar puede ser una cadena de silicona o de polióxido de etileno.

Son capaces de alterar notablemente las variables fisicoquímicas que rigen el comportamiento interfacial de dos o más fases inmiscibles en contacto aún a pequeñas concentraciones, por consiguiente, pueden estabilizar una interfase agua-aceite ubicando espacialmente una parte de su estructura dentro del agua y otra dentro del aceite.

La parte polar posee afinidad por los solventes polares en particular el agua y se denomina comúnmente la parte hidrófila o hidrofílica. Por el contrario, el grupo apolar se llama la parte hidrófoba o hidrofóbica, o bien lipofílica, del griego "phobos", el miedo, y "lipos", la grasa.

2.2.10 CLASIFICACIÓN DE LOS SURFACTANTES.

Los surfactantes se comercializan de acuerdo a su uso, es decir a su propiedad de mayor interés práctico en cuanto a la aplicación: jabón, detergente, emulsionante, bactericida, inhibidor de corrosión, dispersante, tensoactivo, humectante, etc. Sin embargo, la mayoría de los surfactantes poseen varias de estas propiedades a la vez y por lo tanto la clasificación es bastante compleja. Se prefiere clasificar los surfactantes de acuerdo a su tipo de molécula, más particularmente en base al tipo de disociación de su molécula en solución como sigue:

2.2.10.1 Surfactantes Aniónicos

Son aquellos que en solución acuosa se disocian en un anión anfífilo y un catión, el cual es generalmente un metal alcalino o un amonio cuaternario.

A este tipo pertenecen los surfactantes de mayor producción: detergentes como alquilbenceno sulfonatos, jabones o sales de ácidos carboxílicos grasos, espumantes como el lauril éter sulfato etc.

2.2.10.2 Surfactantes No iónicos

Por orden de importancia industrial vienen justo después de los aniónicos, y hoy en día su producción está aumentando. En solución acuosa no forman iones, ya que su parte hidrofílica está formada por grupos polares no ionizados como: alcohol, tiol, éter o éster. Una gran parte de estos surfactantes son alcoholes o fenoles etoxilados. Ciertos derivados del sorbitol producen surfactantes no-tóxicos para uso farmacéutico o alimenticio.

2.2.10.3 Surfactantes Catiónicos.

Son aquellos que se disocian en un catión anfífilo y un anión generalmente de tipo halogenado. Estos surfactantes se usan solamente en aplicaciones especiales donde la carga positiva del anfífilo produce ventajas como en enjuagues o emulsiones asfálticas. En la mayoría de los casos corresponden a un grupo amonio cuaternario.

2.2.10.4 Otros Surfactantes.

La combinación en la misma molécula de un grupo con tendencia aniónica y de un grupo con tendencia catiónica produce un surfactante anfótero, como por ejemplo los aminoácidos, las betainas o los fosfolípidos. Según el pH del medio una de las dos disociaciones prevalece. Este tipo de surfactante se usa sólo en casos particulares debido a su alto costo.

Recientemente se ha producido surfactantes poliméricos al injertar sobre una macromolécula un cierto número de grupos hidrofílicos, o al

producir la policondensación de grupos con ciertas características polares y apolares (óxido de etileno, óxido de propileno).

2.2.11 MATERIA PRIMA PARA LA FORMULACIÓN DE SURFACTANTES

A principios del siglo se utilizaba materia prima natural de origen vegetal o animal para la fabricación de los surfactantes. El desarrollo de nuevos tipos de surfactantes y el aumento de la producción ha obligado a utilizar procesos de síntesis a partir de una materia prima de origen petrolera (olefinas cortas, benceno). Con excepción de la producción de óxido de etileno, la materia prima concierne esencialmente al grupo lipofílico del surfactante el cual puede ser de origen natural biológico o petrolero, o de origen sintético.

En los años 40 se desarrollaron los procesos de fabricación de los alquilbencenos sulfonatos. Estos toleraban más el agua dura y además permitían utilizar las olefinas de craqueo, particularmente el propileno. Por lo tanto, desplazaron los jabones. En 1965, las nuevas leyes de protección del ambiente en EUA y Norte América, hicieron desaparecer el alquilato de polipropileno, el cual fue sustituido por un alquilato lineal. La producción de olefinas lineales permitió también desarrollar nuevos surfactantes, los alfa-olefina sulfonatos, que no dependen de la producción de benceno y que por otra parte tienen excelentes propiedades.

2.2.12 ALQUILACIÓN DE FRIEDEL CRAFTS

La reacción de Friedel-Crafts consiste en una sustitución aromática electrofílica mediante la cual un grupo alquilo o un grupo acilo se introducen en el anillo aromático. La alquilación del benceno con olefinas lineales en presencia de ácido fluorhídrico como catalizador, da como productos los

alquilbencenos lineales que dependiendo del tamaño de la cadena olefínica tendrá distintos usos para la producción de surfactantes con características específicas.

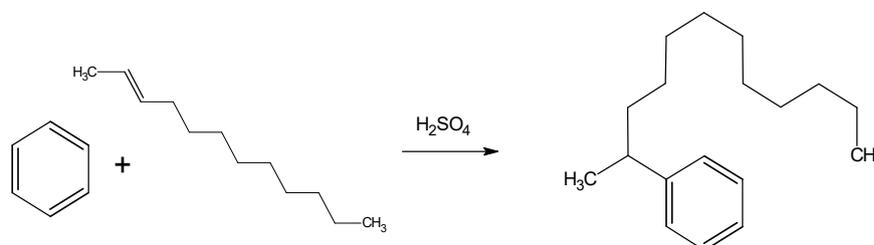


Figura 8. Reacción de Alquilación

2.2.13 SULFONACIÓN DE ALQUILBENCENOS

Los sulfonatos de petróleo representan aproximadamente la mitad de la producción de surfactantes, se fabrican por sulfonación o sulfatación de alquilbencenos, alfa-olefinas, y alcoholes con o sin grupos de óxido de etileno. Los principales reactivos son el ácido sulfúrico, óleum, ácido clorosulfónico, y más que todo el trióxido de azufre desde hace unas dos décadas. El trióxido de azufre gaseoso reacciona estequiométricamente, y en la práctica se requiere un exceso mínimo para asegurar una sulfonación cuantitativa de los alquil-bencenos, alfa-olefinas, alcoholes y ésteres grasos. El trióxido de azufre permite por lo tanto producir surfactantes con pocas sales inorgánicas y con muy alto porcentaje de materia activa.

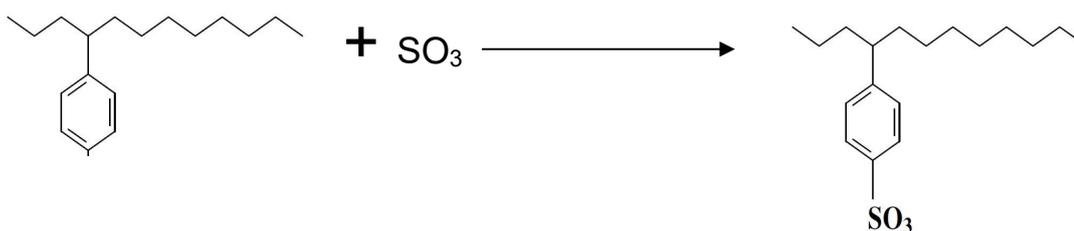


Figura 9. Reacción de Sulfonación

2.2.14 NEUTRALIZACIÓN DEL ÁCIDO FENIL SULFÓNICO LINEAL

Se usa en general el hidróxido de sodio en solución acuosa, lo cual hidroliza los anhídridos. Se utiliza también a veces el carbonato de sodio, el hidróxido de amonio o una etanolamina. La pasta de sulfonatos puede usarse como tal en formulaciones líquidas, o transformarse en polvo en secadores de atomización. Los alquil benceno sulfonatos son sustancias muy solubles en agua en el rango de cadena C10-15. El máximo poder detergente y espumante corresponde a C12-C13 a temperatura ambiente y C14 a 60 °C.

Las mezclas tienden a producir mejores detergentes, pero es más difícil producir polvos, especialmente por la higroscopicidad de los sulfonatos de alto peso molecular. Los alquil-benceno sulfonatos en C9-11 se usan como humectantes, los C12-14 como detergentes y espumantes, los C15-18 como agentes tensoactivos y emulsionantes por ejemplo de polimerización, formulaciones pesticidas, etc. Los ABS (sulfonato ramificado) son mejores emulsionantes y espumantes que los LAS (sulfonato lineales), mientras que las propiedades detergentes son esencialmente idénticas.

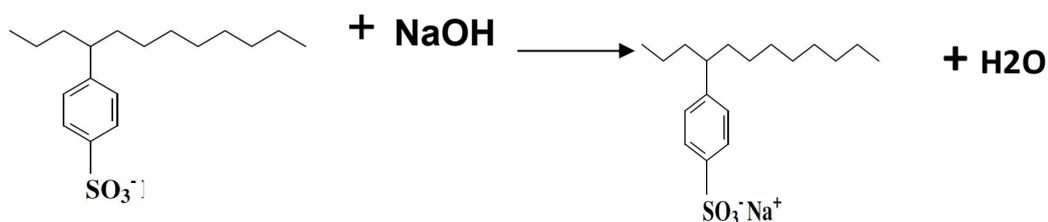


Figura 10. Reacción de Neutralización de la LABSA con NaOH

2.2.15 TENSIÓN SUPERFICIAL

Una molécula en el interior de un líquido está sometida a la acción de fuerzas atractivas de cohesión (fuerzas 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 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. Por lo que las moléculas de la superficie tienen más energía que las moléculas interiores y por ello se dirigen al seno del líquido; por tal razón, la superficie tiende a contraerse o reducirse formando una tensión en la superficie. De aquí que sea necesario consumir cierto trabajo para mover las moléculas hacia la superficie venciendo la resistencia de éstas fuerzas.

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. Debido a estas fuerzas la superficie procura ocupar el área más pequeña posible; en el caso de una gota libre tiende a tomar la forma esférica.

2.2.16 TENSIÓN INTERFACIAL

Cuando se ponen en contacto dos líquidos inmiscibles el sistema considerado 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. Además, se tendrán también interacciones del 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.

2.2.17 FENÓMENOS FUNDAMENTALES

Una de las propiedades más importantes de los surfactantes es que producen en general una reducción de la tensión superficial o interfacial; y su tendencia a asociarse para formar estructuras organizadas junto con la variación de la tensión superficial en función de la concentración del surfactante en la solución acuosa. A partir del valor que corresponde al agua pura (72 dinas/cm), se observa una disminución de la tensión superficial en función de la concentración del surfactante; en esta primera zona (I), la gran mayoría de las moléculas de surfactante se adsorben a la superficie agua – aire, y la concentración superficial crece rápidamente.

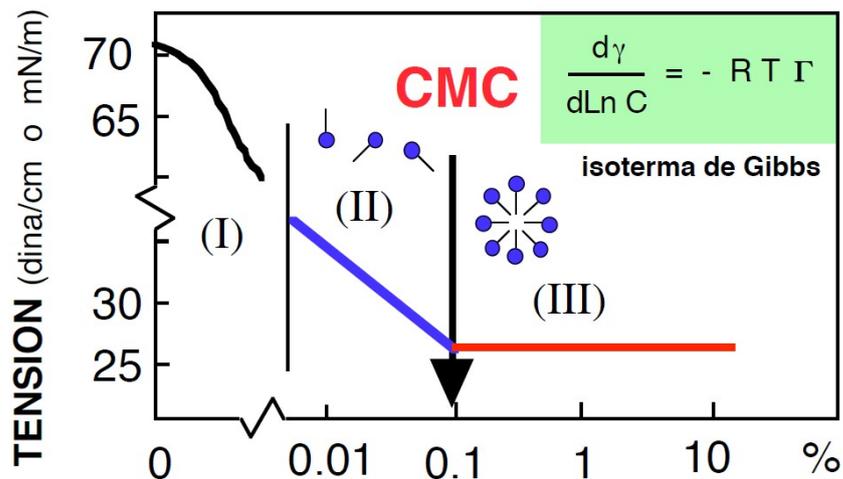


Figura 11. Curva Tensión Vs. Concentración de Surfactante

A partir de un cierto valor, la superficie está ocupada por una capa monomolecular de surfactante, y la tensión interfacial 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 tanto saturada y las moléculas de surfactante que se

añaden deben solubilizarse en la fase acuosa, lo que es poco favorable desde el punto de vista energético, por la presencia del grupo no polar.

A una cierta concentración, la fase acuosa se satura en moléculas individuales de surfactante, y se observa el cambio a la tercera zona (III), en la cual la tensión superficial permanece constante. En esta región, cualquier molécula complementaria de surfactante se encuentra encima de su límite de saturación en fase acuosa y su solubilización ocurre en agregados del tipo coloidal llamados micelas. Esta concentración es llamada concentración micelar crítica (CMC).

2.2.18 EFECTO DE LOS ALCOHOLES

Por razones prácticas, los surfactantes se usan a menudo junto con un alcohol, sea por el papel físico de éste o bien por su influencia físico-química. Todos los alcoholes tienden a reducir la CMC. Sin embargo, su influencia depende por una parte del tipo de alcohol (peso molecular y ramificación) y por otra parte, de su concentración; es decir, que depende de sus características como co-surfactante. Este fenómeno se explica por la formación de micelas mixtas surfactante-alcohol, en las cuales la inserción de las moléculas de alcohol permite reducir las fuerzas repulsivas entre los grupos hidrofílicos cargados de las moléculas vecinas de surfactante, lo que resulta en un descenso de la energía de formación de micelas, y por lo tanto una reducción de la CMC.

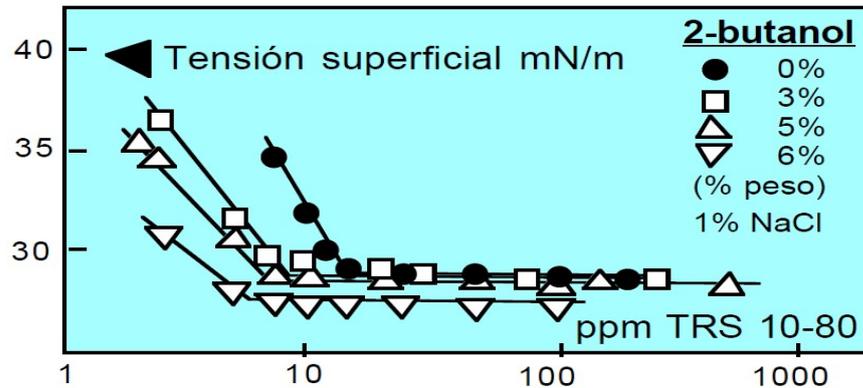


Figura 12. Efecto del 2-butanol como co-surfactante

2.2.19 FORMULACIÓN DE SISTEMAS SURFACTANTE / AGUA / ACEITE.

En función de su formulación, los sistemas surfactante - agua - aceite presentan, al equilibrio, una, dos o tres fases donde una contiene la casi totalidad del surfactante. Esta fase es una solución micelar (a baja concentración de surfactante), o una microemulsión cuando ciertas condiciones fisicoquímicas se satisfacen. La agitación de un sistema tal, conduce a una macroemulsión en la cual la fase dispersa puede ser acuosa (emulsión O/W) u oleosa (emulsión W/O).

En ciertas condiciones de formulación y composición o adoptado ciertos protocolos de fabricación particulares, se pueden preparar emulsiones múltiples O/W/O (W/O/W) constituidas por gotas de aceite (o de agua) dispersas dentro de gotas de agua (o de aceite) más gruesas, donde ellas mismas están dispersas dentro de una fase continua oleosa (o acuosa). Dentro del estado actual de conocimientos, aparece que el tipo (W/O, O/W, O/W/O ó W/O/W) y las propiedades (estabilidad, reología, diámetro de gotas) de las macroemulsiones están directamente ligadas al comportamiento de fase de los sistemas al equilibrio, y como consecuencia, de la naturaleza de la microemulsión correspondiente.

2.2.20 VARIABLES DE COMPOSICIÓN Y VARIABLES DE FORMULACIÓN FÍSICOQUÍMICAS.

La formulación de microemulsiones trae consigo la selección de valores de dos tipos de variables: las de composición y las variables de formulación fisicoquímicas. Se llaman variables de composición las proporciones relativas de los constituyentes principales de un sistema: el surfactante, el agua y el aceite. Cuando éstos son puros, las propiedades de la mezcla pueden ser representados dentro de un diagrama ternario agua / aceite / surfactante interpretado en función de dos variables independientes que son a menudo la relación volumétrica agua / aceite y la concentración del surfactante.

En la práctica, hay muchas más variables de composición independientes. Para estudiar tales sistemas, los constituyentes se agrupan generalmente en tres pseudo – componentes (compuestos polares [agua], apolares [aceite] y anfífilos [surfactantes y co-surfactantes]) suponiendo que se comportan de manera análoga a constituyentes puros equivalentes.

Las variables de formulación fisicoquímicas son variables intensivas, es decir, que no dependen de la cantidad e incluyen los otros parámetros, físicos (temperatura, presión) o químicos (naturaleza de los constituyentes principales y aditivos) susceptibles de influir sobre el sistema. Estos constituyen al menos tres compuestos: la fase acuosa, la fase oleosa y el (los) surfactante (s). El surfactante es por lo menos, definido por la naturaleza química de su grupo hidrofílico y la longitud de su cadena lipofílica. En lo que concierne a la fase acuosa, ella contiene generalmente uno o más electrolitos donde el tipo y la concentración deben ser precisados.

En cuanto a la fase oleosa, es frecuentemente el compuesto más difícil de definir en el plano químico, puesto que se debe indicar la longitud del esqueleto carbonado, la presencia eventual de grupos funcionales y la

isomería de posición. Al final, muchas microemulsiones contienen otra familia de aditivos, los co-surfactantes (alcoholes y otros anfífilo de cadena corta, típicamente de C3 a C6) que se reparten de manera compleja entre la fase acuosa, la fase oleosa y la zona interfacial. Además de su capacidad de modificar el balance de afinidades moleculares en la interfase, los co-surfactantes tienen por función evitar la formación de geles insertándose entre los surfactantes susceptibles a formar cristales líquidos.

2.2.21 DIFERENCIA HIDROFÍLICA-LIPOFÍLICA (HLD)

Se llama diferencia hidrofílica - lipofílica a una expresión que traduce la desviación de la formulación óptima, se expresa como una suma algebraica de las diferentes contribuciones de las variables, donde los términos que aumenten el valor del HLD incrementan la afinidad del surfactante por el aceite o disminuyen su afinidad por el agua y recíprocamente. El HLD es un número sin dimensión que, en el caso simplificado, donde la fase acuosa es una solución de cloruro de sodio y el aceite es un n-alcano, se expresa de acuerdo a la relación según sea el surfactante aniónico o no iónico (etoxilado) respectivamente.

En ellas, (S) es el porcentaje másico de NaCl dentro de la fase acuosa o lo que es lo mismo, el porcentaje de salinidad del agua; (ACN) el número de átomos de carbono de la molécula de n-alcano, que caracteriza la fase aceite; (σ) es el parámetro característico para surfactantes aniónicos o catiónicos, el cual crece linealmente con el largo de la cadena lipofílica; α es el parámetro característico del grupo lipofílico del surfactante no iónico, (EON) es el número promedio de grupos óxido de etileno por molécula de surfactante no iónico polietoxilado; ΔT la diferencia de temperatura respecto

a la temperatura de referencia (25°C); (κ , b, aT y cT) son constantes que dependen del tipo de sistema, particularmente de la cabeza del surfactante (κ) y la naturaleza del electrolito (b, aT y cT); y f(A) y $\phi(a)$ son funciones del tipo de alcohol y su concentración. Cuando el HLD se iguala a cero (0) se obtiene la formulación óptima, se ha denominado de esta forma porque corresponde al mejor recobro en la recuperación de petróleo por métodos químicos.

En efecto esta formulación corresponde al mínimo de tensión interfacial, a menudo ultrabaja, que buscaban los petroleros en los años 1970. Un HLD nulo indica que el surfactante presenta igual afinidad por el agua y por el aceite, lo que significa que se genera un sistema trifásico con iguales cantidades de agua y aceite disuelto en la microemulsión, si la concentración de surfactante y la relación agua - aceite son las apropiadas. Si el HLD es negativo (respectivamente positivo) entonces tiene lugar un comportamiento de fase tipo I ó tipo II. De esta forma un sistema que no pertenece a la formulación óptima puede ser llevado a dicho valor efectuando cambios en cualquiera de las variables que aparece en las ecuaciones en la magnitud y dirección adecuada.

$$HLD = \sigma + \ln(S) - K.ACN + t\Delta T + \alpha A \quad \text{Ec.4}$$

Donde:

ACN: Número de átomos de carbono de la molécula de n-alcano

S: Salinidad del agua en porcentaje másico de NaCl dentro de la fase acuosa

ΔT : Diferencia de temperatura respecto a la temperatura de referencia (25°C)

A: Porcentaje ponderado de alcohol eventualmente añadido

σ , K Parámetros característicos del surfactante

a: Constante característica del alcohol y del tipo de surfactante

2.2.22 PRUEBAS DE DESPLAZAMIENTO EN NÚCLEOS DE ARENA.

Las pruebas de desplazamiento en núcleos de arena consisten en tomar un medio poroso con una longitud y área transversal determinada y geoméricamente específica y someterlo a una presión de confinamiento y temperatura, simulando las condiciones de un yacimiento en el subsuelo. Posterior a esto son inyectado ciertos fluidos al cual se les denominan fluidos desplazado, con la finalidad de saturar el medio poroso que en campo sería los fluidos encontrados en el yacimiento, luego se le inyecta el fluido desplazante para crear un efecto de barrido.

Estas pruebas de desplazamiento simulan en laboratorio la inyección de fluidos a los yacimientos con la finalidad de realizar un intercambio de masa entre el fluido desplazado y el fluido desplazante de menor valor agregado. Al realizar dicha inyección se obtienen datos dinámicos del comportamiento del yacimiento y la geometría de las arenas recipientes de los fluidos. Básicamente estas pruebas consisten en inyectar el fluido desplazante a flujo constante a través de una de las caras del núcleo previa saturación con los fluidos a recuperar, registrando como función del tiempo transcurrido el volumen acumulado del fluido inyectado y el producido y el diferencial de presión entre las dos caras del núcleo.

Entre los equipos necesarios para las pruebas de desplazamientos se requieren:

2.2.22.1 Celda porta núcleos: Consiste de un tubo de acero, con cabezales en los extremos que permite el paso de los fluidos en estudio, dentro del mismo se adecua el núcleo de arena con una manga termoencogible portadora de la arena no consolidada y una manga de vitón que permite el confinamiento y protege el núcleo como tal. Dichas mangas deben ser resistentes a las temperaturas y presiones de trabajo.

2.2.22.2 Horno: Un espacio cerrado donde se puede controlar y mantener la temperatura de la prueba en condiciones constantes, en este equipo va el portanúcleos fijo con las tuberías de inyección y producción.

2.2.22.3 Sistema de registro de presión: Consiste en un grupo de transductores de presión inteligentes con placas calibradas y válvulas de tres vías, este arreglo tiene como función determinar el diferencial de presión entre las dos caras del núcleo.

2.2.22.4 Sistema de desplazamiento de fluidos: Este sistema está compuesto de una bomba de inyección y cilindros de pistón libre. Los cilindros de pistón libre tienen dos cámaras separadas por un pistón que evita el contacto directo entre los fluidos, permitiendo solo la transmisión de presión de uno a otro. Se puede trabajar a presión constante o tasa constante dependiendo del requerimiento.

2.2.22.5 Sistema de contrapresión: Tiene como objetivo mantener una presión deseada, simulando la presión de yacimiento y consiste en una válvula de alivio calibrada a una presión específica. Su funcionamiento se basa en accionar un diafragma y una cámara en la que por un lado se encuentra la presión de producción y por otro lado la contrapresión.

CAPITULO III

MARCO METODOLÓGICO

3.1 METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN

En este capítulo se describe la metodología utilizada, la cual comprende el tipo de investigación, diseño y procedimiento de recolección y procesamiento de datos mediante las técnicas e instrumentos utilizados, todo con la finalidad de cumplir los objetivos propuestos y los procedimientos seguidos.

3.2 TIPO DE INVESTIGACIÓN

El tipo de investigación se refiere a la clase de estudio que se realizó. Orienta sobre la finalidad general del estudio y sobre la manera de recoger la información o los datos necesarios, esta investigación es del tipo proyectiva, ya que es definida según Hurtado, J (2008) como: “La elaboración de una propuesta, un plan, un programa o un modelo, como solución a un problema o necesidad de tipo práctico”.

3.3 DISEÑO DE LA INVESTIGACIÓN

Ballestrini, M (2006), define el diseño de investigación como un plan global que integra de modo coherente las técnicas de análisis previstas y los objetivos. El diseño alude a las decisiones que se toman en cuanto al proceso de recolección de datos, que permite al investigador la validación interna del trabajo realizado.

El estudio propuesto es de tipo experimental, que consiste en someter a un objeto o grupo de muestras a determinadas condiciones o estímulos, denominadas variables independientes, esto se realiza con la finalidad de observar los efectos que tienen en otras variables conocidas como dependientes (Arias, 2006).

3.3.1 Caracterización del Crudo.

3.3.1.1 Gravedad API: El método utilizado para la determinación de la gravedad API fue el establecido por la norma FONDONORMA 883-07. Se colocó el crudo a estudiar en un cilindro graduado de 500 ml, luego se procedió a sumergir un hidrómetro lentamente en el líquido y dejarlo flotar libremente mientras se mide la temperatura con un termómetro. Al lograr la estabilidad térmica, se observó la intersección con la escala graduada del hidrómetro; debido a que la escala está en gravedad específica y el resultado debe reportarse a 15,6°C, se procedió a corregir el resultado con las tablas 23B del “Manual de corrección de volumen” de la API.



Figura 13. Hidrómetros API

3.3.1.2 Sal en Crudo (Método Electrométrico): Se siguió el procedimiento correspondiente a la norma ASTM D 3230. Este método cubre la determinación de sales en crudo y está basado en la conductividad de una solución de crudo en un solvente polar cuando es sometido a una corriente eléctrica. El contenido de sal es obtenido por referencia de una curva de calibración de corriente eléctrica versus cantidad de sal en soluciones patrones.



Figura 14. Equipo para Determinación de Sal en Crudo

3.3.1.3 Número de Acidez Total (T.A.N): Para este análisis se siguió la norma ASTM D 664-11A, la cual consiste en disolver la muestra en un solvente de titulación y titulada potenciométricamente con hidróxido de potasio alcohólico utilizando un electrodo combinado.

Este método de ensayo expresa la cantidad de acidez como miligramos de hidróxido de potasio por gramo de muestra que es requerido para titular una muestra en una mezcla de tolueno – 2-propanol con una pequeña cantidad de agua añadida desde su lectura de medición inicial en milivoltio a una lectura de medición en milivoltio que corresponda con una

solución buffer básica acuosa fresca o con un punto de inflexión bien definido, tal y como se especifica en el método de ensayo.



Figura 15. Equipo para Medición de T.A.N

3.3.1.4 Determinación de la Viscosidad Cinemática: Para obtener el valor de la viscosidad se siguió la norma ASTM D-445. Este método especifica un procedimiento para la determinación de la viscosidad cinemática, de productos líquidos de petróleo transparente y opaco. Se cuantificó la viscosidad de los alquilbencenos utilizando viscosímetros de vidrio Ostwald calibrados de tipo capilar, y midiendo el tiempo necesario para que un volumen fijo de muestra fluya por gravedad bajo condiciones reproducibles de operación y temperatura controlada.



Figura 16. Viscosímetro Capilar y Baño para Determinación de Viscosidad

3.3.1.5 Análisis S.A.R.A: Este consiste en un método de separación donde se hacen precipitar los asfaltenos diluyendo una masa de crudo a una relación crudo/n-hexano 1:30 agitando, dejando reposar y filtrando.

Los sólidos representan los asfaltenos y parte de las resinas. Y el sobrenadante está constituido por los maltenos, el cual se separa en fracciones mediante cromatografía líquida, usando sílica gel activada en un tubo de vidrio como columna, y colocando 0,5 g de maltenos se vierte 20 mL de n-hexano para extraer los saturados, luego una mezcla de n-hexano-tolueno 50:50 para no ocasionar cambios bruscos de polaridad en la columna, luego se agrega 15 mL de tolueno y con la ayuda de una lámpara UV se ve la transición de saturados a aromáticos, después de extraer los aromáticos se inyecta una mezcla 50:50 de tolueno-metanol y luego metanol puro hasta extraer las resinas. Una vez obtenida las fracciones se rotoevaporaron y se obtienen por separado las distintas fracciones.

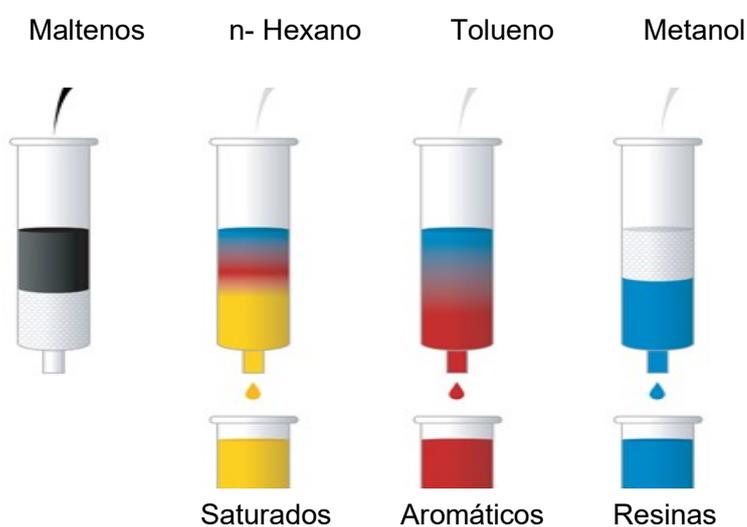


Figura 17. Cromatografía Líquida para Análisis S.A.R.A

3.3.1.6 Tensión Interfacial: Este método corresponde a la norma FONDONORMA 1180-11, la cual tiene como principio un anillo suspendido horizontalmente, en forma perfectamente paralela con la superficie o interfase. El anillo tiene un radio R , y está hecho con un alambre de una aleación de iridio platino de radio r , resultando en un perímetro total de $L = 4\pi R$. Nótese que este perímetro es una aproximación, ya que no toma en cuenta la posición exacta de la línea de contacto trifásico respecto al anillo.

Para medir la tensión superficial, se procedió a sumergir el anillo y luego se procede a levantarlo hasta el arranque. Primero se calibra el aparato con el anillo hundido en el líquido menos denso. Luego se limpia el anillo y se coloca en el líquido más denso (completamente hundido); a continuación, se vierta encima el líquido menos denso. Finalmente se extrae el anillo a la interfase entre los dos líquidos, tomando nota de la fuerza máxima.



Figura 18. Tensiómetro de Anillo Du Nouy

3.3.2 Caracterización de la Olefina.

3.3.2.1 Cromatografía de Gases por la Normas VENOCO (NVE-120): Este método de ensayo cubre la determinación de isómeros en Alquilbenceno Lineal, por cromatografía de gases. Es adecuado para controlar la producción de alquilbencenos lineales. Permite analizar desde muestras que tienen un alto contenido en benceno hasta muestras de alquilbencenos pesados, siempre que no contengan ácido.

El cromatógrafo utilizado fue el Agilent Technologies 6890 N Network GC System, con una columna HP-PONA de 50 metros de longitud, con un diámetro interno de 0,2 mm y un intervalo de límites de temperatura desde -60°C hasta 325°C. El rango de calentamiento de temperaturas del método consistió en una temperatura inicial de 140 °C y con una velocidad de 5 °C/min se llevó hasta alcanzar los 220°C, luego se aumentó la velocidad a 10 °C/min hasta 300°C como temperatura final. Se utilizó nitrógeno como gas de arrastre, con un flujo entre 1,4 y 1,6 mL/min.

La metodología consistió en inyectar una pequeña cantidad de muestra, mediante una microjeringa, en la cámara de vaporización del cromatógrafo. Una pequeña cantidad de la muestra penetra dentro de la columna capilar, recubierta por una pequeña película de fase estacionaria. Los componentes que eluyen de la columna pasan a través de un detector de ionización a la llama, y un amplificador convirtió la señal del detector en una señal adecuada para posteriormente ser registrada e integrada.

Las concentraciones de los componentes se obtienen suponiendo que el porcentaje en peso de cada componente es igual al

porcentaje en área reportado por el integrador y suponiendo que eluyen todos los componentes de la mezcla, bajo las condiciones usadas.



Figura 19. Cromatógrafo de Gases

3.3.3 Síntesis de Alquilbencenos Lineales.

La reacción de Friedel-Craft se realizó por medio de la siguiente metodología.

- a) Se colocaron 100,00 mL de ácido sulfúrico al 97 % p/p en un balón de reacción tres bocas de 500,00 mL.
- b) Se mezclaron 25,00 mL de olefinas con 125,00 mL de benceno.
- c) Se añadió lentamente la mezcla de hidrocarburo al balón de reacción, con máxima agitación mecánica a través de un motor de hélice.
- d) La agitación se mantuvo durante 25 minutos.

- e) El producto se transvasó a un embudo de separación y se dejó decantar.
- f) El ácido sulfúrico, se separó del alquilbenceno por medio del embudo de separación.
- g) Se neutralizó el exceso de ácido presente en la fase orgánica, con lavados de solución alcalina hidroalcohólica, luego solo con solución hidroalcohólica hasta que el agua de lavado presentara un pH entre 5 y 7.
- h) Para extraer el exceso de agua se añadió isopropanol para romper la emulsión.
- i) El benceno en exceso y la humedad remanente se destilaron al vacío.

3.3.4. Caracterización de los Alquilbencenos Lineales.

Una vez purificados los alquilbencenos lineales sintetizados, se caracterizaron de acuerdo a los parámetros de calidad comúnmente utilizados en PDVSA-VASSA, los cuales son:

3.3.4.1 Punto de Anilina: De acuerdo a la norma COVENIN 1090 este método indica el nivel de aromaticidad de un producto. Para muestras con punto de anilina menor a la temperatura ambiente donde hay cristalización en la mezcla de la muestra y la anilina, se realiza el punto de anilina mixto. Éste es la temperatura mínima de equilibrio de una mezcla de dos volúmenes de anilina, un volumen de muestra y un volumen de n-heptano en solución. Consistió en introducir en un tubo volúmenes específicos de anilina,

n-heptano y muestra, mezclando mecánicamente. La mezcla se calentó controladamente hasta que las dos fases fueron miscibles. Luego se enfrió la mezcla, controlando la temperatura. La temperatura a la cual se separaron las dos fases se registró como el punto de anilina mixto.



Figura 20. Montaje para Medición de Pto. De Anilina

3.3.4.2 Viscosidad a 40° C por el método de ASTM D-445.

3.3.4.3 Humedad de acuerdo a la ASTM E-1064: Método basado en la reacción Karl Fischer para determinación del agua, la reducción de yodo por dióxido de azufre en presencia de agua para formar trióxido de azufre y ácido Yodhídrico. Consiste en introducir cuidadosamente la aguja de una jeringa que contiene la muestra a través del septum del equipo, el cual se debe encontrar estabilizado y titularlo potenciométricamente. El titulador automático, está conformado por una unidad de control, envase de titulación, electrodo sensible de platino doble, ensamblaje generador y agitador magnético.

El instrumento genera yodo coulombimétricamente para que reaccione estequiométricamente con el agua presente en la muestra. Posteriormente, los coulombs de electricidad requeridos para generar el reactivo (yodo), fueron convertidos a microgramos de agua, los cuales son obtenidos directamente en la lectura digital. La reacción de titulación consiste en la reacción de reducción del yodo por dióxido de azufre en presencia de agua para formar trióxido de azufre y ácido yodhídrico.



Figura 21. Equipo para Medición de Humedad KF

3.3.4.4 Densidad a 20°C por medio de la ASTM D-4052: Consiste en introducir en un tubo de muestreo oscilante un pequeño volumen de muestra de líquido. El cambio en la frecuencia de oscilación causado por el cambio de la masa en el tubo fue utilizado junto con los datos de calibración para determinar la densidad.



Figura 22. Densímetro Digital

3.3.4.5 Cromatografía de Gases por medio de la Norma VENOCO (NVE-120).

3.3.4.6 Punto de Inflamación de acuerdo a la ASTM D-92: La metodología consistió en llenar una copa de prueba con aproximadamente 70,00 mL de la muestra a analizar. Se incrementó la temperatura de la muestra y a medida que se acercaba al punto de inflamación (se observan emisión de vapores) se pasa una llama de prueba frente a la copa y se reporta la temperatura más baja del líquido en la que se forme una llama en el borde del recipiente.



Figura 23. Equipo para Medición de Pto. De Inflamación

3.3.5 Sulfonación del Alquilbenceno Lineal.

El proceso de reacción de sulfonación se llevó a cabo por medio del contacto de trióxido de azufre con el alquilbenceno en un reactor vertical monotubular de película fina, éste posee un sistema de enfriamiento para eliminar el calor de reacción. La sulfonación se ejecutó en la planta piloto de sulfonación de PDVSA VASSA, el procedimiento seguido fue el siguiente:

- a) Alinear las válvulas de entrada y salida del agua de enfriamiento, trióxido de azufre y aire de proceso de la planta a planta piloto.
- b) Cargar el LAB C-14 en el tanque de alimentación.
- c) Abrir la válvula de salida y entrada de aire de vacío.
- d) Alinear la alimentación de hidrocarburo al reactor y la de entrada de trióxido de azufre y controlar ambos caudales.
- e) Esperar que estabilicen las condiciones del sistema
- f) Tomar muestra

3.3.6 Determinación de la Composición del Producto Sintetizado.

Al ácido fenilsulfónico obtenido se le determinó la composición de acuerdo a los parámetros siguientes:

3.3.6.1 Ingrediente Activo por la Norma VENOCO (NVE-560). Este método cubre la determinación de materia activa en ácidos alquilbenceno sulfónicos por la titulación directa con un reactivo catiónico estandarizado. La prueba de este método es una simple y conveniente medida para la determinación cuantitativa de material aniónico.

Una solución acuosa de un ácido alquilbenceno sulfónico, a la cual se le agregan pequeñas cantidades de una mezcla de indicadores (bromuro de dimidio y azul de disulfina), se agita con una solución acuosa de cloroformo. El complejo rosado que se forma por la reacción entre el detergente aniónico y el colorante catiónico, bromuro de dimidio, se extrae hacia el cloroformo. La solución de Hyamina es añadida con agitación vigorosa después de cada adición.

La primera reacción toma lugar entre la Hyamina y el exceso de detergente aniónico, durante esta etapa inicial el cambio de color en la capa de cloroformo rosada no es perceptible a simple vista. A medida que se alcanza el punto de equivalencia entre los materiales aniónicos y catiónicos, la porción de bromuro de dimidio del complejo activo aniónico-bromuro de dimidio (rosado) es gradualmente sustituido y transferido a la capa acuosa.

A medida que el exceso de Hyamina es agregado reacciona con el indicador aniónico, azul de disulfina, para formar un complejo azul soluble en cloroformo. Durante la transición al punto final la capa de cloroformo cambia de rosado a gris y de este a azul. El color gris es tomado como el punto final de la titulación.



Figura 24. Equipo para Determinación de Materia Activa

3.3.6.2 Valor ácido y Ácido Sulfúrico Libre aplicando la Norma (NVE-500): Una porción de la muestra que contiene un ácido orgánico (RSO_3H o ROSO_2H) y un ácido inorgánico (H_2SO_4) es neutralizada. El titulador potenciométrico realiza la neutralización en un medio no acuoso y detecta dos puntos de inflexión, los cuales corresponden a la neutralización de un ácido fuerte (el ácido orgánico más el primer protón del ácido sulfúrico), y un ácido débil (el segundo protón del ácido sulfúrico). El equipo utilizado es un titulador automático Metrohm “808 Titrino DMS” equipado con una bureta de titulación de 50mL, un electrodo de vidrio Metrohm, y un electrodo de referencia plata/cloruro de plata Metrohm, relleno con LiCl saturado en etanol.



Figura 25. Equipo para Medición de Valor Ácido y H_2SO_4 Libre

3.3.6.3 Materia no Sulfonable a través de la Norma (NVE-565): Este método de ensayo describe un procedimiento para obtener el contenido de material no sulfonable por determinación gravimétrica en ácido alquilbenceno sulfónico. Consiste en diluir una porción de la muestra en agua y alcohol, neutralizar la solución utilizando hidróxido de sodio y fenolftaleína como indicador.

Se añade éter de petróleo para realizar extracciones, se lava la extracción obtenida con una solución alcohólica hasta alcalinidad libre. Posteriormente se evaporar la muestra aplicando calor y con una corriente de nitrógeno, y determina el aceite libre gravimétricamente.



Figura 26. Montaje para Determinación Materia Insulfonable

3.3.6.4 Humedad Karl Fisher por la Norma (NVE-510): Método que describe un procedimiento para la determinación del agua en materia prima orgánica para plantas de sulfonación, ácido alquilbenceno sulfónico y agente activo aniónico de superficie alcalino. Este valor fue determinado utilizando un titulador automático Metrohm 841 Titrino DMS equipado con una bureta de titulación automática de 10mL, un electrodo doble platino y un dispositivo de agitación. El valor de la humedad se obtiene por medio de la reacción de Karl Fischer.



Figura 27. Equipo para Determinación de Humedad en Ácidos Sulfónicos

3.3.7 Neutralización del Ácido Sulfónico.

Se hizo el cálculo según el valor de acidez total, transformando los mgKOH/g a mgNaOH/g (ver apéndice 4). Se calculó la cantidad de NaOH necesaria para neutralizar los 500 g de sulfónico obtenidos y se procedió a realizar la neutralización mientras se agitaba mecánicamente. Se monitoreó la neutralización a través del Ph, una vez neutro se extrajo el aceite libre con lavados con éter de petróleo y el surfactante se puso en estufa por 4 días para secar. Cuando el surfactante se solidificó, se procedió a cuantificar la materia activa a través del método NVE 560.

3.3.8 Caracterización del Surfactante.

Se determinó la concentración micelar crítica (CMC), preparando soluciones a distintas concentraciones y midiendo la conductividad de las mismas, posterior se graficó el logaritmo de las concentraciones vs. conductividad, el punto de inflexión representa la situación donde cualquier molécula complementaria de surfactante se encuentra encima de su límite de

saturación en fase acuosa y su solubilización ocurre en agregados del tipo coloidal llamados micelas.

Se realizaron barridos de formulación referenciales con heptano, tomando tubos graduados, y añadiendo surfactante, agua, heptano, 2-butanol y variando la concentración de cloruro de sodio en el sistema, este procedimiento logra encontrar la formulación óptima y a través de la diferencia hidrofílica-lipofílica el parámetro σ característico del surfactante.

3.3.9 Barridos de Formulación con Crudo Problema.

- a) Se tomaron tubos graduados y se calcularon los volúmenes necesarios de surfactante, agua, cloruro de sodio, crudo y 2-butanol, (Ver apéndice 5) para tener una relación fase acuosa/crudo 1:1 un % de surfactante fijo de 1%, una cantidad de alcohol de 2%. El % de salinidad comprende el intervalo 1-12%.
- b) Se colocaron los tubos en un baño a temperatura constante por tres semanas de manera de lograr la estabilización de los sistemas. Una vez transcurrido el tiempo se observó cual era el tubo con igual cantidad de crudo que de agua y donde se forma el volumen trifásico.

3.3.10 Medición de Tensión Interfacial a través del Tensiómetro de Gota Giratoria.

Se colocó una gota de crudo dentro de un tubo capilar lleno del surfactante, cloruro de sodio y 2-butanol, se hizo girar el tubo sobre su eje de tal forma que la gravedad centrípeta excede considerablemente la gravedad

natural, se tiene 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.

El aparato consiste en un sistema de rotación ajustable, con estroboscopio sincronizado, y un sistema de observación o medición de longitud con telemicroscopio. Este método permite medir tensiones interfaciales ultrabajas, hasta 0,0001 dina/cm, es imprescindible que la fase más densa sea transparente.



Figura 28. Tensiómetro de Gota Giratoria

3.3.11 Cálculo del Número Capilar.

Se tomó el valor de tensión interfacial de agua contra crudo y se calculó el número capilar, (Ver apéndice 7) luego de obtener el sistema óptimo de tensión ultra baja se hizo el cálculo del número capilar después de la hipotética inyección de surfactante en el yacimiento, manteniendo el mismo valor de velocidad de flujo de inyección y de viscosidad del agua.

3.3.12 Cálculo de la Variación de la Tensión Interfacial Posterior a la Inyección de Álcali.

Se hizo el cálculo según el valor de acidez total del crudo, transformando los mgKOH/g a mgNaOH/g (ver apéndice 10). Se calculó la cantidad de NaOH necesaria para neutralizar los 100 g de crudo y se procedió a realizar la neutralización mientras se agitaba mecánicamente. Posterior se realizó nuevamente el análisis de acidez total y luego la medición de la tensión interfacial agua/crudo neutro.

3.3.13 Pruebas de Desplazamiento en Medio Poroso.

En estas pruebas se pretende complementar y verificar las condiciones de formulación óptima en un sistema dinámico, simulando las condiciones de un yacimiento y así estudiar el comportamiento del factor de recobro por la inyección de surfactante en el medio poroso. Se realizaron 3 pruebas de desplazamientos en núcleos de arena no consolidados. Para estudiar el comportamiento del sistema se procedió a caracterizar el medio poroso para luego establecer un plan de trabajo.

3.3.13.1 Fabricación del Medio Poroso.

Se utilizó un núcleo de arena no consolidada con una granulometría y escogimiento bueno, de composición principalmente de cuarzo con bajo porcentaje de arcillas. Para la fabricación del sistema se usó una celda, válvulas de aguja y tubing de acero. La celda está constituida de una carcasa, un tope fijo y un tope móvil.



Figura 29. Celda Porta Núcleo

Se procedió a la medición de volumen muerto en la celda, el cual está conformado por el volumen interno del tope fijo y el tope móvil y el volumen interno del tubing. Dichos volúmenes fueron determinados por gravimetría en seco los aditamentos y posteriores llenados con agua. (Ver apéndice 11). Con la ayuda de material termoencogible se constituyó el medio poroso con la arena no consolidada.



Figura 30. Núcleo de Arena

3.3.13.2 Datos del Núcleo Elaborado

Longitud= 9.2 cm

Diámetro= 3.7 cm

Área transversal= 10.75 cm²

Una vez fabricado el medio poroso y dispuesto dentro de la celda se determinó la porosidad efectiva usando nitrógeno y con la ayuda de la ley de Boyle en el siguiente arreglo:

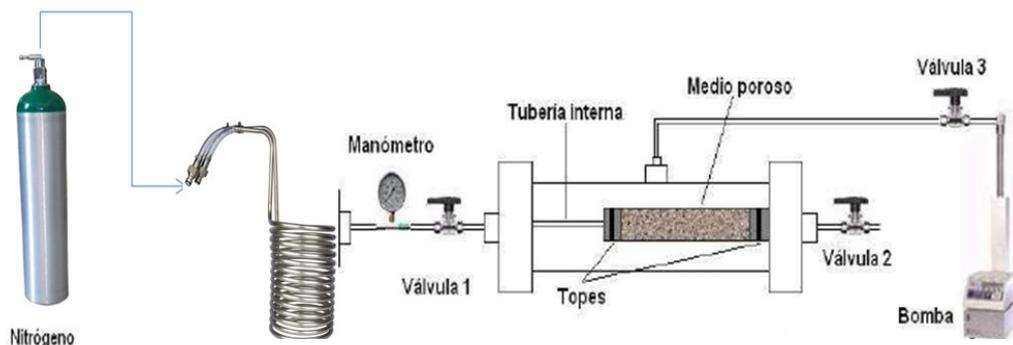


Figura 31. Arreglo para Determinación de Porosidad Efectiva

La determinación de la porosidad efectiva consiste en presurizar el lado carcasa de la celda a 1500 psig con la ayuda de la bomba, calcular el volumen interno del arreglo serpentín, manómetro y válvula de descarga, presurizar con nitrógeno a una presión determinada, con esto tenemos las presiones iniciales y el volumen inicial. Luego se abre la válvula 1 que da acceso al nitrógeno dentro del medio poroso, en el manómetro medimos la presión final y con la ley de Boyle calculamos el volumen final. (Ver Apéndice 12)

Una vez obtenido el volumen poroso podemos obtener la porosidad efectiva del núcleo. (Ver Apéndice 13)

3.3.13.3 Calibración de Transductores de Presión.

Se eligieron 3 placas para la calibración de los transductores de presión:

Tabla 1. Placas Transductores

Transductor	N de Placa	Rango de presión(PSI)
1	40	0-12.5
2	42	0-20
3	48	0-80

La calibración consta de ajustar manualmente el set point del zero y el spin a una presión determinada con la ayuda de la bomba.



Figura 32. Transductores de Presión

Tabla 2. Calibración Transductor 1

ΔP	%T1	ΔP	%T1	ΔP	%T1
0	0	0	0	0	0
2	27.8	2	27.8	2	27.8
4	54.4	4	54.4	4	54.4
6	78.4	6	78.4	6	78.4
8	100	8	100	8	100

Tabla 3. Calibración Transductor 2

ΔP	%T1	ΔP	%T1	ΔP	%T1
0	0	0	0	0	0
5	20,4	5	19,8	5	19,8
10	41	10	39,8	10	39,7
15	61,4	15	59,5	15	59,5
20	82,1	20	79,6	20	79,5
25	100	25	100	25	100

Tabla 4. Calibración Transductor 3

ΔP	%T1	ΔP	%T1	ΔP	%T1
0	0	0	0	0	0
10	20,2	10	19,7	10	19,8
20	40	20	39,6	20	40,5
30	61	30	60,8	30	59,7
40	79,5	40	79,5	40	79,4
50	99,8	50	99,7	50	100

3.3.13.4 Inyección de Agua para Determinación de la Permeabilidad Absoluta.

Para la determinación de la permeabilidad absoluta de la roca se introdujo la celda en el horno y se conectó al sistema de la bomba de jeringa una vez realizada una prueba de presión al arreglo. Se somete a 50 grados C, se inyectó agua destilada a una tasa de 0.5 cc/min por 24 horas para asegurar que las arcillas que se encontraban en el sistema migren y se asienten y así no interfieran posteriormente en las demás pruebas.

Una vez estable el sistema se calculó la permeabilidad absoluta a través de la ley de Darcy. (Ver Apéndice 13)

$$K = \frac{\mu \cdot L \cdot Q}{A \cdot \Delta P} \qquad \text{Ec. 5}$$

Donde:

μ = Viscosidad del agua @ 50 grados Celsius (cP)

L= Longitud del núcleo (cm)

Q= Caudal (cc/min)

A= Área transversal del núcleo (cm²)

ΔP = Diferencia de presión entre las dos caras del núcleo(atm)

3.3.13.5 Inyección de Petróleo para Cálculo de la Saturación de Agua Irreducible Swi y POES

Se lavaron ambas caras del núcleo con petróleo y comenzó la inyección del fluido a través del medio poroso con las siguientes condiciones:

Tabla 5. Condiciones de Inyección de Crudo

Q cc/min	%T1	P bomba
0,017	26,8	550

Se mantuvo el caudal de petróleo hasta asegurarse la ausencia de agua a la salida del sistema y se recolectaron los fluidos de extracción del medio poroso.

3.3.13.6 Inyección de surfactante en el medio poroso para determinación del factor de recobro.

Se preparó una solución con la composición de la condición óptima en el sistema de formulación estático comenzando el bombeo de 0.017 cc/min a través del medio poroso. El sistema se mantuvo a 500 psi aproximadamente. El bombeo se detuvo a las 150 h, cuando se observó que solo se producía solución de surfactante libre de petróleo.

3.3.14 Prueba de desplazamiento con surfactante previa saturación de agua de formación sintética.

Se hizo pasar agua destilada a través del medio poroso a razón de 0.5 cc/min. Hasta desplazar 2 volúmenes porosos. Luego se inyectó agua de formación sintética por 24 h con la siguiente composición:

Tabla 6. Composición de Agua de Formación Sintética

Sales	Concentración ppm
HCO ₃ ⁻	850
Cl ⁻	12400
SO ₄ ⁼	10
Ca ⁺²	354
Mg ⁺²	146
Na ⁺¹	720

Luego de las 24 horas se hizo pasar petróleo a razón de 0.017 cc/min hasta lograr una saturación de agua cerca de la inicial.

3.3.14.1 Prueba de Desplazamiento con Surfactante en Núcleo Saturado con Agua de Formación.

Se inyectó el paquete de formulación óptima surfactante-sal-alcohol-agua a un caudal de 1 cc/h a las mismas condiciones de temperatura y presión. El bombeo se detuvo cuando se observó que solo se producía solución de surfactante libre de petróleo.

3.3.15 Prueba de Desplazamiento de Crudo con Inyección de Agua.

Se inyectó agua de formación sintética por 24 h, luego petróleo a razón de 0.017 cc/min hasta lograr una saturación de agua cerca de la inicial. Posterior a esto se comenzó a desplazar el petróleo a razón de 1 cc/ hora con agua destilada hasta que se obtuvo solo producción de agua.

CAPITULO IV

Discusión de Resultados

Con el fin de Sintetizar y caracterizar un surfactante aniónico del tipo alquilbenceno lineal a partir de olefina de cadena de carbono C14 y evaluar su comportamiento en la recuperación mejorada de petróleo a través del método de inyección de surfactantes en el yacimiento se comenzó con la caracterización de un crudo problema suministrado por la empresa , el cual fue usado para realizar los barridos de formulación y obtener disminución de la tensión interfacial permitiendo un aumento de recuperación de crudo en el yacimiento.

4.1. Determinación de la Gravedad API por el Método del Hidrómetro.

Bajo la metodología de la norma FONDONORMA 883-07. Se obtuvo el siguiente resultado.

G.E @ 15.6 °C= 0.9496

Utilizando la ecuación que relaciona la gravedad específica con la gravedad API (Ver apéndice 1) tenemos:

$$\text{°API} = 17.5$$

Valor que corresponde a un petróleo pesado según la clasificación de la API (American Petroleum Institute)

4.2 Determinación de Sal en Crudo.

De acuerdo a la norma ASTM D 3230 el resultado del contenido de sales en el crudo es de:

88 lb/1000 bbl

Este resultado es equivalente a 250.9 mg/lit, lo que indica que es un crudo salado y para la venta requiera un proceso de desalación, pero para esta investigación es un valor referencial para conocer cuánto es realmente la salinidad para la formulación óptima.

4.3 Determinación del Número Total de Acidez del Crudo (T.A.N).

Siguiendo la norma ASTM 664-11A, una vez corrido el método de manera automática la titulación potenciométrica arrojó los siguientes resultados:

Tabla 7. Resultados Número de Acidez Total (T.A.N)

Volumen titulado	6.4522 mL
Punto de inflexión	-193.6 mV
Número de acidez total	2.82 mg KOH/g muestra.

Según Troncoso (2006) de YPF, los crudos con T.A.N mayor a 0,5 mgKOH/g muestra son considerados crudos ácidos. Esta acidez puede ser atribuida al contenido de ácidos nafténicos, que son ácidos orgánicos encontrados de manera natural en los crudos o por los ácidos inorgánicos como el sulfuro de hidrógeno.

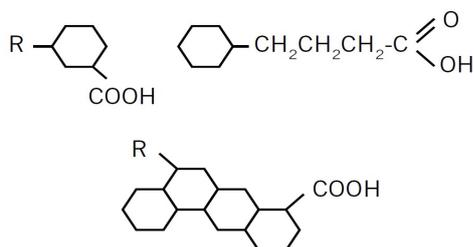


Figura 33. Moléculas de Ácidos Nafténicos

4.4 Determinación de la Viscosidad del Crudo a 50 °C.

La viscosidad a 50° C se determinó siguiendo el procedimiento del método de ASTM D-445, a través del cual se obtuvo el siguiente resultado:

Tabla 8. Resultados de la Viscosidad Cinemática del Crudo

Variable	Resultado
Constante de calibración del Viscosímetro	1.046 (mm ² /s)/s
Tiempo de flujo	226.46 seg

Calculando la viscosidad cinemática se obtuvo (Ver apéndice 2):

$$V = 236,9 \text{ cSt @ } 50^\circ$$

Debido a que el tiempo de flujo fue mayor a 200 seg se tomó el método como válido para el viscosímetro elegido. El valor de viscosidad es un dato bastante útil, ya que a través de éste puede ser calculada la razón de

movilidad en caso de realizar alguna variación en la estrategia de producción en el yacimiento a través de una inyección de polímeros.

4.5 Análisis SARA en el Crudo Problema (Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos)

Los resultados del análisis SARA se pueden observar en la siguiente tabla.

Tabla 9. Resultados del Análisis S.A.R.A en el Crudo

Fracción	%
Saturados	3.779
Aromáticos	62.426
Resinas	5.956
Asfaltenos	27.839

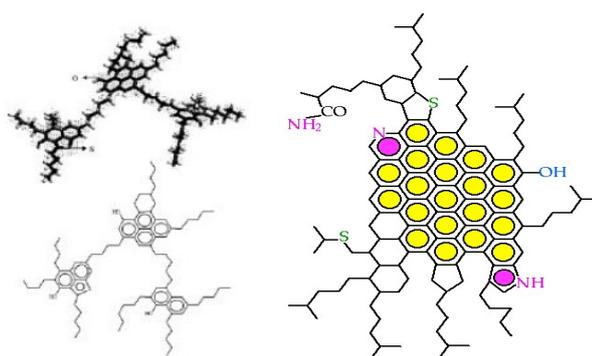


Figura 34. Molécula de Resina y Asfalteno

Se observó el alto porcentaje de aromáticos en el crudo lo que infiere en un bajo número de carbono equivalente (EACN) debido a la aromaticidad del mismo, el ACN para el benceno puro es de cero, por ello generalmente los crudos pesados poseen bajo este parámetro.

4.6 Determinación de la Tensión Interfacial del Agua Contra el Crudo.

La preparación del tensiómetro de anillo de Du Nouy y la determinación de la tensión interfacial entre el agua y el crudo se llevó a cabo bajo la norma FONDONORMA-1180-11. El cálculo de esta variable se puede observar en el apéndice 3:

$$\text{Tensión Interfacial, } \frac{\text{dinas}}{\text{cm}} = 22.35 \frac{\text{dinas}}{\text{cm}}$$

Se observó una baja tensión interfacial agua-crudo por el alto porcentaje de asfaltenos, cabe destacar que pueden ser engañoso los valores de la tensión interfacial de crudos pesados contra agua, debido a que para n-alcanos de cadena media la tensión puede ser de unos 50-60 dinas/cm y para crudos pesados alrededor de 20 dinas/cm y es justo por la presencia de estos surfactantes naturales.

4.7 Caracterización de la Olefina C-14.

Se utilizó una alfa olefina lineal facilitada por Shell (Neodene 14), por lo que se comprobó el porcentaje de C-14 en la olefina a través de una cromatografía de gases bajo la norma VENOCO NVE-120. Después de

correr la muestra en el cromatógrafo se obtuvieron los siguientes porcentajes:

Tabla 10. Resultados de la Cromatografía de Gases para la Olefina C-14

Olefina	% de Área
C12 y más bajos	2.54
C14	96.89
C-16 y mayores	0.57

Estos resultados comprueban la pureza de la olefina C-14 en un 96.89%, asegurando que una vez alquilada junto con el benceno en presencia de ácido sulfúrico, se produzca alquilbenceno lineal con longitud de cola de 14 átomos de carbono, correspondiendo a la molécula que se quiso sintetizar y evaluar en esta investigación.

4.8 Síntesis de Alquilbencenos Lineales.

Para la obtención del alquilbenceno lineal C-14 se tomaron referencias encontradas por Coronado, K. (2010) para encontrar las condiciones de reacción, las cuales fueron las siguientes:

Tabla 11. Condiciones para la Reacción de Alquilación

Variable	Valor
Relación Benceno/Olefina	5:1
Relación H ₂ SO ₄ /Olefina	4:1
Temperatura de reacción	55°C
Tiempo de reacción	25 min

Se colocó en agitación a 800 RPM aproximadamente el ácido sulfúrico al 97% de pureza y se agregó lentamente la mezcla benceno/olefina. Se debe monitorear la temperatura ya que el calor de reacción hace que ésta aumente rápidamente, se debe tener un baño con hielo preparado para eliminar el calor de reacción al llegar a los 55°C.

El cambio de coloración a medida que se agregaba la mezcla de hidrocarburo al ácido indica que la reacción está en proceso y el ácido sulfúrico se está oxidando. Al transcurrir 25 min se decantó para separar el ácido de la fase oleíca, luego se eliminó el ácido en exceso y se preparó una solución de hidróxido de sodio al 10% y alcohol isopropílico al 30% en relación 50:50 con unas gotas de fenolftaleína, al agregar la solución hidroalcohólica se observó un cambio de color de ambar a amarillo muy pálido, lo que indicaba la neutralización del ácido remanente.



Figura 35. Progreso Reacción de Alquilación

Posterior se hicieron lavados con solución de isopropanol hasta que el agua de lavado tuviese un $\text{Ph} = 5-7$, valor correspondiente a la solución de lavado asegurando con esto que no exista presencia de hidróxido de sodio.

4.9 Purificación del Alquilbenceno Lineal.

Luego de haber neutralizado el producto de alquilación se procedió a destilar el remanente de benceno y humedad bajo las siguientes condiciones:

Tabla 12. Condiciones para la Destilación del Producto de Alquilación

Condiciones de Destilación	Valor
T.Fondo	70 °C
T.Tope	50 °C
Presión de vacío	17 InHg

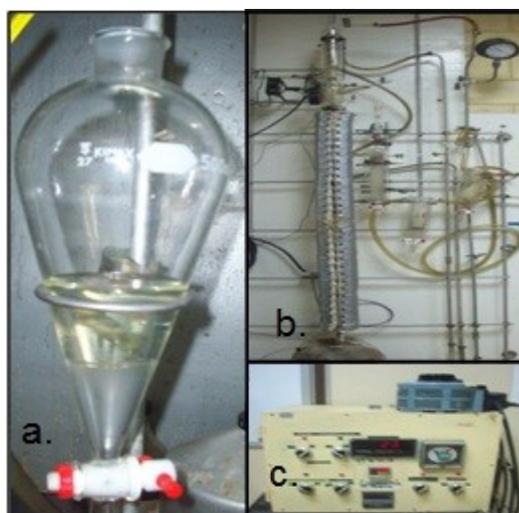


Figura 36. Embudo de separación y Torre de Destilación al Vacío

Se destiló al vacío para evitar el craqueo térmico en lo posible, una vez culminada la destilación se procedió a realizar un análisis de humedad bajo la norma ASTM E-1064 Método estándar para determinar agua en líquidos orgánicos por titulación Karl Fischer coulombimétrico”, lo que arrojó una cantidad de humedad= 22 ppm. Valor aceptable para realizar la caracterización completa del alquilbenceno, sin afectar los resultados y sin dañar la columna cromatográfica por la expansión del agua dentro de la misma.

4.10 Caracterización del Alquibenceno Lineal.

Se procedió a realizar los análisis frecuentes para control de calidad de los alquibencenos lineales bajo los métodos estandarizados internacionalmente y se obtuvieron los siguientes resultados:

Tabla 13. Resultados de Caracterización del Alquibenceno C-14

Análisis	Método	Unidad	Resultado
Lab Produc. <14	NVE 120	% Área	3.122
Lab Produc. 14	NVE 120	% Área	96.870
Lab Produc. >14	NVE 120	% Área	0.000
Lab Produc. % Benceno	NVE 120	% Área	0.000
Lab Produc. Peso molecular	NVE 120	-	286.16
Densidad @ 15 °C	ASTM D 4052	g/ml	0.8608
Gravedad específica @ 15 °C	ASTM D 4052	-	0.8616
Humedad Karl Fischer	ASTM E 1064	ppm	22
Viscosidad cinemática @ 40 °C	ASTM D 445	cSt	6.466
Punto de Inflamación	ASTM D 92	°C	177.0
Punto de Anilina	ASTM D 445	°C	48

De acuerdo a los resultados del LAB C-14, se observó el porcentaje de pureza del mismo, el cual corresponde al porcentaje de C-14 en la cromatografía de gases, el porcentaje de menores de C-14 se debe a subproductos formados durante la reacción, la ausencia de benceno y el bajo porcentaje de humedad indica la eficiencia de la destilación. Es de vital importancia eliminar la mayor cantidad de humedad en hidrocarburos usados como materia prima en la sulfonación, puesto que el trióxido de azufre reacciona con el agua y forma ácido sulfúrico libre.

El punto de anilina da la aromaticidad del LAB a medida que el punto de anilina es menor el hidrocarburo es más aromático, para un patrón de heptano el punto de anilina debería ser 69.2 ± 0.2 °C, y en series homólogas de alquilbencenos a menor la longitud de la cola del alquilbenceno el punto de anilina es menor.

También se reportó el punto de inflamación, el cual es una medición de la tendencia de la muestra de prueba a formar una mezcla inflamable con el aire bajo condiciones de laboratorio controladas, es la temperatura más baja del líquido en la que la aplicación de una llama de prueba causa que los vapores de la muestra se enciendan. Es utilizado en las regulaciones de seguridad y transporte para definir los materiales inflamables y combustibles. Se determinó el punto de inflamación del alquilbenceno C-14 de acuerdo al método ASTM D-92.

4.11 Sulfonación del Alquilbenceno.

Una vez sintetizado, purificado y caracterizado el LAB C-14, se procedió a su sulfonación, bajo las siguientes condiciones de reacción:

Tabla 14. Condiciones para la Reacción de Sulfonación

Caudal LAB	0.2 GPH
Caudal SO₃	40 L/h
Temp. Reacción	37 °C
Temp. SO₃	30.2 °C
Presión	80 PSI

La formación del ácido sulfónico está dada por dos reacciones, una rápida y una lenta. En una primera reacción el LAB reacciona con el SO₃ rápidamente para formar ácido piro-sulfónico. Posteriormente, la corriente de ácido piro-sulfónico y el exceso de LAB se pone a madurar donde reacciona lentamente para formar el ácido sulfónico.

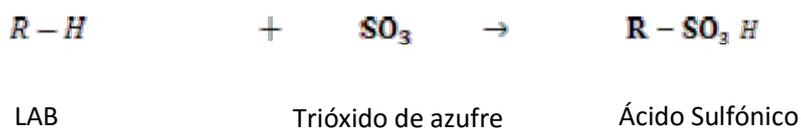


Figura 37. Reacción General de Sulfonación

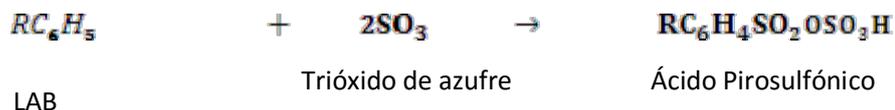


Figura 38. Reacción Rápida de Sulfonación

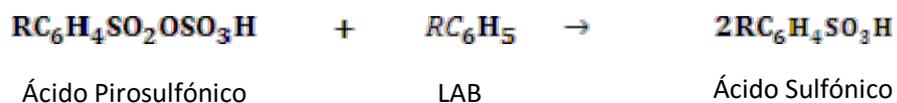


Figura 39. Reacción Lenta de Sulfonación

La relación molar SO₃/LAB debe ser= 1.03, sin embargo, debido a la baja temperatura que se dispone en el caudal de SO₃, se inyectó un exceso, ya que por efectos cinéticos la temperatura del SO₃ debería ser 70°C aproximadamente, y el caudal de agua de enfriamiento suficiente para eliminar el calor de reacción, pero sin disminuir la temperatura. La sobresulfonación se pudo constatar por un aumento de la coloración y la viscosidad en el producto final. Después de la estabilización de las condiciones de reacción se comenzó a recolectar el ácido fenilsulfónico lineal, luego de recolectado se agregó 1% de agua y se agitó a 70°C por 1 hora, este proceso se realizó para madurar el ácido y completar la reacción.

4.12 Caracterización del Ácido Fenilsulfónico Lineal

Tabla 15. Resultados de Caracterización Ácido Fenilsulfónico

Propiedad	Resultado
Materia Activa (NVE560)	88.38 %
Aceite Libre (NVE 515)	1.44 %
Humedad (NVE 510)	2.67 %
% H ₂ SO ₄ (NVE 500)	7.51%
Valor Ácido (NVE 500)	221.75 mgKOH/g

La materia activa, indica la cantidad de materia sulfonada presente en el ácido, así como su pureza, es una medida del rendimiento de la reacción. El porcentaje es cercano a 100% a pesar de que a nivel de planta piloto la eficiencia del proceso no es tan controlada, esto se esperaba debido al exceso de trióxido de azufre.

El porcentaje de aceite libre corresponde al alquilbenceno que dejó de reaccionar o lo que es la materia insulfonable no activa y es cuantificada a través de la norma VENOCO NVE 515. Se observó un bajo % de LAB sin reaccionar. Esta propiedad va relacionada al % de materia activa.

El porcentaje de H_2SO_4 fue bastante alto debido al alto porcentaje de humedad en el sistema durante la reacción y es a causa de la humedad del aire de proceso que se formó este ácido. El valor ácido resultó elevado debido al alto porcentaje de ácido sulfúrico libre en el producto. El procedimiento seguido para obtener estas propiedades es bajo la norma NVE 500.

4.13 Neutralización del Ácido Sulfónico.

El proceso de neutralización es vital y determinante para lograr la molécula de surfactante final como tal, las sales pueden ser de sodio, potasio, trietanolamina, amonio; todo depende de la base que sea usada para neutralizar el ácido sulfónico, en este caso se usó el hidróxido de sodio para dicha neutralización.

Tabla 16. Resultado de % Materia Activa de la Sal de Sodio del LABSA C14

% Materia Activa	94.04
-------------------------	--------------

De acuerdo al resultado del análisis (NVE560) se logró comprobar el alto grado de pureza del tetraetradecil benceno sulfonato de sodio, el cual es el surfactante terminado.

4.14 Caracterización del Surfactante

Se realizó un barrido de formulación referencial con heptano, esto para encontrar el parámetro σ del surfactante, ya que los demás parámetros de la diferencia lipofílica-hidrofílica están tabulados. Para esto se tomaron tubos graduados y se realizaron sistemas surfactantes/agua/heptano. Las características de los sistemas son las siguientes:

Tabla 17. Composición de los Sistemas Trifásicos

Variable	Valor
Relación agua aceite W/O	1:1
Concentración de surfactante (%) P/V	1
Concentración de alcohol (%) V/V	2

Generalmente, la elección de un sistema trifásico busca que la ubicación del punto representativo del sistema se encuentre situado en

medio de la zona polifásica del diagrama de Winsor, esto es, con un porcentaje de surfactante de 0,5% a 5% y volúmenes iguales de agua y aceite es decir relación agua/aceite 1:1. Se partió de una solución madre al 5% en concentración de surfactante C-14

Los co-surfactantes como los alcoholes son anfífilos poco eficaces. Sin embargo, una parte de las moléculas de alcohol se van a insertar entre las moléculas de surfactantes constituyentes de la película interfacial mientras que el resto se reparte entre las fases acuosa y oleosa según su afinidad relativa. En los barridos formulados no se usaron alcoholes de cadena corta (etanol, propanol, isopropanol) porque son más bien hidrofílicos e incrementan ligeramente la afinidad del surfactante por la fase acuosa, mientras que los alcoholes de cadena más larga (pentanol, hexanol) se localizan primordialmente en el aceite. Lo que se busca es el equilibrio y la estabilidad en los sistemas, por eso se usó un alcohol intermedio, sec-butanol, el cual posee afinidades casi igual por el aceite que por el agua, ellos, por tanto, no modifican notablemente el HLD pero flexibilizan la película interfacial y aceleran la obtención del estado de equilibrio.

Por lo antes mencionado se usó el 2-butanol como co-surfactante, para no afectar la afinidad del surfactante. La variable de formulación es la salinidad, por lo que se partió de una solución de NaCl al 20% p/v. Los sistemas estudiados se formularon de la siguiente manera:

Tabla 18. Barrido de Formulación Referencial con Heptano.

% Salinidad	Vol. Sol. Surfactante al 5% p/v (mL)	Vol de agua Bidestilada.	Vol. Sol. NaCl al 20% p/v(mL)	Vol. Heptano Analítico (mL)	Vol 2-Butanol (mL)
1	2	2.75	0.25	5	0.2
2		2.50	0.50		
3		2.25	0.75		
4		2.00	1.00		
5		1.75	1.25		
6		1.50	1.50		
7		1.25	1.75		
8		1.00	2.00		
9		0.75	2.25		
10		0.50	2.50		



Figura 40. Barrido referencial con Heptano

Se determinó que el porcentaje de salinidad que corresponde al sistema óptimo es 3% para este barrido debido a que contiene el mismo volumen de aceite que de fase acuosa, esto quiere decir que en estas condiciones el surfactante posee la misma afinidad por el agua que por el aceite y por ende la tensión interfacial es la menor para este tipo de sistemas.

El cálculo de volumen de solución de NaCl a agregar a cada tubo (ver apéndice 5).

Ahora tomando ese 3% de NaCl como salinidad óptima y basándose en la teoría de la desviación hidrofílica-lipofílica se obtiene el valor del parámetro característico (σ) del surfactante (ver apéndice 6) el cual es:

$$\sigma = -0.0786$$

Según Salager, J. (2001), mientras más bajo es el parámetro σ más hidrofílico es el surfactante, y mientras más larga es la cadena hidrocarbonada más lipofílico es, por lo que se comprobó el equilibrio

hidrofílico-lipofílico en el surfactante C-14 al tener un valor de σ cercano a cero, ya que para un surfactante homólogo C-9 el valor de $\sigma = -1.6$ y para un surfactante C-12 el $\sigma = -0.6$. Con esto se puede comprobar que a medida que aumenta la longitud de la cadena hidrocarbonada aumenta el valor de σ y por lo tanto el surfactante es menos hidrofílico.

Cabe destacar la determinación de la CMC la cual representa la región donde cualquier molécula complementaria de surfactante se encuentra encima de su límite de saturación en fase acuosa y su solubilización ocurre en agregados del tipo coloidal llamados micelas, para la sal de sodio de LABSA C14 se obtuvieron los siguientes resultados (para ver datos ver Apéndice 7):

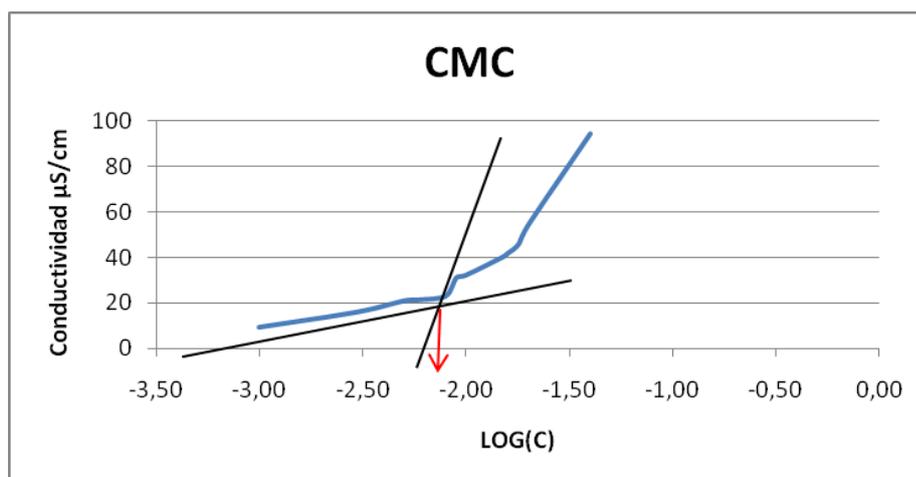


Figura 41. Conductividad Vs. Concentración de Surfactante

El punto de inflexión se observó a una concentración de 0.008% p/v (-2.1), punto que corresponde a la concentración micelar crítica donde la conductividad eléctrica depende de la carga del soluto y comienzan a formarse estructuras organizadas.

4.15 Determinación de la Formulación Óptima del Crudo Problema Mediante Barridos de Formulación Unidimensional.

Debido a que nuestra fase oléica no es un alcano puro si no una compleja mezcla de hidrocarburos se usa el término de EACN por sus siglas en inglés “Equivalent Alkane Carbon Number”, número de carbono de alcano equivalente en vez de ACN “Alkane Carbon Number” número de carbono alcano. Por definición, el EACN del crudo sería igual al ACN del alcano lineal que produce la formulación óptima dentro de las mismas condiciones experimentales que el crudo. Por lo tanto, se realizó un barrido unidimensional de salinidad con la muestra del crudo y el surfactante C-14 como se muestra a continuación.

Tabla 19. Barrido de Formulación con Crudo.

% Salinidad	Vol. Sol. Surfactante al 5% p/v (mL)	Vol de agua Bidestilada.	Vol. Sol. NaCl al 20% p/v (mL)	Vol. Crudo (mL)	Vol 2-Butanol (mL)
1	6	8,5	0,5	15	0.6
2		8	1		
3		7,5	1,5		
4		7	2		
6		6	3		
8		5	4		
10		4	5		
12		3	6		

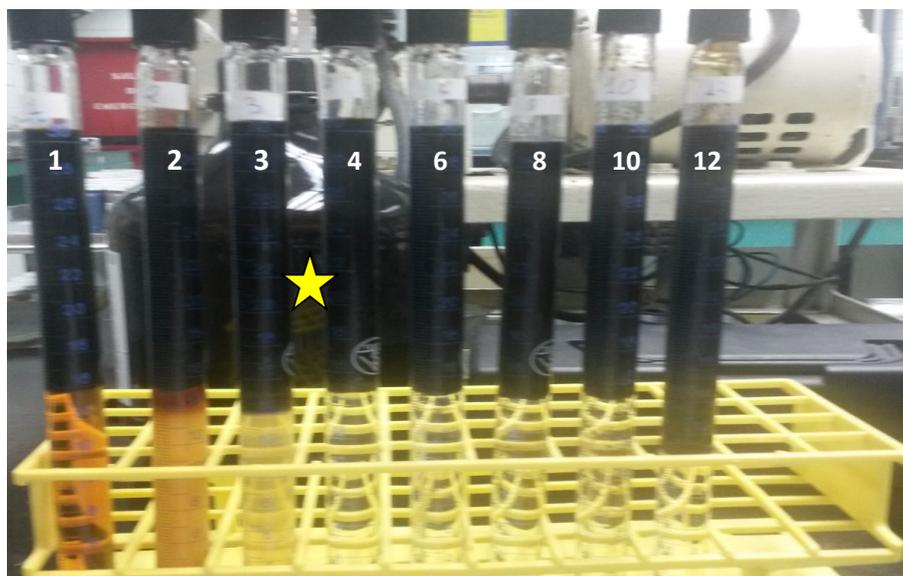


Figura 42. Barrido con crudo

Se determinó que el porcentaje de salinidad que corresponde al sistema óptimo se encontraba entre 3 y 4 % debido a que contiene el mismo volumen de aceite que de fase acuosa y se observa volumen de trifásico en los tubos correspondientes a ese rango. Por lo que se realizó un barrido más fino para aumentar la precisión del valor óptimo real.

Tabla 20. Barrido Fino de Formulación con Crudo.

% Salinidad	Vol. Sol. Surfactante al 5% (mL)	-Vol de agua Bidestilada. (mL)	Vol. Sol. NaCl al 20% (mL)	Vol. Crudo (mL)	Vol 2-Butanol (mL)
3,4	6	7,3	1,7	15	0.6
3,6		7,2	1,8		
3,8		7,1	1,9		
4,2		6,9	2,1		
4,4		6,8	2,2		
4,6		6,7	2,3		
4,8		6,6	2,4		



Figura 43. Barrido fino con Crudo

La figura 43 muestra los sistemas correspondientes al barrido fino, el cual según los volúmenes de crudo y fase acuosa se observa que el tubo correspondiente a la formulación óptima es de salinidad entre 3,4-3,6%. Claro está, para efectos de formulación es ese el valor ideal para establecer en el sistema la menor tensión interfacial, pero esto se pudo cuantificar de manera exacta a través de un ensayo de tensión interfacial. El porcentaje de salinidad ideal es sin tomar en cuenta la concentración de sales de 88 lb/1000 bbl intrínseco en el crudo que representa un aproximado de 0.025% de sales.

4.16. Determinación de la Tensión Interfacial en los Sistemas surfactante/agua/crudo

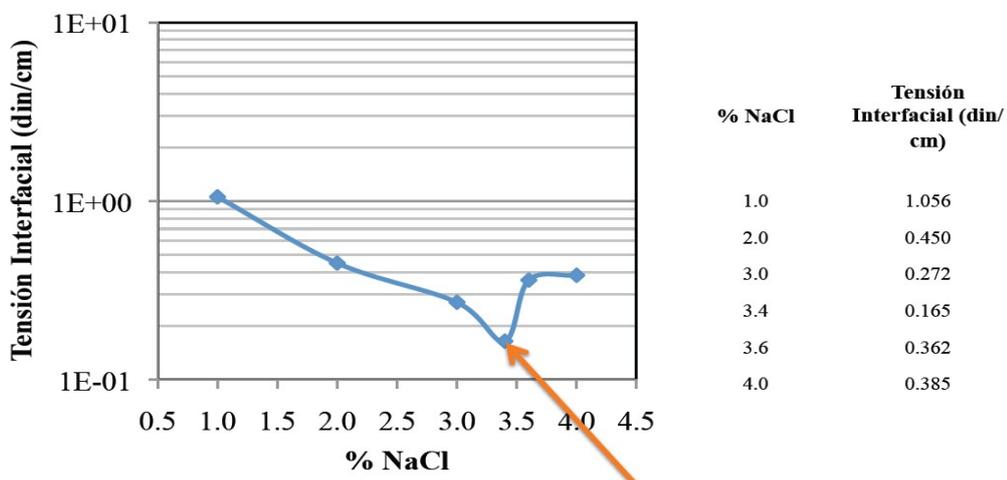


Figura 44. Tensión Interfacial vs. Salinidad

En la figura 44, se puede observar el comportamiento de la tensión interfacial ante la variación del porcentaje de salinidad en los sistemas de surfactante/agua/crudo, el menor valor de tensión interfacial es de 0.165 dinas/cm que corresponde a una salinidad de 3.4 % lo que representa el sistema óptimo.

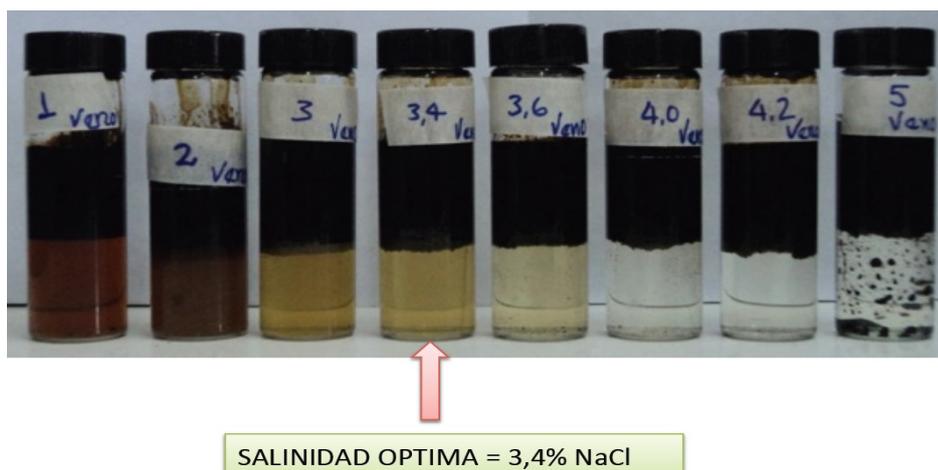


Figura 45. Sistemas para Medición de Tensión

4.17 Cálculo del EACN del Crudo Problema.

Éste se obtuvo de manera experimental con los datos obtenidos del parámetro del surfactante y del barrido de formulación con crudo (ver apéndice 8).

Tabla 21. EACN del Crudo

Compuesto	Valor EACN
Crudo Problema	7.8

Se puede observar que el valor del EACN del crudo es bastante similar al ACN del aceite de referencia heptano, y por eso el porcentaje de salinidad óptima es muy similar. El EACN del crudo podría parecer que debe ser alto por ser de tipo pesado, pero el alto porcentaje de aromáticos hace que este valor disminuya considerablemente, ya que para el benceno el ACN es igual a cero, por ende, mientras más aromáticos contenga el crudo más cercano a cero será su valor de EACN.

4.18. Cálculo de la Variación del Número Capilar para el Sistema Óptimo.

Tabla 22. Variación del Número Capilar.

Variable	Valor
Número Capilar antes de la Inyección de surfactante	$N_{ca1} = 1.33 \times 10^{-7}$
Número Capilar después de la Inyección de surfactante	$N_{ca2} = 2.138 \times 10^{-5}$

CAPÍTULO IV: Discusión de Resultados

Para el cálculo del número capilar se tomó un valor típico de inyección de $1\text{ft/d} = 3.53\text{E-}6\text{ m/s}$. y un valor de viscosidad de 1 cP , claro está que en la práctica siempre se usa una solución de polímero después de la inyección del surfactante, pero para efectos de esta investigación solo se tomó la viscosidad del agua pura.

Se puede observar que la variación del número capilar fue de 2 órdenes de magnitud.

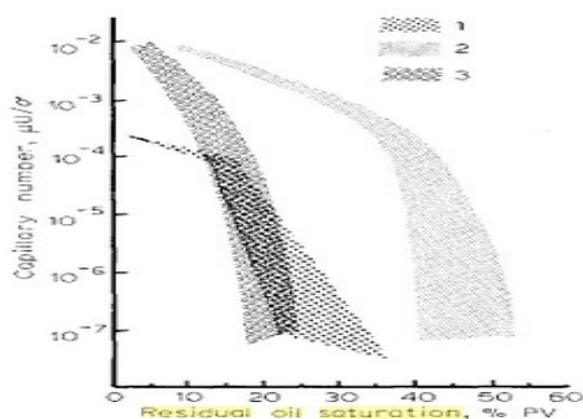


Figura 46. Número Capilar Vs. Saturación

En la figura 46 se puede observar el número capilar versus la saturación residual de petróleo. Data de 1: Bardon y Longeron (1980); Foster (1973); y Lefebvre du Prey (1978)

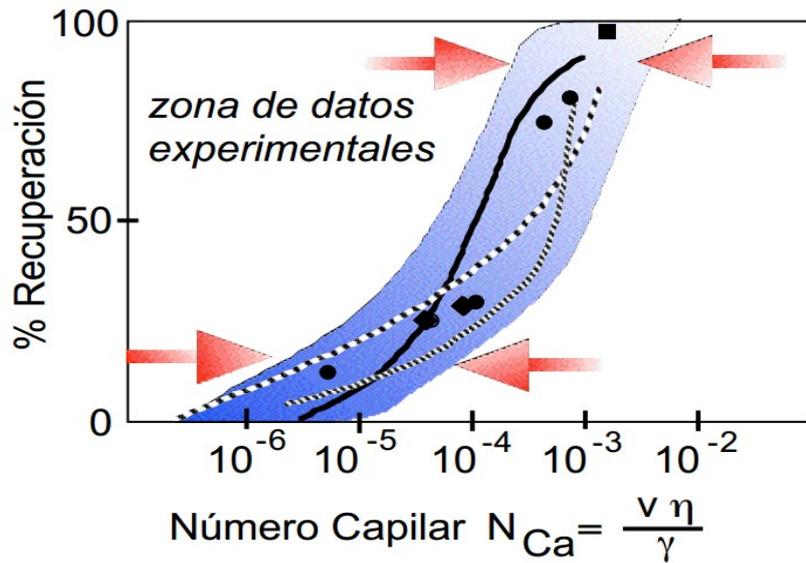


Figura 47. Recuperación Vs. Número Capilar

Según Salager, J. (2005), “el porcentaje de recuperación de crudo en un medio poroso a Sor es esencialmente nulo cuando el número capilar es inferior a 10^{-6} y esencialmente 100% cuando el número capilar es superior a 10^{-3} ”. La figura 47 muestra la relación que existe entre el porcentaje de recuperación del petróleo y el número capilar.

4.19. Determinación de la Variación de la Tensión Interfacial Agua Crudo Posterior a la Neutralización con NaOH.

Tabla 23. Variación de la Tensión Interfacial Posterior a la Neutralización

Variable	Valor
Tensión Interfacial antes de la neutralización	$22.35 \frac{dinas}{cm}$
Tensión Interfacial después de la neutralización	$21.7 \frac{dinas}{cm}$

La poca variación en la tensión interfacial una vez neutralizado el crudo con hidróxido de sodio, indica que la acidez total del crudo se debe a presencia de ácidos inorgánicos bien sea sulfuro de hidrógeno o ácido sulfúrico, y que la acidez no se debe a alto porcentaje de ácidos orgánicos como los son los ácidos nafténicos (ver apéndice 9). Para el cálculo de cantidad de hidróxido de sodio necesaria para neutralizar el crudo (ver apéndice 10)

4.20. Determinación de la Saturación de Agua Inicial Swi y POES

Ya conocido el volumen poroso y el volumen muerto se inyectó crudo a través del medio poroso. Se recolectaron los fluidos para cuantificar el agua desplazada y poder calcular la saturación inicial de agua y el petróleo original en sitio. (Ver apéndice 14)

CAPÍTULO IV: Discusión de Resultados

Swi= 28.94%

POES= 22.78 cc

4.21. Determinación del Factor de Recobro de Crudo por Inyección de Surfactante.

Se inyectó 1 cc/ h del paquete de formulación óptima en estático el cual consiste de: surfactante, cloruro de sodio y el co-surfactante a la misma concentración ideal que arrojó el barrido de formulación. Esta prueba se realizó a 50 °C. Los resultados fueron los siguientes:

Tabla 24. Datos de Prueba de Desplazamiento con Surfactante.

Fracción Vp	Fr %	Masa oil acumulada	Vol oil acumulado	Masa Oil	Vol oil	Frasco	Fr acumulada	Fracción VP acumulado
0,055	0,50	0,1067	0,1136	0,1067	0,1136	1	0,50	0,055
0,108	12,50	2,7814	2,9618	2,6747	2,8482	2	13,00	0,163
0,597	18,87	6,8185	7,2607	4,0371	4,2989	14	31,87	0,760
0,124	1,03	7,039	7,4955	0,2205	0,2348	3	32,90	0,884
0,654	2,92	7,8185	8,1610	0,625	0,6655	15	35,83	1,538
0,195	0,21	7,8626	8,2079	0,0441	0,0470	4	36,03	1,733
0,567	0,67	8,8185	8,3605	0,1433	0,1526	16	36,70	2,300
0,199	0,16	8,8537	8,3980	0,0352	0,0375	17	36,87	2,499
2,121	5,61	10,0537	9,6758	1,2	1,2778	beaker	42,48	4,619

Graficando el factor de recobro acumulado vs. El volumen poroso inyectado tenemos:

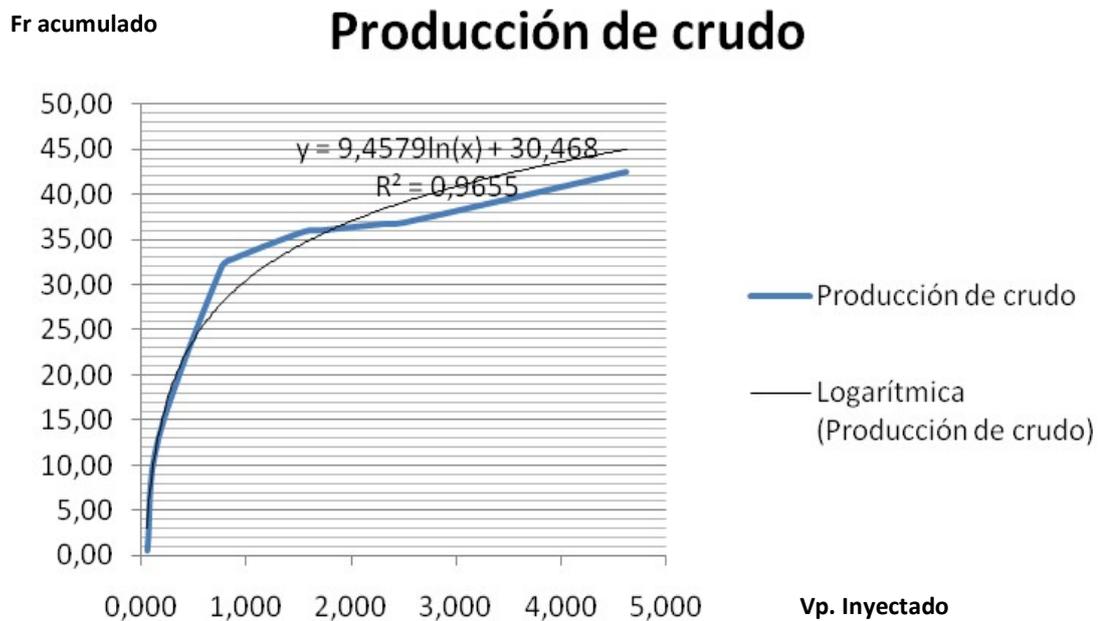


Figura 48. Factor de Recobro Acumulado Vs. Volumen Poroso Inyectado

Se puede observar en la figura 48. Que el factor de recobro acumulado total fue de 42.48% con un volumen poroso inyectado acumulado de 4.619 Vp. Sin embargo, al momento de haber inyectado 1 volumen poroso ya se había recuperado un 35%.

4.22. Determinación del Factor de Recobro de Crudo por Inyección de Surfactante previa saturación del núcleo con agua de formación sintética.

Se inyectó 1 cc/ h del paquete de formulación óptima en estático el cual consiste de: surfactante, cloruro de sodio y el co-surfactante a la misma concentración ideal que arrojó el barrido de formulación. Esta prueba se realizó a 50 °C. La variación de esta prueba es que se inyectó previamente agua de formación sintética descrita en la Tabla 6. Los resultados fueron los siguientes:

Tabla 25. Datos de Prueba de Desplazamiento con Surfactante previa Saturación del Núcleo con Agua de Formación.

Fracción Vp	Fr %	Masa oil acumulada	Vol oil acumulado	Masa Oil	Vol oil	Frasco	Fr acumulada	Fracción VP acumulado
0,965	18,41	4,0609	4,1931	4,0609	4,19316	1	18,41	0,965
0,616	4,08	5,0531	5,1219	0,9922	0,9288	G	22,48	1,582
0,748	1,63	5,5918	5,4939	0,5387	0,3720	H	24,12	2,330
0,200	0,38	5,6866	5,5813	0,0948	0,0874	I	24,50	2,530

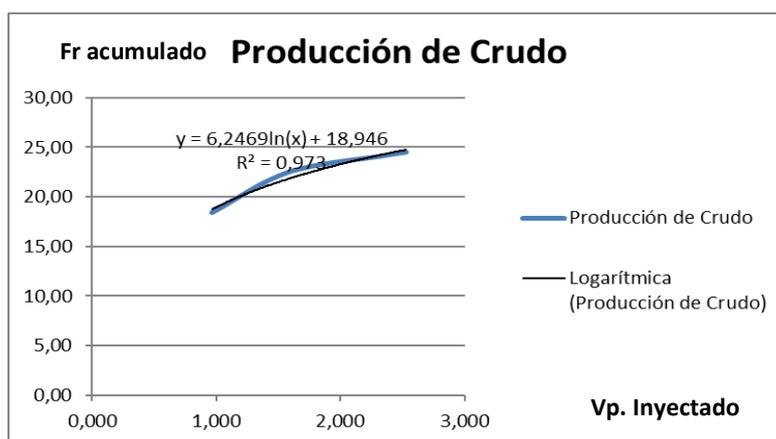


Figura 49. Factor de Recobro Acumulado Vs. Volumen Poroso Inyectado Previa Saturación con Agua de Formación

Se puede observar en la figura 49. Que el factor de recobro acumulado total fue de 24,5% con un volumen poroso inyectado acumulado de 2.530 Vp. Esto debido a la desviación de la concentración de sal de las condiciones óptimas.

4.23. Determinación del Factor de Recobro de Crudo por Inyección de agua pura.

Se inyectó 1 cc/ h de agua pura con la finalidad de comparar un mecanismo de recuperación a través de inyección de agua versus inyección de surfactante. Esta prueba se realizó a 50 °C. Se tomó un solo punto, es decir el total de petróleo producido hasta que el corte de agua era 100% y se obtuvo un factor de recobro acumulado de petróleo de 15,5%

CAPITULO V

CONCLUSIONES

- El crudo caracterizado es ácido, salado, pesado y según el análisis SARA de composición aromática predominante, rico en asfaltenos y con un bajo contenido de ácidos orgánicos precursores de surfactantes naturales.
- Las condiciones de reacción para sintetizar el alquilbenceno C-14 fueron ideales para obtener un alto rendimiento y alto porcentaje de conversión de olefinas en alquilbencenos.
- La baja concentración micelar crítica 0.008% p/v indicó el buen desempeño del surfactante en un sistema trifásico, además del alto rendimiento másico al momento de ejecutar un proyecto de inyección de surfactante en un yacimiento, debido a que a menor CMC menor concentración de surfactante necesaria en la solución a inyectar.
- La disminución de la tensión interfacial a 0.165 dinas/cm demostró que para un porcentaje de salinidad de 3,4% el surfactante funciona en óptimas condiciones para ese sistema y en las pruebas de desplazamiento se obtuvo un factor de recobro de 42,48%. Por ende, comparando este resultado con el de desplazamiento con agua pura se obtuvo una notable diferencia.
- Posterior a la neutralización según los resultados de número de acidez total, la disminución de la tensión interfacial entre el agua y el crudo no fue significativa como para considerar una inyección de álcalis junto con el surfactante.

RECOMENDACIONES

- Realizar barridos de formulación con mezclas de surfactante de la misma serie homóloga, pero con diferentes longitudes de cola lipofílica para estudiar el sinergismo de la mezcla.
- Aumentar la temperatura del SO_3 para mejorar la eficiencia de la reacción de sulfonación.
- Neutralizar el ácido sulfónico con distintos álcalis como: hidróxido de potasio, trietanolamina, entre otros, con la finalidad de obtener distintas sales y así evaluar el comportamiento de los surfactantes en un medio poroso con un sistema trifásico.
- Estudiar el efecto cromatográfico durante la prueba de desplazamiento y así conocer interacción roca surfactante.
- Establecer los parámetros de control, variables de calidad y procesos, para asegurar la reproducibilidad de la síntesis, caracterización y evaluación del surfactante.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Arias, F. (2006) *“El proyecto de investigación”*. Caracas. Editorial Episteme.

Norma ASTM D 3230: 2013. *“Standard Test Method for Salts in Crude Oil (Electrometric Method)”*. American Society for Testing and Materials

Norma ASTM D 4052 – 11. *“Standard Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter”*. American Society for Testing and Materials

Norma ASTM D-445. *“Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity)”*. American Society for Testing and Materials.

Norma ASTM D 664-11a. *“Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration”*. American Society for Testing and Materials. American Society for Testing and Materials.

Norma ASTM D 92 - 12b. *“Standard Test Method for Flash and Fire Points by Cleveland Open Cup Tester”*. American Society for Testing and Materials.

Norma ASTM E-1064. *“Standard Test Method for Water in Organic Liquids by Coulometric Karl Fischer Titration”*. American Society for Testing and Materials.

Ballestrini A., M. (2006) *“Como se elabora el proyecto de investigación”* (7^a.e). Caracas, Venezuela. Consultores Asociados.

Bardon, C., Longeron, D.G., Oct. (1980). *“Influence of very low interfacial tension on relative permeability”*. SPEJ 20 (3), 391–401

Coronado, K. (2010). *“Síntesis y caracterización de surfactantes aniónicos del tipo alquilbencenos sulfónicos, a partir de olefinas con intervalos de átomos de carbono entre C₁₂-C₁₈.”* Trabajo Especial de Grado. Universidad de Carabobo, facultad Experimental de Ciencias y Tecnología, Bárbula, Venezuela.

Foster, W. Feb (1973). *“A low tension in the waterflooding process”*. SPEJ 25 (2)

Hurtado, J. (2008). *“Metodología de la investigación, una comprensión holística”*. Caracas. Ediciones quiron-sypal.

Lefebvre du Prey (1973). *“Gravity and Capillarity Effects on Imbibition in Porous Media”* SPEJ 18 (3)

Norma COVENIN 1090. *“Determinación de punto de Anilina”*.

Norma FONDONORMA 1180:2011. *“Determinación de la tensión interfacial del aceite frente al agua. Método del anillo”*.

Norma FONDONORMA 883: 2007. *“Determinación de la gravedad API. Método del hidrómetro”*.

Norma VENOCO. NVE 120. *“Método de ensayo para determinar la composición en el alquilbenceno lineal por cromatografía de gases”*.

Norma VENOCO NVE-500:13. *“Análisis. del ácido sulfónico por titulación potenciométrica”*

Referencias Bibliográficas

Norma VENOCO NVE-510. “Método para determinar agua (método Karl Fischer)”

Norma VENOCO NVE-560. “Determinación de materia activa en ácido alquilbenceno sulfónico por titulación manual”.

Norma VENOCO NVE-565. “Material no sulfonable en ácido alquilbenceno sulfónico por determinación gravimétrica”

Paris, F (2001). “Inyección de agua y gas en yacimientos petrolíferos”. Maracaibo-Venezuela, 2001. Ediciones Astro Data S.A. Segunda Edición.

Salager, J.L (1977). “Physico-chemical properties of surfactant-water-oil mixtures: phase behavior, microemulsion formation and interfacial tension”. Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Doctor of philosophy. University of Austin, Texas. The United States,

Salager, J. (2001).”*Techniques de l'Ingénieur*” Vol. Génie des Procédés, artículo J2 157,1-20

Salager, J,L (2005) “*Recuperación mejorada de petróleo*”; Cuaderno FIRP S357-C; Laboratorio de Formulación, Interfases, Reología y Procesos. Universidad de los Andes, Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Mérida.

Sanchez, M (2010).” *Caracterización y estudio del comportamiento de fase de surfactantes aniónicos p-octil y p -decil benceno sulfonato de sodio*”. Trabajo Especial de Grado. Universidad de Carabobo, facultad Experimental de Ciencias y Tecnología, Bárbula, Venezuela.

Referencias Bibliográficas

Simandoux, P (1990). "*Improved Recovery, a strategic Option or not?* " Presentado en" the Offshore North Seas Conference", Stanvanger, Norway. August 1990.

Troncoso, E. (2009)."*Procesamiento de crudos de elevada acidez nafténica en Refinería Luján de Cuyo*". YPF

Venuto, PB (1989). "*Enhanced Oil Recovery Update*". Petroleum Enginner International.

APÉNDICES

Apéndice 1: Cálculo de la gravedad API del crudo problema a partir de la gravedad específica

$$G.E@15,6^{\circ}C = 0.9496$$

Ec.5

$$^{\circ}API = \frac{141.5}{G.E @ 15,6^{\circ}C} - 131.5$$

$$^{\circ}API = \frac{141.5}{0.9496} - 131.5$$

$$^{\circ}API = 17.5$$

Apéndice 2: Cálculo de la viscosidad cinemática de la muestra de Crudo.

$$\text{Constante del viscosímetro} = 1.046 \frac{\text{mm}^2}{\text{s}} / \text{s}$$

$$\text{Tiempo de flujo} = 226.46 \text{ s}$$

$$v = C \cdot t$$

$$v = 1.046 \frac{\text{mm}^2}{\text{s}} / \text{s} \cdot 226.46 \text{ s}$$

$$v = 237 \text{ cSt @ } 50^{\circ}C$$

Apéndice 3: Cálculo de la tensión interfacial crudo-agua y el factor de corrección.

$$\text{Tensión Interfacial, } \frac{\text{dinas}}{\text{cm}} = P \times F$$

Donde:

P= Lectura de la escala cuando se rompe la película, dinas/cm

F= Factor de conversión de la lectura de la escala

F se calcula de la siguiente manera:

$$F = 0.7250 + \sqrt{\frac{1.452 \cdot P}{C^2 \cdot (D - d)} + 0.04534} - 1 \cdot \frac{679}{R/r} \quad \text{Ec.7}$$

Donde:

P= Lectura de la escala, dinas/cm

C= Circunferencia del anillo, mm

D= Densidad del agua @ 25°C, g/cm³

d= Densidad de la muestra @ 25°C, g/cm³

R= Radio del anillo, mm

r= Radio del alambre del anillo, mm

$$F = 0.7250 + \sqrt{\frac{1.452 \times 26.5 \frac{\text{dinas}}{\text{cm}}}{(5992 \text{ mm})^2 \cdot (0.9973 \frac{\text{g}}{\text{mL}} - 0.9483)} + 0.04534} - 1 \cdot \frac{679}{53.6 \text{ mm}}$$

$$F = 0.843476$$

$$\text{Tensión Interfacial, } \frac{\text{dinas}}{\text{cm}} = 26.5 \times 0.843476 = 22.35 \frac{\text{dinas}}{\text{cm}}$$

Apéndice 4: Cálculo de la cantidad necesaria de Hidróxido de sodio necesaria para neutralizar el ácido sulfónico.

$$221,75 \frac{\text{mg KOH}}{\text{g muestra}} \times \frac{1 \text{ g muestra}}{1000 \text{ mg}} \times \frac{39,997 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{56,1056 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,158 \frac{\text{mg NaOH}}{\text{g muestra}}$$

Apéndice 5: Cálculo de la cantidad de solución de NaCl para cada tubo en los sistemas de surfactante C-14/Agua/Heptano

$$\text{Vol. Sol. NaCl} = \frac{\text{Vol. fase acuosa} \times \% \text{ salinidad}}{\% \text{ concentración de la sol NaCl}} \quad \text{Ec.8}$$

Apéndice 6: Cálculo del parámetro σ para el barrido de formulación de los sistemas de surfactante C-14/Agua/Heptano

$$\text{HLD} = \sigma + \text{Ln}(S) - K \cdot \text{ACN} + t\Delta T + \alpha A$$

Donde:

ACN: Número de átomos de carbono de la molécula de n-alcano

S: Salinidad del agua en porcentaje másico de NaCl dentro de la fase acuosa

ΔT : Diferencia de temperatura respecto a la temperatura de referencia (25°C)

A: Porcentaje ponderado de alcohol eventualmente añadido

σ , K: Parámetros característicos del surfactante

α : Constante característica del alcohol y del tipo de surfactante

$$\sigma = K.ACN - Ln(S) - \alpha.A$$

$$\sigma = 0.16 \times 7 - Ln(3) - 0.05 \times 2$$

$$\sigma = -0.0786$$

Apéndice 7: Valores de conductividad para la determinación de la CMC.

Concentración (p/v)	Log(Concentración)	Conductividad
0.001	-3,00	9,43
0.003	-2,52	16,17
0.005	-2,30	21,02
0.006	-2,22	21,52
0.008	-2,10	23,20
0.009	-2,05	31,20
0.01	-2,00	32,30
0.015	-1,82	40,20
0.016	-1,80	42,00
0.018	-1,74	46,00
0.02	-1,70	54,30
0.04	-1,40	94,50

Apéndice 8: Cálculo de EACN para Crudo Problema

$$HLD = \sigma + \ln(S) - K \cdot EACN + f(a) + a_T \cdot \Delta T$$

$$EACN = \frac{\sigma + \ln(S) + f(a) + a_T \cdot \Delta T}{K}$$

$$EACN = \frac{-0.0786 + \ln(3.4) + 2 * 0.05 + 0}{0.16}$$

$$EACN = 7.8$$

Apéndice 9: Cálculo de la variación del número capilar

$$Nca = \frac{v\eta}{\gamma}$$

Donde:

v= Velocidad de flujo de la fase desplazante.

η= Viscosidad de la fase acuosa

γ1= Tensión interfacial fase acuosa contra crudo antes de la inyección.

γ2= Tensión interfacial fase acuosa contra crudo después de la inyección de surfactante.

Nca1= Número capilar antes de la inyección de surfactante

Nca2= Número capilar después de la inyección de surfactante

$$Nca1 = \frac{v\eta}{\gamma1}$$

$$Nca1 = \frac{1 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s} \times 3.5278 \times 10^{-6} \frac{\text{m}}{\text{s}}}{2.65 \times 10^{-2} \frac{\text{N}}{\text{m}}}$$

$$Nca1 = 1.33 \times 10^{-7}$$

$$Nca2 = \frac{v\eta}{\gamma^2}$$

$$Nca2 = \frac{1 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s} \times 3.5278 \times 10^{-6} \frac{\text{m}}{\text{s}}}{1.65 \times 10^{-4} \frac{\text{N}}{\text{m}}}$$

$$Nca2 = 2.138 \times 10^{-5}$$

Apéndice 10: Cálculo de la cantidad necesaria de Hidróxido de sodio necesaria para neutralizar el ácido crudo.

$$2.819 \frac{\text{mg KOH}}{\text{g muestra}} \times \frac{1 \text{ g muestra}}{1000 \text{ mg}} \times \frac{39,997 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{56,1056 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0.002 \frac{\text{mg NaOH}}{\text{g muestra}}$$

Apéndice 11: Cálculo del volumen muerto de la celda para la prueba de desplazamiento.

- Tope fijo + unión+ tapas= 833,2 g
- Tope fijo + unión+ tapas (Con agua) = 836.3 g
- Volumen Aditamentos= 3.1 cm³
- Tope móvil + unión+ tapa= 301,1 g
- Tope móvil + unión+ tapa (Con agua) = 301,9 g
- Volumen Aditamentos = 0.8 cm³
- Longitud tubing= 19.2 cm
- Peso del tubing vacío= 20.42 g

- Peso del tubing con agua= 20.964 g
- Volumen Aditamentos = 0.544 cm³

Apéndice 12: Cálculo de la porosidad efectiva del núcleo de arena.

- Serpentín + válvula = 753.3 g
- Serpentín + válvula + agua = 812.1 g

Con la ayuda de la Ley de Boyle

$$P1.V1 = P2.V2$$

Ec.9

$$V2 = \frac{P1.V1}{P2}$$

$$V2 = 91.466 \text{ cm}^3$$

Donde:

- P1= Presión inicial= 950 psig
- P2= Presión final= 621 psig
- V1=Volumen inicial= 58.8 cm³
- V2=Volumen final

El volumen poroso final se obtendría restando el volumen final y el volumen inicial el cual corresponde al volumen del serpentín.

$$V_p = V_2 - V_1 = 91.47 \text{ cm}^3 - 58.8 \text{ cm}^3 = 32.67 \text{ cm}^3$$

Otra manera de comprobar la porosidad efectiva es llenando el núcleo con agua a 500 psi y por diferencia de peso se obtiene el volumen de agua ocupado en los intersticios conectados del núcleo.

- Peso de la celda vacía= 9459 g
- Peso de la celda llena con agua @ 500 psig = 9495.5 g
- Peso del agua= Volumen de agua= 36.5g= 36.5 cm³

Entonces el volumen poroso efectivo es:

$$V_p = V_{H_2O} - V_m = 36.5 \text{ cm}^3 - 3.1 \text{ cm}^3 - 0.8 \text{ cm}^3 - 0.544 \text{ cm}^3 = 32.056 \text{ cm}^3$$

Por lo tanto, la porosidad efectiva del núcleo sería:

$$\phi = \frac{V_p}{V_t} \quad \text{Ec.10}$$

$$\phi = \frac{32.056 \text{ cm}^3}{98.919 \text{ cm}^3} * 100 = 32.41\%$$

Donde:

V_p= Volumen poroso

V_t= Volumen total

Apéndice 13: Cálculo de la permeabilidad absoluta

Q cc/min	T%	P.bomba	ΔP
0,5	0,32	533,00	0,0875

$$K = \frac{\mu \cdot L \cdot Q}{A \cdot \Delta P}$$

$$K = \frac{0,5 \text{ cP} \times 9,2 \text{ cm} \times 0,5 \frac{\text{cc}}{\text{min}} \times 14,7 \times 1000}{10,75 \text{ cm}^2 \times 0,0875 \text{ psi} \times 60} = 599.07 \text{ mD}$$

Donde:

μ = Viscosidad del agua a 50°C

L= Longitud del núcleo

Q= Caudal de inyección de agua

A= Área transversal del núcleo

ΔP= Diferencial de presión entre las dos caras del núcleo

Apéndice 14: Cálculo del POES y de la Saturación de agua inicial Swi

$$\text{POES} = \text{H}_2\text{O recolectada} - \text{Volumen de aditamentos}$$

Volumen de aditamentos= Vm tope movil + Vm
Tubing

$$V_m = (0,8 + (15 \text{ cm} * 0,02833 \text{ cc/cm})) = \mathbf{1,225 \text{ cc}}$$

H₂O recolectada= 24 cc

Entonces:

$$\text{POES} = 24\text{cc} - 1.225\text{cc} = \mathbf{22.78 \text{ cc}}$$

Saturación de agua inicial Swi:

$$S_{wi} = \left(\frac{VP - POES}{VP} \right) * 100$$

Donde:

VP= Volumen poroso

POES= Petróleo original en sitio

$$S_{wi} = \left(\frac{(32.056 \text{ cc} - 22.78)}{32.056 \text{ cc}} \right) * 100$$

$$S_{wi} = \mathbf{28.94\%}$$

ESQUEMA PLANTA SULFONACIÓN

